

УДК 669.054.8:669.28

Г.А. Колобов <sup>(1)</sup>, профессор, к.т.н.

А.С. Медведев <sup>(2)</sup>, профессор, д.т.н.

Л.П. Колмакова <sup>(3)</sup>, доцент, к.т.н.

А.В. Карпенко <sup>(1)</sup>, ассистент

## НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МОЛИБДЕНА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

<sup>(1)</sup> Запорожская государственная инженерная академия,

<sup>(2)</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Российская Федерация,

<sup>(3)</sup> Институт цветных металлов и материаловедения Сибирского федерального университета, г. Красноярск, Российская Федерация

Виконано огляд нових технологій витягання молибдену, а також нікелю, кобальту, ванадію, вісмуту та цезію, з відпрацьованих каталізаторів. Вказано оптимальні параметри операцій, вживаних під час переробки відпрацьованих каталізаторів: окислювального випалення, сублімації триоксиду молибдену, вилуговування, хімічного осадження, сорбції, іонного обміну й екстракції. Наведено кількісні показники витягання молибдену та інших цінних компонентів під час використання різних технологій переробки відпрацьованих каталізаторів.

Ключові слова: відпрацьовані каталізатори, молибден, нікель, кобальт, ванадій, вісмут, цезій, піро- та гідрометалургійні технології переробки, витягання

Выполнен обзор новых технологий извлечения молибдена, а также никеля, кобальта, ванадия, висмута и цезия из отработанных катализаторов. Указаны оптимальные параметры операций, применяемых при переработке отработанных катализаторов: окислительного обжига, возгонки триоксида молибдена, выщелачивания, химического осаждения, сорбции, ионного обмена и экстракции. Приведены количественные показатели извлечения молибдена и других ценных компонентов при использовании различных технологий переработки отработанных катализаторов.

Ключевые слова: отработанные катализаторы, молибден, никель, кобальт, ванадий, висмут, цезий, пиро- и гидрометаллургические технологии переработки, извлечение

It is executed the review of new technologies for extraction of molybdenum, and also nickel, cobalt, vanadium, bismuth and cesium from exhaust catalysts. There are indicated the optimal parameters of operations, used at processing of exhaust catalysts: oxidizing burning, sublimation of molybdenum trioxide, lixiviating, chemical deposition, per sorption, ionic exchange and extraction. There are brought quantitative indexes over of extraction of molybdenum and other important components at the use of different technologies of processing for exhaust catalysts.

Keywords: exhaust catalysts, molybdenum, nickel, cobalt, vanadium, bismuth, cesium, pyro- and hydrometallurgical technologies of processing, extraction

*Введение.* Одним из важных источников вторичного сырья редких металлов являются отработанные катализаторы. В состав катализаторов, используемых в нефтехимической промышленности для гидроочистки, гидрообессеривания (гидродесульфуризации) и гидрокрекинга нефти, обычно входят редкие (*Mo, V, W*) и тяжелые цветные металлы (*Ni, Co*) в виде оксидов (и/или сульфидов), основой (носителем)

обычно служит  $Al_2O_3$ , реже –  $SiO_2$ . Основными молибденсодержащими катализаторами являются катализаторы марок АКМ ( $\approx 4\%$   $CoO$  и  $12\%$   $MoO_3$ ), АНМ ( $3...4\%$   $NiO$ ,  $12...14\%$   $MoO_3$ ), ГКД-202 ( $Ni-Mo$ ), ГК-35 ( $Ni-Mo$ ). Молибденсодержащие катализаторы обычно эксплуатируются  $5...7$  лет, после чего из-за падения активности их направляют в отвал. Отработанные катализаторы, кроме соединений редких и цветных металлов, содержат различные примеси: коксовые отложения, смолистые остатки, серу-, азот- и фосфорсодержащие соединения и др., которые являются токсичными отходами, запрещенными к захоронению.

Содержание молибдена в отработанных катализаторах марок АКМ-1, АКМ-2 и АКМ-3 (катализаторы Алюмо-Кобальт-Молибденовые) составляет  $7,12$ ;  $11,2$  и  $13,3\%$  масс., содержание кобальта –  $2,36$ ;  $1,57$  и  $0,86\%$  масс. соответственно. Большинство получивших распространение в мировой практике пиро- и гидрометаллургических способов переработки отработанных катализаторов рассмотрено в работах [1-3].

В настоящей статье представлены новые технологии извлечения молибдена из отработанных катализаторов, начиная от простых по составу (с преимущественным содержанием  $MoO_3$ ), затем катализаторы систем  $Mo-Co$ ,  $Mo-Ni$  и  $Mo-Ni-Co$  и далее более сложные по химическому составу катализаторы, содержащие, кроме молибдена, такие металлы, как ванадий, цезий и висмут.

*Основная часть аналитического исследования.* Апробированная технология извлечения молибдена из отработанных катализаторов, химический состав которых представлен, в основном, двумя компонентами:  $Al_2O_3$  (носитель) –  $60,4\%$  и  $MoO_3$  –  $21,0\%$ , остальное –  $Fe_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ ,  $NiO$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ , описана в работе [4]. Вскрытие отработанных катализаторов осуществляют окислительным обжигом с содой в следующем режиме: температура –  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , расход соды –  $12\%$ , продолжительность –  $30$  мин. Из огарка молибден выщелачивают водой при температуре  $80\text{ }^\circ\text{C}$  (плотность пульпы  $10\%$ , продолжительность  $2$  ч). Извлечение молибдена в раствор в данных условиях составляет более  $92\%$ . Далее раствор нейтрализуют соляной кислотой до  $pH = 2$  и осаждают парамолибдат аммония (ПМА) при  $pH = 11$  добавками  $NH_4OH$ . Выделенный ПМА прокаливают при температуре  $450\text{ }^\circ\text{C}$  до  $MoO_3$  чистотой  $92,4\%$ . Также отработан альтернативный процесс получения чистого ПМА с использованием сорбции активированным углем. Качество товарного  $MoO_3$  в этом случае составляет  $99,9\%$ .

Для извлечения молибдена из смолистого органического остатка отработанных катализаторов предложены два метода: осаждение в виде осадков с высшими аминами или в виде  $MoS_3$  [5]. Извлечение молибдена из солянокислых растворов составляет  $83...90\%$  и  $96...99\%$  соответственно. Для сернокислых сред пригоден только метод осаждения  $MoS_3$  со степенью извлечения  $97...99\%$ . Для повышения извлечения молибдена предложена повторная промывка смолистого органического остатка слабыми растворами соляной или серной кислот.

Сравнение процессов выщелачивания молибдена из «свежего» и отработанного катализатора гидроочистки (гидрирования) с содержанием  $MoO_3$   $11,2...11,4\%$  показало [6], что после растворения обоих образцов катализатора в  $25\%$  -ной аммиачной воде при температуре  $45...60\text{ }^\circ\text{C}$  в раствор за  $20...40$  мин переходит  $\approx 50\%$   $MoO_3$  (отработанный катализатор перед выщелачиванием прокаливали при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  для удаления кокса и перевода  $MoS_2$  в  $MoO_3$ ). С повышением температуры процесса до  $85...90\text{ }^\circ\text{C}$  количество извлеченного молибдена в обоих случаях увеличивается до  $\approx 60\%$ .

При гидрометаллургических вариантах переработки отработанных катализаторов молибден может быть извлечен экстракцией с использованием смеси органического растворителя с водой при температуре 50 °С в течение 30 мин. При этом молибден переходит в водный раствор, а органическую фазу направляют на сжигание, что усложняет процесс переработки отработанных катализаторов и приводит к загрязнению окружающей среды. При использовании раствора  $HCl$  вместе с молибденом в раствор переходит значительное количество ванадия и никеля. Реальное извлечение молибдена в раствор по этой технологии не превышает 85 % [7]. В работах МИСиС [8,9] исследовали содовое и аммиачное выщелачивание отработанных катализаторов марок АКМ-1, АКМ-2, АКМ-3. Были определены оптимальные параметры процессов, обеспечивающие максимальное извлечение молибдена в раствор, и установлена зависимость между степенью извлечения молибдена и содержанием данного металла в катализаторах. При гидрометаллургической переработке отработанных катализаторов марки АКМ-1 извлечение молибдена в раствор при использовании в качестве реагента соды составляет 92,7 % (для марки АКМ-2 – 87,2 %), в то время как при аммиачном способе – менее 63,7 %. Для марки АКМ-3 и аммиачная и содовая технологии являются малоэффективными.

При пирометаллургической переработке отработанных катализаторов методом возгонки  $MoO_3$  процесс осуществляют при давлении 10,5 МПа и температуре 400 °С в течение 6 ч, при этом извлечение молибдена в возгоны не превышает 70 % [7]. В работе [8] было установлено, что на извлечение молибдена в возгоны оказывает влияние взаимодействие  $MoO_3$  с компонентами катализатора с образованием малолетучего молибдата кальция, а в работах [9] и [10] изучена зависимость извлечения молибдена от температуры, длительности процесса и высоты слоя засыпки катализатора на поддон. Для отработанного катализатора марки АКМ состава, %: 47  $Al$ ; 5,1  $Mo$ ; 1,8  $Co$ ; 0,3  $Fe$ ;  $Ni$ , 2  $As$ , < 0,005  $W$ , – максимальное извлечение молибдена составляет 80,2 % при температуре 1200 °С, продолжительности 3 ч и высоте слоя 2 см.

Переработку молибден-кобальтовых отработанных катализаторов марки  $HDS$  (аналогичных по составу катализаторам типа АКМ) осуществляли в два этапа: солянокислотное выщелачивание и последующая жидкостная экстракция [11]. Оптимальный режим выщелачивания: 3 М  $HCl$ , 90 °С, крупность частиц отработанного катализатора – 0,25 мм, Т:Ж = 5 %, продолжительность – 1 ч. В этих условиях в раствор переходит 97 % молибдена и 94 % кобальта. При жидкостной экстракции молибден извлекают ТБФ и реэкстрагируют соляной кислотой. Затем извлекают кобальт экстрагентом  $Alamine$  308 за три противоточных цикла и реэкстрагируют подкисленной дистиллированной водой. Для извлечения и регенерации  $HCl$  используют ТЕНА. Степень извлечения молибдена и кобальта составляет 99 %,  $HCl$  – 90 % чистотой 99 %.

В работах [12,13]  $CoMo/Al_2O_3$  отработанные катализаторы, содержащие 11 % молибдена и 2,7...2,9 % кобальта, перерабатывали по нескольким вариантам. В работе [12] отработанные катализаторы после обжига при температуре 700 °С в течение 20 мин выщелачивали раствором  $NaOH$  в количестве двукратном по отношению к стехиометрическому для образования  $Na_2MoO_4$ . При температуре 60 °С за 4 ч в раствор переходит более 90 % молибдена. В работе [13] экспериментировали с необожженным и неизмельченным отработанными катализаторами. При одностадийном выщелачивании (рН = 1,3, стехиометрический фактор – 2,4, отношение Т:Ж = 7,5, концентрация  $H_2O_2$  – 3,75 моль/л, температура не более 60 °С) возможно извлечение 90 % молибдена и 83 % кобальта при растворении не более 8 % алюминия.

На основе полученных экспериментальных данных в работах Красноярской академии цветных металлов и золота [14,15] предложена технологическая схема извлечения молибдена и никеля из отработанных катализаторов. В соответствии с разработанной технологией отработанные катализаторы, содержащие от 4 до 10 % молибдена и никеля, подвергали выщелачиванию аммиачно-карбонатными растворами при температуре 60...80 °С в течение 1 ч при Т:Ж = 3,5. Растворы от выщелачивания и промывки твердого остатка объединяли и отправляли на дистилляцию и упаривание в присутствии сорбента для извлечения никеля. После упаривания и отгонки аммиака полученную пульпу фильтровали, раствор охлаждали и кристаллизовали из него ПМА. Разработанная технология является безотходной, эффективной, экономически выгодной, предусматривает регенерацию реагентов и может быть положена в основу технико-экономического обоснования строительства опытно-промышленного цеха по переработке 1000 т/год отработанных катализаторов.

В работах Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН и МИСиС [16-18] предложена технологическая схема промышленной переработки отработанных катализаторов гидроочистки (состав, %: 6...12 *Mo*; 35...40 *Al*; 2,5...3,0 *Ni*) с получением в качестве конечных продуктов ПМА коагулянтов на основе алюминия, применяемых при очистке сточных вод, шламов, которые можно добавлять в шихту для производства силикатного кирпича, и промпродуктов, содержащих никель и представляющих интерес для черной металлургии. Предложенная технология основана на выщелачивании измельченного материала раствором карбоната натрия (40...50 г/л) при Т:Ж = 1:10, температуре 100...140 °С и перемешивании. Молибден переходит в раствор в виде  $Na_2MoO_4$ , откуда его извлекают в составе ПМА с использованием сорбции на анионообменных смолах. Алюмооксидный остаток после выщелачивания спекают с  $Na_2CO_3$  при температуре 1200 °С, молярном отношении  $Na_2O:Al_2O_3$  в шихте 0,8 в течение 1,5 ч. Полученный спек выщелачивают содовощелочным раствором при температуре 100 °С, алюминатный раствор подвергают карбонизации, а полученный  $Al(OH)_3$  может служить сырьем как для получения алюминия, так и для синтеза коагулянтов.

По способу, описанному в патенте Российской Федерации [19], молибден-никелевые отработанные катализаторы вводят в расплав чугуна, покрытый жидким шлаком, затем добавляют известь в таком количестве, чтобы получить шлак с соотношением  $CaO:Al_2O_3 = 0,7...1,3$ . Расплав перемешивают подачей газа, чтобы избежать образования корки, и ведут плавку с получением жидкого ферросплава. Полученный сплав состоит из 10 % молибдена и небольшого количества серы и фосфора при выходе молибдена и никеля ~ 95 %.

В работах [20,21] исследовали процесс выщелачивания отработанных катализаторов  $NiMo/Al_2O_3$  и  $CoMo/Al_2O_3-SiO_2$ . Извлечение молибдена, никеля и кобальта порядка 90 % достигали при обработке материала кислотами  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ , смесями  $HCl+H_2SO_4$  и  $HCl+HNO_3$  за короткий промежуток времени, в то время как использование щелочей не обеспечивает высокого извлечения металлов. При наличии в основе катализатора силикатов необходимо вводить в кислоту фтор-ион. Присутствие серы и фосфора в исходном материале не оказывает влияние на извлечение ценных компонентов, за исключением случая, когда для выщелачивания используют чистую азотную кислоту. При этом в кеке остается молибден в виде фосфомолибдата [20].

Растворение образцов вышеназванных отработанных катализаторов в присутствии фторидных солей было незначительным, а в чистой плавиковой кислоте прохо-

дит за 14...16 ч. Добавление сильной неорганической кислоты уменьшает время полного растворения до 30 мин (никель-молибденовые катализаторы) или до 4 ч (кобальт-молибденовые катализаторы) при температуре 50...60 °С и перемешивании со скоростью 400 об<sup>-1</sup>. Плавиковая кислота была наилучшим реагентом для растворения диоксида кремния и фосфатсодержащих веществ [21].

Селективное выщелачивание молибдена из отработанных катализаторов гидродесульфуризации в работе [22] изучали на двух образцах никель-молибденовых и кобальт-молибденовых катализаторов, обожженных при температуре 500 °С, в трех режимах: обычным методом, при облучении ультразвуком и микроволновом излучении. Выщелачивание выполняли в *NaOH* концентрации 10 г/л, при температуре 80 °С и отношении Т:Ж = 50 г/л. Извлечение молибдена при наложении микроволнового излучения для никель-молибденового катализатора составляет 89 %, для кобальт-молибденового катализатора – 91 % (по сравнению с обычным выщелачиванием, где извлечение было 77 и 84 % соответственно).

Для переработки отработанных молибденсодержащих катализаторов в институте «Гипроникель» (Российская Федерация) был исследован процесс окислительного обжига и определены его оптимальные условия: среда – воздух или смесь воздуха с азотом, температура до 1050 °С в горизонтальной и до 1450 °С в вертикальной печи [23]. В зависимости от температуры и продолжительности обжига могут быть получены низкоуглеродистые и малосернистые огарки при минимальных потерях молибдена с возгонами. Данные огарки могут быть использованы для получения металлических сплавов на основе системы *Co(Ni)-Mo*. При максимальной температуре обжига большая часть молибдена переходит в возгоны в виде  $MoO_3$ . Так, при обжиге в течение 3 ч в токе воздуха удаление молибдена в возгоны составляет 84 % для отработанного катализатора АКМ при температуре 1050 °С и ~ 70 % для отработанных катализаторов ГКД-202 и ГК-35 при температуре 1200 °С. Сублимированный  $MoO_3$  может быть товарной продукцией, а огарки могут быть переработаны с целью извлечения кобальта и никеля.

При переработке отработанных молибденовых катализаторов сложного состава ставится задача извлечения из них всех ценных составляющих. Так, при переработке катализатора, содержащего ванадий, цезий и молибден, эти металлы последовательно извлекаются в щелочных растворах при различных значениях pH [24]. Высокая степень извлечения цезия и молибдена достигается при выщелачивании катализатора раствором щелочи с дальнейшим сорбционным разделением данных металлов.

Технология отдельного извлечения висмута и молибдена из отработанных катализаторов и сведения о возможности эффективного использования такого катализатора в составе комплексного модификатора для железоуглеродистых сплавов представлены в работе [25].

Те же авторы в работе [26] показали, что выщелачивание отработанного катализатора, содержащего, кроме молибдена, кобальт или никель, щелочью, содой и аммиаком обеспечивает полное извлечение молибдена, а в сочетании с выщелачиванием остатка щелочью позволяет получить еще и кобальтовый (никелевый) концентрат.

В обзорах по извлечению молибдена и ванадия из отработанных катализаторов гидродесульфуризации [27,28] обсуждены технологические схемы пиро- (обжиг, спекание) и гидрометаллургической (выщелачивание, химическое осаждение и т.д.) переработки четырех типов молибденовых катализаторов на основе систем *Mo-Fe*, *Mo-Ni*, *Mo-Co* и *Mo-V*, содержащих 1...20 % молибдена и до 10 % ванадия. Рассмотрены

также вопросы осаждения ванадия и молибдена из аммиачных сред, их извлечения методами жидкостной экстракции и ионообменной сорбции, а также поведения сопутствующих металлов (*Fe, Al, Co, Ni*) при гидрометаллургической переработке катализаторов.

В процессе десульфуризации тяжелой нефти на алюмо-молибден-кобальт-никелевый катализатор осаждаются ванадий и никель, присутствующие в нефти. Для извлечения из отработанных катализаторов молибдена и ванадия обычно применяются следующие операции: обжиг с добавкой соды, водное выщелачивание и осаждение из раствора ванадия в виде  $NH_4VO_3$  и молибдена в виде  $H_2MoO_4$  с общим извлечением молибдена и ванадия порядка 92 %.

При прямом выщелачивании отработанных катализаторов раствором соды имеет место очень низкое извлечение молибдена и ванадия. Добавка в раствор окислителя резко повышает извлечение молибдена и ванадия, но практически не влияет на извлечение других металлов. Так, при содержании в пульпе 20 г/л твердой фазы, концентрации раствора 160 г/л  $Na_2CO_3$  и 6 %  $H_2O_2$  извлечение за 60 мин составляет, %: 97,9 *Mo* и 85,0 *V*, 0,6 *Ni*, 4,9 *Co* и 1,9 *Al* [29].

Для извлечения никеля, ванадия и молибдена из отработанных катализаторов очистки нефти разработан двухстадийный процесс выщелачивания: био- и кислотного [30]. При оптимальном режиме биовыщелачивания (концентрация ионов  $Fe^{2+}$  – 2 г/л, рН = 2, плотность пульпы – 10 %, температура – 35 °С, размер частиц катализатора – 106 + 45 мкм) извлечение составляет, %: 97 никеля, 92 ванадия, 53 молибдена. Доизвлечение компонентов проводили аммиачным выщелачиванием при концентрации  $(NH_4)_2CO_3$ , равной 30 г/л. Общее извлечение за две стадии выщелачивания составляет: для никеля и ванадия по 97 %, молибдена – 99 %.

Для селективной сорбции молибдена из кислых растворов выщелачивания отработанных катализаторов может быть использован активированный уголь [31]. При этом возможно отделение молибдена от других металлов, содержащихся в растворах, как, например никеля, кобальта и ванадия.

*Заключение.* Отработанные катализаторы можно рассматривать как вторичную сырьевую базу молибдена. Исследованные пиро- и гидрометаллургические операции (окислительный обжиг, возгонка, выщелачивание, химическое осаждение, сорбция, в том числе ионообменная, экстракция) являются основанием для предложения технологических схем переработки отработанных катализаторов, позволяющих извлекать из них, кроме молибдена, соединения таких металлов, как никель, кобальт, ванадий, висмут, цезий, и попутно получать коагулянты и шихтовочные материалы на основе алюминия.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Никитина, Л. С.* Переработка отходов тугоплавких металлов (вольфрама, молибдена, рения) [Текст] / Л. С. Никитина. – М. : Цветметинформация, 1977. – 53 с. – Библиогр. : с. 49-52.
2. *Колобов, Г. А.* Извлечение редких металлов из отработанных катализаторов [Текст] / Г. А. Колобов, В. И. Иващенко // Технологии и оборудование для утилизации трудноперерабатываемых отходов : научн. труды ДонИЦМ. – Донецк : ДонИЦМ, 1995. – С. 116-128.
3. *Колобов, Г. А.* Metallurgy редких металлов. Часть 2. Вторичный молибден [Текст] : учебн. пособие / Г. А. Колобов. – Запорожье : ЗГИА, 2005. – 27 с. – Библиогр. : 26 с.
4. *Kar, B. B.* Spent catalyst: secondary source for molybdenum recovery [Text] / B. B. Kar,

- P. Data, V.N. Misra // Hydrometallurgy. – 2004. – Vol. 72, No 1-2. – P. 87-92.
5. Сравнение методов извлечения молибдена из отработанного катализатора [Текст] / А. В. Радусhev, М. З. Заридолнова, Х. Э. Харлампи и др. // Химия и технология экстракции : материалы XII Всерос. конф. по экстракции и V школы-семинара по экстракции «Нетрадиционные экстракционные системы», Москва, 2001, Т. 2. – М. : РХТУ, 2001. – С. 126-129.
  6. Маслова, О. С. Сравнение процессов выщелачивания молибдена из свежего и отработанного катализатора гидроочистки [Текст] / О. С. Маслова, Т. Н. Алексеева, О. Л. Овсиенко // Научно-технические химические технологии-2012 : тез. докладов Всерос. конф. – М.: 2012. – С. 337.
  7. Хомутова, А. С. Анализ способов переработки отработанных катализаторов, содержащих редкие металлы [Текст] / А. С. Хомутова, Н. М. Вострикова // Инновационные процессы в современном образовании России как важнейшая предпосылка социально-экономического развития общества и охраны окружающей среды : научн.-практ. конф., Ачинск, 26-27 апр. 2012. : сб. статей. – Красноярск, 2012. – С. 282-289.
  8. Гостеева, Н. В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами възгонки и выщелачивания [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук : [05.16.02] / Н.В. Гостеева ; [МИСиС]. – М., 2008. – 30 с.
  9. Медведев, А. С. Способы переработки отработанных катализаторов [Текст] / А. С. Медведев, Н. В. Малочкина, Ф. Ш. Балгаева // Цветные металлы. – 2007. – № 6. – С. 78-82.
  10. Медведев, А. С. Пирометаллургический способ извлечения молибдена из отработанных АКМ катализаторов нефтеочистки [Текст] / А. С. Медведев, Н. В. Малочкина, Ф. Ш. Балгаева // Химическая технология : межд. конф. ХТ'07, Москва, 17-23 июня 2007. : тез. докл. – Т. 4. – М. : ЛЕНАНД, 2007. – С. 261-263.
  11. Recovery of valuable metals and regeneration of acid from the leaching solution of spent HDS catalysts by solvent extraction [Text] / R. Banda, T.H. Nguyen, S.H. Sohn, M. Lee // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 133. – P. 161-167.
  12. Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent  $CoMo/Al_2O_3$  catalyst. 1. Improvement of soda leaching of an industrially roasted catalyst [Text] / V. Ruiz, E. Meux, S. Diliberto, M. Schneider // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50, No 9. – P. 5295-5306.
  13. Hydrometallurgical treatment for valuable metals recovery from spent  $CoMo/Al_2O_3$  catalyst. 2. Oxidative leaching of an unroasted catalyst using  $H_2O_2$  [Text] / V. Ruiz, E. Meux, M. Schneider, V. Georgeaud // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2011. – Vol. 50, No 9. – P. 5307-5315.
  14. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов [Текст] / А.Д. Михнев, Г.Л. Пашков, С.В. Дроздов и др. // Цветные металлы. – 2000. – № 11-12. – С. 90-93.
  15. Переработка дезактивированных молибденсодержащих катализаторов [Текст] / А. Д. Михнев, Л. П. Колмакова, Н. С. Перфильева, Т. Е. Грачева // Редкие металлы и порошковая металлургия : Всерос. науч.-практ. конф., 3-5 дек. 2001 : тез. докладов. – М. : МИСиС, 2001. – С. 25-26.
  16. Перехода, С. П. Комплексная переработка отработанных молибденсодержащих катализаторов гидроочистки на основе оксида алюминия [Текст] / С. П. Перехода, Ю. А. Лайнер, А. С. Медведев // Новые тенденции и проблемы экологии и рационального использования вторичных ресурсов. Основные направления развития и технического перевооружения предприятий вторичной металлургии : тез. докладов. – М. : МИСиС, 2005. – С. 39-40.
  17. Перехода, С. П. Переработка отработанных катализаторов гидроочистки с получением редкометаллических продуктов, глинозема, коагулянтов и компонентов строительных материалов [Текст] / С. П. Перехода, Ю. А. Лайнер, А. С. Медведев // Научные основы химии и технологии переработки комплексного сырья и синтеза на его основе функциональных материалов : Всерос. науч. конф., Апатиты, 8-11 апр. 2008. : материалы. – Ч. 2. – Апатиты : КНЦ РАН, 2008. – С. 202-204.

18. *Перехода, С. П.* Исследование научных основ и разработка технологии комплексной переработки отработанных катализаторов гидроочистки [Текст] / С. П. Перехода, Ю. А. Лайнер // Известия Вузов. Цветная металлургия. – 2010. – № 4. – С. 27-33.
19. Способ извлечения молибдена, никеля, кобальта или их смеси из отработанных или регенерированных катализаторов [Текст] : пат. 2462522 Рос. Федерация: МПК С 22 В 7/00 (2006.01), С 22 С 33/04 (2006.01) / *Поль Вурт С. А.*, Рот Жан-Люк, Пезановски Лудивине ; № 2009139907/02 ; заявл. 25.03.08 ; опубл. 27.09.12.
20. *Afonso, J. C.* Recuperacao de metais de catalisadores usados de hidrotreatamento (*NiMo* e *CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*): abertura com agentes inorganicos [Text] / J. C. Afonso, R. M. A. Correa // Bol. tech. PETROBRAS. – 1998. – Vol. 41, No 1-2. – P. 75-85.
21. *De Lima, T. S.* Metals recovery from spent hydrotreatment catalysts in a fluoridebearing medium [Text] / T. S. De Lima, P. C. Campos, J. C. Afonso // Hydrometallurgy. – 2005. – Vol. 80, No 3. – P. 211-219.
22. *Pinto Isabel, S. S.* Selective leaching of molibdenum from spent hydrodesulphurisation catalysts using ultrasound and microwave methods [Text] / S. S. Pinto Isabel, M. V. M. Helena // Hydrometallurgy. – 2012. – Vol. 129-130. – P. 19-25.
23. Исследование процесса окислительного обжига отработанных молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов [Текст] / *А. К. Евграфова*, Л. А. Павлинова, Л. Ш. Цемехман и др. // Цветные металлы. – 1995. – № 5. – С. 41-44.
24. Исследование комплексной переработки отработанного молибденового катализатора, содержащего цезий и ванадий [Текст] / *А. С. Медведев*, Е. В. Богатырева, С. П. Перехода, Ю. А. Лайнер // Химические технологии. – 2003. – № 8. – С. 17-20.
25. Технология рециклинга в промышленный оборот висмута и молибдена из отработанного катализатора [Текст] / *О. С. Комаров*, В. И. Волосатиков, Д. О. Комаров и др. // Литье и металл. – 2013. – № 2. – С. 33-36.
26. Технология переработки молибденсодержащих отработанных катализаторов [Текст] / *О. С. Комаров*, В. И. Волосатиков, Д. О. Комаров и др. // Литье и металл. – 2013. – № 2. – С. 37-40.
27. *Zeng, Li.* A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part 1. Metallurgical processes [Text] / Li Zeng, C. C. Yong // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 98, No 1-2. – P. 1-9.
28. *Zeng, Li.* A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. Part 2. Separation and purification [Text] / Li Zeng, C. C. Yong // Hydrometallurgy. – 2009. – Vol. 98, No 1-2. – P. 10-20.
29. *Rokukawa, N.* Селективное извлечение молибдена и ванадия из отработанного катализатора [Text] / N. Rokukawa // J. Mining and Met. Inst. Jap. – 1983. – Vol. 99, No 1145. – P. 589-592.
30. A novel sequential process of bioleaching and chemical leaching for dissolving *Ni*, *V* and *Mo* from spent petroleum refinery catalyst [Text] / *D. Pradhan*, A. K. Patra, D-J. Kim etc. // Hydrometallurgy. – 2013. – Vol. 131-132. – P. 114-119.
31. Adsorption onto activated carbon for molybdenum recovery from leach liquors of exhausted hydrotreating catalysts [Text] / *F. Pagnanelli*, F. Ferella, I. De Michelis, F. Veglio // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 110, No 1-4. – P. 67-72.

Стаття надійшла до редакції 20.03.2014 р.  
Рецензент, проф. В.С. Ігнат'єв