

УДК 669.054.8:669.28

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

*Павлов А.В., д.т.н., профессор кафедры «Металлургия стали и ферросплавов» (pav-gnts@isis.ru)
Римошевский В.С., магистрант (v.rimoshevsky@gmail.com)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Выполнен обзор различных технологий переработки отработанных молибденосодержащих катализаторов нефтехимического производства. Для различных технологий переработки приведены количественные показатели степеней извлечения триоксида молибдена из отработанных катализаторов. Показано, что пирометаллургические и гидрометаллургические способы по отдельности не обеспечивают желаемой степени извлечения молибдена из отработанных катализаторов. Описаны преимущества и недостатки технологий прямого легирования стали отработанными катализаторами через шлаковую фазу. Предложена схема переработки катализаторов, прошедших гидрометаллургический передел, в твердошлаковые смеси для рафинирования стали. Рассмотрен оптимальный способ комплексной переработки катализаторов. Предложены безотходная схема переработки отработанных катализаторов, а также использование молибдата кальция взамен ферросплавов на этапе обработки стали на установке ковш-печь.

Ключевые слова: отработанные катализаторы, молибден, пирометаллургия катализаторов, гидрометаллургия катализаторов, прямое легирование, экстракция, переработка катализаторов.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-1-5-10

На сегодняшний день порядка 75 % всех реакций в нефтехимической промышленности являются каталитическими. Используемые в нефтеперерабатывающих процессах промышленные катализаторы представляют собой одно-, двух-, трех- и четырехкомпонентные системы на базе оксидов цветных металлов [1].

Существует несколько способов получения катализаторов на основе окисных систем, включающих смешивание компонентов, формовку и последующее упрочняющее спекание [2]. При приготовлении катализаторов нанесение активного компонента чаще всего осуществляется путем пропитки пористого носителя раствором активного компонента с последующими стадиями сушки, прокалики и в некоторых случаях восстановления или сульфидирования [3].

В процессе эксплуатации активность катализаторов снижается в результате изменения структурных характеристик, механического экранирования, отравления, коксования и других причин [4].

Срок службы катализаторов зависит от многих факторов и колеблется от полугода до трех лет [5]. Отработанные катализаторы являются потенциально опасными отходами и их захоронение в грунт запрещено, так как накопление в почве приводит к существенному ухудшению экологической обстановки [6].

Отработанные катализаторы могут быть использованы в металлургии и смежных областях при условии предварительной обработки, в частности очистки от таких примесей, как сера, кокс и остатки нефтяных фрак-

ций. После первичной обработки в обжиговых печах, обеспечивающих очистку от вредных примесей, катализаторы могут быть использованы для прямого легирования стали, а так же для дальнейшей переработки с целью получения лигатур.

Значительный интерес представляют алюмокобальт-молибденовые катализаторы типа АКМ, содержащие 8 – 18 % Мо и до 4 % Со в виде оксидов, а также алюмоникельмолибденовые катализаторы типа АНМ, ГК-35 и ГО-117. Данные марки катализаторов эксплуатируются на нефтеперерабатывающих предприятиях [7].

Катализаторы гидроочистки различных видов нефтяного сырья основаны на универсальной композиции $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [8].

Отработанные молибденосодержащие катализаторы содержат 5 – 20 % Мо, 1 – 5 % Со/Ни в виде оксидов, а так же 1 – 10 % S. Подобные катализаторы могут с успехом использоваться для легирования сталей через шлаковую фазу [9].

Так же существует ряд пиро- и гидрометаллургических технологий, позволяющих извлекать молибден, кобальт, никель из отработанных катализаторов, однако далеко не всегда одно- и двухступенчатые способы переработки обеспечивают достаточную степень извлечения полезных элементов, в связи с чем возникает необходимость разработки технологии переработки отработанных катализаторов, обеспечивающей максимальную степень извлечения полезных элементов, при этом являющейся экономически эффективной.

Применение катализаторов для прямого легирования стали. Технология прямого легирования.

Молибденсодержащие лигатуры на основе отработанных катализаторов успешно применяются на промышленных предприятиях в качестве аналога ферромолибдена. Лигатуры позволяют частично уйти от необходимости использования ферромолибдена для ряда марок сталей. Под молибденсодержащими лигатурами понимаются отработанные катализаторы, прошедшие предварительную обработку. По данным работы [10], в лабораторных условиях усвоение молибдена из катализаторов при прямом легировании может достигать 98 %, а в производственном процессе показатель усвоения молибдена варьируется от 80 до 95 %.

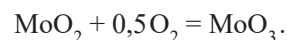
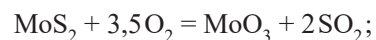
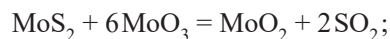
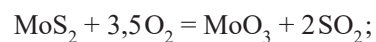
Добавка легирующего элемента происходит непосредственно в дуговой сталеплавильной печи (ДСП). В случае нехватки требуемого содержания молибдена в стали после легирования лигатурами, получение нужного содержания молибдена достигается путем добавления ферромолибдена.

Технология прямого легирования возможна благодаря тому, что молибден и ряд других легирующих элементов (W, Cu) обладают большим сродством к кислороду, чем железо, соответственно это приводит к беспрепятственному восстановлению оксидов данных металлов в печи, причем большинство реакций восстановления протекают экзотермически и не требуют дополнительной энергии для восстановления [11].

Основными проблемами при прямом легировании стали лигатурами на основе молибденсодержащих катализаторов являются высокое содержание серы в необоженных катализаторах и относительно низкое содержание молибдена, что приводит к необходимости использования ферромолибдена. Однако при использовании катализаторов для прямого легирования стали снижаются затраты на легирование, а так же решается проблема с захоронением отработанных катализаторов.

Регенерация отработанных катализаторов вне колонн. Зачастую регенерация катализаторов гидроочистки проводится в регенерационных колонах крекинга нефти с целью восстановления их каталитической активности и повторного использования для нужд нефтехимии. Однако подобная регенерация без применения дополнительных технологий обеспечивает восстановление каталитической активности только 30 % катализаторов, остальные 70 % не пригодны для использования в нефтехимии и подлежат утилизации [12].

Основными задачами регенерации катализаторов вне колонн гидрокрекинга являются удаление серы из катализаторов, перевод молибдена из соединений MoS_2 в MoO_3 и удаление остатков нефтепродуктов. Обжиг проводится в трубчатых вращающихся печах при температуре 500 – 700 °С. Химические реакции, проходящие во время обжига катализаторов в трубчатой печи [13]:



Пирометаллургическая переработка катализаторов. Температура кипения триоксида молибдена составляет 1155 °С [14], что делает возможным получение чистого технического триоксида молибдена путем возгонки.

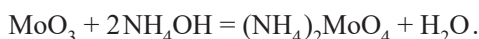
Скорость испарения триоксида молибдена зависит от количества примесей, содержащихся в катализаторах, наличие которых приводит к снижению давления паров триоксида молибдена и, как следствие, к снижению скорости его испарения [15]. Извлечение триоксида молибдена из катализаторов существенно ниже в случае высокого содержания кобальта в них. Это связано с тем, что при температурах возгонки образуются нелетучие молибдаты, в частности CoMoO_4 [16], однако существует возможность извлечения триоксида молибдена из молибдата кобальта при помощи гидрометаллургических процессов.

Триоксид молибдена, полученный пирометаллургическим способом, имеет небольшую насыпную массу. Для ее повышения до 0,8 – 1,2 г/см³ продукт растворяют в аммиачной воде и выделяют из раствора парамолибдат аммония. Преимуществом пирометаллургического способа переработки отработанных катализаторов гидроочистки является его относительно невысокая себестоимость производства MoO_3 [17].

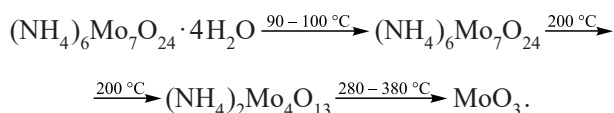
Гидрометаллургическая переработка катализаторов. Гидрометаллургический передел подразумевает под собой переработку катализаторов с целью получения триоксида молибдена путем выщелачивания аммиачной водой, содовым раствором и другими растворами, а также переработку обедненных катализаторов после извлечения триоксида молибдена. Конечным продуктом стадии гидрометаллургического передела могут являться парамолибдат аммония, триоксид молибдена или молибдат кальция.

Для большинства гидрометаллургических технологий предварительно катализаторы должны быть обожжены для повышения степени извлечения полезных элементов. Нахождение молибдена в форме сульфидов, диоксида и солей с никелем, кобальтом и алюминием затрудняет его выщелачивание [18].

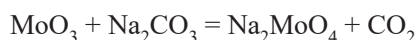
Для аммиачного выщелачивания характерна низкая степень извлечения молибдена в случае присутствия в катализаторах нерастворимых в аммиаке молибдатов, образовавшихся на предыдущих стадиях переработки. При обработке катализаторов раствором аммиака триоксид молибдена переходит в парамолибдат аммония [19]



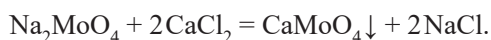
Впоследствии возможна дальнейшая прокалка парамолибдата при 400 °С для получения триоксида молибдена [20]



Содовое выщелачивание отличается более высокой степенью извлечения молибдена из-за возможности разложения некоторых молибдатов [21]. Однако для ряда марок катализаторов, в составе которых содержится много нерастворимых молибдатов, содовая и аммиачная технологии выщелачивания малоэффективны [22], но данные марки можно переработать по технологии спекания молибдена с содой и дальнейшего водного выщелачивания [23]



с последующим осаждением молибдена в виде молибдата кальция при помощи хлористого кальция



Полученный молибдат кальция может быть использован в качестве легирующего в черной металлургии.

Легирование молибдатом кальция предлагается проводить на этапе обработки стали на установке ковшепечь. При этом присутствующий в составе оксид кальция будет благотворно влиять на процесс наведения синтетического шлака и, соответственно, на процесс десульфурации.

По данным авторов работы [24] для повышения извлечения молибдена может быть использован раствор соды с добавлением окислителя. Так, при концентрации раствора 160 г/л Na_2CO_3 и 6 % H_2O_2 извлечение за 60 мин составляет, %: 97,9 Mo; 85,0 V; 0,6 Ni; 4,9 Co и 1,9 Al.

Авторами работ [25, 26] предлагается перерабатывать отработанные катализаторы, содержащие от 4 до 10 % молибдена и никеля, подвергая их 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 объединять и отправлять на дистилляцию и упаривание в присутствии сорбента для извлечения никеля. После упаривания и отгонки аммиака полученную пульпу предлагается фильтровать, раствор охлаждать и кристаллизовать из него парамолибдат аммония.

Переработка катализаторов в твердошлаковые смеси (ТШС) после извлечения молибдена. На сегодняшний день Al_2O_3 , содержащийся в катализато-

рах в большом количестве (до 85 % в обожженном катализаторе), при подаче катализаторов в завалку в ДСП теряется вместе с печным шлаком. В случае пирометаллургической или гидрометаллургической переработки катализаторов так же остается отход в виде практически чистого Al_2O_3 , тоже содержащего никель или кобальт (в зависимости от марки перерабатываемого катализатора). Представляется целесообразным использовать остатки предыдущих переделов переработки катализаторов в качестве компонентов ТШС для наведения рафинировочного шлака на установке ковшепечь или в качестве модификаторов. В этом случае вещество отработанных катализаторов будет полностью использоваться с получением существенного экономического эффекта.

Предлагаемый способ переработки. Представляется рациональной комплексная переработка катализаторов, состоящая из нескольких этапов и обеспечивающая наибольшее извлечение полезных элементов.

Первая стадия представляет собой окислительный обжиг при 600 °С, вторая стадия – пирометаллургическую переработку катализатора с извлечением большей части триоксида молибдена при 1250 °С. По предлагаемому способу обжиг катализаторов и возгонка проводятся в одном агрегате – электрической печи непрерывного действия с вращающимся подом. Нагрев осуществляется силитовыми стержнями, расположенными по периметру печи. Катализатор загружается на под печи. Первоначально происходит нагрев до 600 °С для проведения окислительного обжига. После снижения концентрации серы в катализаторах ниже 0,5 % температура в печи повышается до 1250 °С и начинается непосредственно процесс возгонки триоксида молибдена. Подаваемый в печь воздух уносит пары триоксида молибдена через ряд отверстий, расположенных на уровне пода, в общий коллектор, откуда через систему куллеров триоксид молибдена попадает на рукавные фильтры [27].

Потери при обжиге, по оценке, могут составить до 1 % по оксиду молибдена. Степень извлечения при пирометаллургической переработке на промышленных предприятиях составляет 80 %.

Как было показано в работе [28], при снижении содержания молибдена в катализаторах типа АКМ степень извлечения при содовом выщелачивании повышается, что связано с соблюдением локальных стехиометрических равновесий. В связи с этим представляется целесообразным проводить содовое выщелачивание молибдена после пирометаллургического передела.

Вторая стадия – гидрометаллургический передел с доизвлечением остаточного молибдена в виде парамолибдата аммония и молибдата кальция. Степень извлечения триоксида молибдена при гидрометаллургической обработке для катализаторов, содержащих малое количество оксида молибдена, составляет порядка 90 %.

Третья стадия – использование остатков гидрометаллургического передела в качестве компонентов ТШС. Предлагается изготавливать смесь, состоящую из 30 % катализаторов после выщелачивания, 30 % CaO, 25 % (CaMg)(CO₃)₂ и 15 % алюминиевой стружки, брикетировать компоненты и использовать полученные брикеты ТШС в качестве синтетического рафинировочного шлака на этапе обработки стали на установке ковшепечь. Данная композиция ТШС обеспечит защиту шлакового пояса (повысит износостойкость футеровки), раскисление стали алюминием, а так же десульфурацию и требуемую вязкость шлака.

Рассчитан коэффициент сквозного извлечения триоксида молибдена с учетом потерь на каждой стадии и не учитывающий содержащийся в ТШС остаточный триоксид молибдена. На рис. 1, 2 приведены степени извлечения молибдена на различных стадиях переработки и его потери, а так же сводные данные по степеням извлечения молибдена на различных стадиях переработки. Коэффициент сквозного извлечения триоксида молибдена рассчитывается по следующей формуле:

$$I_{\text{общ}} = \frac{(C_0 - \sum P_i - C_{\text{тшс}})}{C_0} = 96 \%,$$

где P_i – потери на i -й стадии; C_0 – начальное содержание молибдена в катализаторе; $C_{\text{тшс}}$ – концентрация молибдена в ТШС.

Данные по степени извлечения триоксида молибдена и потерям для многостадийного процесса приведены в таблице. Таким образом, степень извлечения молибдена при использовании предложенной схемы переработки катализаторов составляет 96 %. При этом оста-

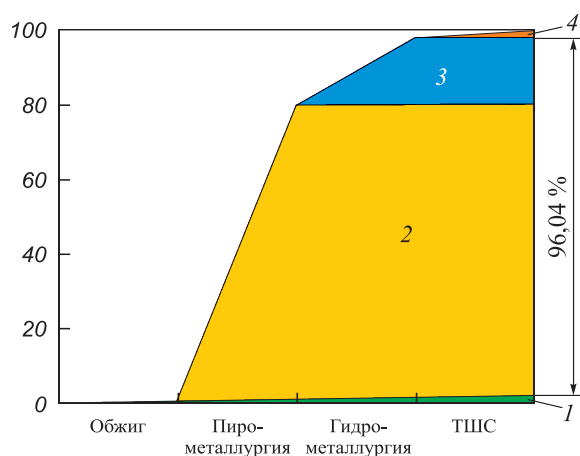


Рис. 1. Степень извлечения молибдена на различных стадиях переработки и потери по молибдену:
1 – потери по молибдену (2,00 %); 2 – возгонка (78,40 %); 3 – выщелачивание (17,64 %); 4 – молибден в ТШС (1,96 %)

Fig. 1. Extraction rate and loss of molybdenum at different stages of recycling:
1 – loss of molybdenum (2,00 %); 2 – sublimation (78,40 %); 3 – leaching (17,64 %); 4 – molybdenum in synthetic slag (1,96 %)

точное содержание молибдена в катализаторах может быть снижено до 0,3 %.

Выводы. Технология использования отработанных молибденсодержащих катализаторов на этапе завалки ввиду постоянного ужесточения требований к качеству стали, а так же неэффективного использования Al₂O₃ не дает желаемого экономического эффекта. Пирометаллургические и гидрометаллургические методы по отдельности так же не обеспечивают желаемой степени извлечения молибдена из отработанных катализаторов. Многостадийный процесс позволит достичь степени извлечения молибдена до 96 %, а так же использовать остатки катализаторов, состоящие практически на 100 % из Al₂O₃, в ка-

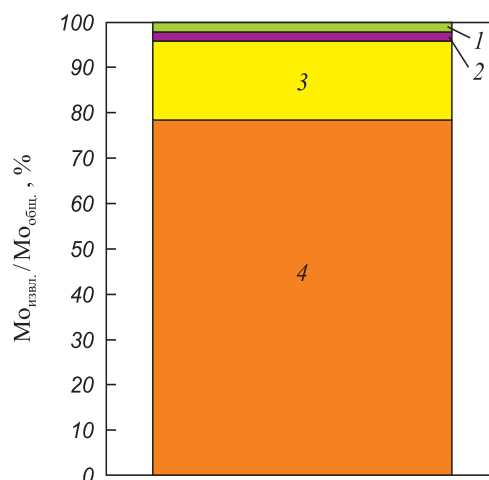


Рис. 2. Сводная информация по степеням извлечения молибдена на различных стадиях переработки:
1 – потери (2,00 %); 2 – в ТШС (1,98 %);
3 – гидрометаллургия (17,64%); 4 – пирометаллургия (78,41 %)

Fig. 2. Consolidated information about the extraction rates of molybdenum at different stages of recycling:
1 – loss (2.00 %); 2 – in synthetic slag (1.98 %);
3 – Hydrometallurgy (17.64%); 4 – Pyrometallurgy (78.41 %)

Степень извлечения триоксида молибдена и потери для многостадийного процесса, %
(данные приведены для начального содержания триоксида молибдена 16 %)

Extraction rate and losses of molybdenum trioxide at multistage process, %
(data is given for initial molybdenum trioxide concentration – 16 %)

	Обжиг	Возгонка	Выщелачивание
Содержание молибдена после передела	15,82	3,14	0,31
Степень извлечения Мо	0	80	90
Потери при переделе	1,0	0,7	0,3
Извлеченный молибден относительно начального содержания молибдена	0	78,4	17,64

честве компонента ТШС для наведения рафинировочного шлака на этапе обработки стали на установке ковш-печь.

Представляет интерес технология легирования стали молибдатом кальция вследствие низкой концентрации вредных примесей.

Внедрение технологий комплексной переработки катализаторов позволит снизить затраты на легирование стали, а так же экологическую нагрузку на окружающую среду.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Галевский Г.В., Руднева В.В., Коврова О.А. Плазмовосстановительная переработка нерегенерируемых катализаторов на основе оксидов цветных металлов. // Изв. вуз. Цветная металлургия. 1995. № 2. С. 9 – 13.
2. Мухленов И.П., Добкина Е.И., Дерюжкина В.И. Технология катализаторов / Под ред. И.П. Мухленова. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1979. – 325 с.
3. Лысова А.А. Исследование процесса приготовления катализаторов $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методами ЯМР томографии и УФ-ВИД спектроскопии // В сб.: Всероссийская научная молодежная конференция «Химия под знаком “Сигма”»: исследования, инновации, технологии». – Омск, 2008. С. 145 – 147.
4. Шалиевский А.А., Красильникова К.Ф., Анищенко О.В., Юшкин А.В. Анализ процесса гидроочистки бензина // Modern high technologies. 2014. № 4. С. 172 – 173.
5. Скурко Р.И., Почерникова К.А. Производство синтетических катализаторов для нефтепереработки. – М.: Гостоптехиздат, 1963. – 120 с.
6. Медведев А.С., Малочкина Н.В., Ф.Ш. Балгаева Ф.Ш. Гидрометаллургический способ переработки отработанных катализаторов нефтеочистки // Научная сессия МИФИ-2007: Сб. науч. тр. Т. 9. – М., 2007. С. 136 – 137.
7. Томина Н.Н., Еремина Ю.В., Пимерзин А.А. и др. Каталитическое гидрооблагораживание нефтяных фракций на модифицированных алюмоникельмолибденовых катализаторах // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 4. С. 274 – 277.
8. Томина Н.Н., Пимерзин А.А., Моисеев И.К. Сульфидные катализаторы гидроочистки нефтяных фракций. // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2008. Т. 52. № 4. С. 41 – 52.
9. Леках С.Н., Трибушевский В.Л., Слуцкий А.Г. Легирование чугуна из шлаковой фазы // Литейное производство. 1985. № 10. С. 23 – 24.
10. Леках С.Н. Ресурсосберегающие технологии получения высококачественных чугунов для машиностроительных отливок. – Минск: Наука и техника, 1991. – 223 с.
11. Корытов М.С., В.В. Евстифеев В.В. Технология конструкционных материалов: Учебное пособие. – Омск: изд-во СибАДИ, 2010. – 240 с.
12. Лебедев Б.Л., Князьков А.Л., Осипов Л.Н. и др. Итоги промышленной эксплуатации катализатора 0Д-17Р при гидроочистке смеси прямогонной дизельной фракции и легкого каталитического газойля // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. № 2. С. 13 – 15.
13. Shigegaki Y., Basu S.K., Wakihara M., Taniguchi M. Thermal Analysis and Kinetics of Oxidation of Molybdenum Sulfides // J. Therm. Analysis. 1988. Vol. 34. P. 1427 – 1440.
14. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник – Л.: Химия, 1977. – 175 с.
15. Петрищев А.С. Григорьев С.М. Термодинамика испарения оксидных соединений молибдена применительно к технологии производства молибденового концентрата: Сб. науч. тр. Донбасского государственного технического университета. 2011. Вып. 34. С. 149 – 157.
16. Медведев А.С., Малочкина Н.В., Балгаева Ф.Ш. Переработка отработанных молибденовых катализаторов гидроочистки // Тр. конф. «ВэйстЭк – 2007». – М., 2007.
17. Медведев А. С., Гостеева Н. В., Балгаева Ф. Ш. Пирометаллургический способ утилизации отработанных катализаторов гидроочистки: Сб. тр. V Междунар. конф. «Сотрудничество для решения проблемы отходов» – Харьков, 2008.
18. Аллаберганов Р.Д. // Фундаментальная и прикладная гидрометаллургия. – Ташкент, 2012. – 111 с.
19. Лидин Р.А. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – 3-е изд., испр. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
20. Мохосоев М. В., Базарова Ж. Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I-IV групп. – М.: Наука, 1990. – 256 с.
21. Медведев А.С., Малочкина Н.В., Балгаева Ф.Ш. Способы переработки отработанных катализаторов // Цветные металлы. 2007. № 6. С. 78 – 82.
22. Колотов Г.А., Медведев А.С., Колмакова Л.П., Карпенко А.В. Новые технологии извлечения молибдена из отработанных катализаторов // Металлургия: наукові праці ЗДІА. Запоріжжя. 2014. Вып. 2 (32). С. 86 – 93.
23. Пат. 2180012 РФ. Способ использования побочных продуктов и отходов гидрометаллургического производства / Е.А. Халимов, опубл. 27.02.2002.
24. Rokukawa N. Extraction of molybdenum and vanadium from spent desulphurization catalysts // J. Mining and Met. Inst. Jap. 1983. Vol. 99. No. 1145. P. 589 – 592.
25. Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Дроздов С.В. и др. Извлечение молибдена и никеля из отработанных катализаторов // Цветные металлы. 2000. № 11 – 12. С. 90 – 93.
26. Михнев А.Д., Колмакова Л.П., Перфильева Н.С., Грачева Т.Е. Переработка дезактивированных молибденосодержащих катализаторов // Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. «Редкие металлы и порошковая металлургия». – М.: МИСиС, 2001. С. 25 – 26.
27. Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
28. Гостеева Н.В. Разработка технологии извлечения молибдена из отработанных катализаторов гидроочистки нефтепродуктов методами возгонки и выщелачивания: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2008. – 15 с.

Поступила 19 мая 2015 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 1, pp. 5–10.

WAYS OF UTILIZATION OF SPENT PETROCHEMICAL MOLYBDENUM CATALYSTS

A.V. Pavlov, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Metallurgy of Steel and Ferroalloys” (pav-gnts@misiss.ru)

V.S. Rimoshevskii, MA student (v.rimoshevsky@gmail.com)

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS)
(4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The article gives an overview of different recycling technologies for exhaust catalysts. The quantitative indexes of extraction ratio of molybdenum are given. The reasons for the decline of molybdenum extraction rate from spent catalysts of pyrometallurgical and hydrometallurgical technologies are indicated. The advantages and disadvantages of technology of direct steel alloying by spent catalyst through the slag phase are described. The general scheme of tailings

recycling of hydrometallurgical and pyrometallurgical refining of spent catalysts were proposed, implying their use as components of the solid slag mixtures. The optimal ways of complex catalysts processing and waste-free scheme for spent catalysts processing are described. The use of calcium molybdate was proposed as ligature at the stage of steel processing at ladle furnace.

Keywords: exhaust catalysts, molybdenum, catalysts recycling, hydrometallurgical treatment of catalysts, pyrometallurgical treatment of catalysts, direct alloying, extraction.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-1-5-10

REFERENCES

- Galevskii G.V., Rudneva V.V., Kovrova O.A. Reconstructive plasma processing of irrecoverable catalysts on the basis of non-ferrous metals oxides. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*, 1995, no. 2, pp. 9–13. (In Russ.).
- Mukhlenov I.P., Dobkina E.I., Deryuzhkina V.I. *Tekhnologiya katalizatorov* [Technology of catalysts]. Mukhlenov I.P. ed. Leningrad: Khimiya, 1979. 325 p. (In Russ.).
- Lysova A.A. *Issledovanie protsessy prigotovleniya katalizatorov Co/γ-Al₂O₃ metodami YAMR tomografii i UF-VID spektroskopii* [Investigation of the process of catalyst preparation with a Co/γ-Al₂O₃ by NMR imaging and UV-Vis spectroscopy]. In: *Vserossiiskaya nauchnaya molodezhnaya konferentsiya "Khimiya pod znakom "Sigma": issledovaniya, innovatsii, tekhnologii"*. Materialy. [The materials of All-Russian Scientific Youth Conference "Chemistry under the sign of "Sigma": research, innovation and technology"]. Omsk 2008, pp. 145–147. (In Russ.).
- Shalievskii A.A., Krasil'nikova K.F., Anishchenko O.V., Yushkin A.V. The analysis of the gasoline hydrotreatment. *Modern high technologies*. 2014, no. 4, pp. 172–173. (In Russ.).
- Skurko R.I., Pochernikova K.A. *Proizvodstvo sinteticheskikh katalizatorov dlya neftepererabotki* [Production of synthetic catalysts for oil refining]. Moscow: Gostoptekhizdat, 1963, p. 120. (In Russ.).
- Medvedev A.S., Malochkina N.V., Balgaeva F.Sh. *Gidrometallurgicheskii sposob pererabotki otrabotannykh katalizatorov nefteochistki* [The hydrometallurgical method for processing of spent catalysts of oil treatment]. In: *Nauchnaya sessiya MIFI-2007, sbornik nauchnykh trudov* [Scientific session of the MiFi-2007, a collection of scientific works]. Vol. 9, Moscow. 2007, pp. 136–137. (In Russ.).
- Tomina N.N., Pimerzin A.A., Loginova A.N., Sharikhina, M.A., Zhilkina, E.O., Eremina, Yu.V. Catalytic hydrofining of petroleum fractions on modified nickel-molybdenum-alumina catalysts. *Petroleum Chemistry*, 2004. Vol. 44, no. 4, pp. 246–249.
- Tomina N.N., Pimerzin A.A., Moiseev I.K. Sulfide catalysts of petroleum fractions hydrotreating. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2008. Vol. 52, no. 4, pp. 41–52. (In Russ.).
- Lekakh S.N., Tribushevskii V.L., Slutskii A.G. Iron doping from the slag phase. *Liteinoe proizvodstvo*. 1985, no. 10, pp. 23–24. (In Russ.).
- Lekakh S.N. *Resursosberegayushchie tekhnologii polucheniya vysokokachestvennykh chugunov dlya mashinostroitel'nykh otlivok* [Resource-saving production technologies of high quality iron castings for machine building]. Minsk: Nauka i tekhnika. 1991. 223 p. (In Russ.).
- Korytov M.S., Evstifeev V.V. *Tekhnologiya konstruktivnykh materialov* [Technology of construction materials]. Omsk. SibADI. 2010, p. 240. (In Russ.).
- Lebedev B.L., Knyaz'kov A.L., Osipov L.N. etc. The results of the industrial exploitation of the catalyst OD-17P in hydrotreatment of diesel fraction mixture of virgin and light catalytic gas oil. *Neftepererabotka i neftekhimiya*. 2001, no. 2, pp. 13–15. (In Russ.).
- Shigegaki Y., Basu S.K., Wakihara M. and Taniguchi M. "Thermal Analysis and Kinetics of Oxidation of Molybdenum Sulfides", *J. Therm. Analysis*, Vol. 34 (1988), pp. 1427–1440.
- Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. *Kratkii khimicheskii spravochnik* [Brief chemical handbook]. Leningrad: Khimiya, 1977 p. 81. (In Russ.).
- Petrishchev A.S., Grigor'ev S.M. *Termodinamika ispareniya oksidnykh soedinenii molibdena primenitel'no k tekhnologii proizvodstva molibdenovogo kontsentrata* [Thermodynamics of evaporation of molybdenum oxide compounds in relation to the production technology of molybdenum concentrate]. In: *Sbornik nauchnykh trudov Donbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* [Collection of scientific works of Donbass State Technical University]. 2011. Issue 34, pp. 149–157. (In Russ.).
- Medvedev A.S., Malochkina N.V., Balgaeva F.Sh. *Pererabotka otrabotannykh molibdenovykh katalizatorov gidroochistki* [Reprocessing of spent molybdenum hydrotreating catalysts]. In: *Materialy konferentsii "VeistTek – 2007"* [Proceedings of the conference "WasteTech – 2007"] J. Moscow. 2007. (In Russ.).
- Medvedev A.S., Gosteeva N.V., Balgaeva F.Sh. *Pirometallurgicheskii sposob utilizatsii otrabotannykh katalizatorov gidroochistki* [The pyrometallurgical utilization method of spent hydrotreatment catalysts]. In: *Sb. materialov V Mezhdunarodnoi konferentsii «Sotrudnichestvo dlya resheniya problemy otkhodov», 2-3 aprelya 2008* [Proceedings of the Vth International Conference "Cooperation for the solution of the waste problem"]. Kharkiv, Ukraine. (In Russ.).
- Allabergenov R.D. *Fundamental'naya i prikladnaya gidrometallurgiya* [Fundamental and applied hydrometallurgy]. Tashkent: 2012. p. 111. (In Russ.).
- Lidin R.A. etc. *Khimicheskie svoystva neorganicheskikh veshchestv: Ucheb. posobie dlya vuzov* [The chemical properties of inorganic substances: a manual for universities]. Moscow: Khimiya, 2000. 480 p. (In Russ.).
- Mokhosoev M. V., Bazarova Zh. G. *Slozhnye oksidy molibdena i vol'frama s elementami I-IV grupp* [Complex oxides of molybdenum and tungsten, with elements of I-IV groups]. Moscow: 1990. 256 p. (In Russ.).
- Medvedev A.S., Malochkina N.V., Balgaeva F.Sh. Processing methods for spent catalysts. *Tsvetnye metally*. 2007, no. 6, pp. 78–82. (In Russ.).
- Kolobov G.A., Medvedev A.S., Kolmakova L.P., Karpenko A.V. *Novye tekhnologii izvlecheniya molibdena iz otrabotannykh katalizatorov* [New technologies to extract molybdenum from spent catalysts]. In: *Metallurgiya: naukovyi pratsi ZDIA*. Issue 2 (32). Zaporizhia, 2014, pp. 86–93. (In Russ.).
- Khalimonov E.A. *Sposob ispol'zovaniya pobochnykh produktov i otkhodov gidrometallurgicheskogo proizvodstva* [Method of using by-products and waste of hydrometallurgical production]. Patent RF no. 2180012. Published 27.02.2002. (In Russ.).
- Rokukawa N. Extraction of molybdenum and vanadium from spent desulphurization catalysts. *J. Mining and Met. Inst. Jap*. 1983. Vol. 99, no. 1145, pp. 589–592.
- Mikhnev A.D., Pashkov G.L., Drozdov S.V. etc. Extraction of molybdenum and nickel from spent catalysts. *Tsvetnye metally*. 2000, no. 11–12, pp. 90–93. (In Russ.).
- Mikhnev A.D., Kolmakova L.P., Perfil'eva N.S., Gracheva T.E. *Pererabotka deaktivirovannykh molibdensoderzhashchikh katalizatorov* [Processing of deactivated molybdenum catalysts]. In: *Redkie metally i poroshkovaya metallurgiya: Vseros. nauch.-prakt. konf., 3-5 dek. 2001: tez. dokladov* [Rare metals and powder metallurgy: Proc. of scientific and practical conf., December 3-5]. Moscow: MISiS, 2001, pp. 25–26. (In Russ.).
- Zelikman A.N. *Molibden* [Molybdenum]. Moscow: Metallurgiya. 1970, p. 440. (In Russ.).
- Gosteeva N.V. *Razrabotka tekhnologii izvlecheniya molibdena iz otrabotannykh katalizatorov gidroochistki nefteproduktov metodami vozgonki i vyshchelachivaniya. Avtoref. kand. diss.* [Development of extraction technology of molybdenum from spent catalysts of petroleum hydrotreatment by distillation and leaching methods. Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. 2008, 15 p. (In Russ.).

Received May 19, 2015