

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ОБЖИГ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
CO-Mo/Al₂O₃ ГИДРООЧИСТКИ С ИЗВЕСТИЮ****Ю.В. Соколова, А.Н. Чепиков**

Юлия Васильевна Соколова *, Антон Николаевич Чепиков

Кафедра энергоэффективных и ресурсосберегающих технологических процессов, Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, Ленинский пр., 4, Москва, Российская Федерация, 119049

E-mail: sokolova.yv@misis.ru *, anton-chepikov@mail.ru

Изучен окислительный обжиг промышленного отработанного катализатора Co-Mo/Al₂O₃ глубокой гидроочистки дизельного топлива с известью в воздушной атмосфере. С использованием данных дериватографии и рентгенофазового анализа установлено, что при обжиге оксиды серы и углерода образуют CaSO₄ и CaCO₃, а Mo переходит в молибдат кальция. С использованием фильтрующего неподвижного слоя смеси отработанного катализатора с известью изучена кинетика обжига; установлено, что в интервале температур 550 – 600 °C при скорости подачи воздуха 3 л/мин для измельченного и неизмельченного катализатора процесс завершается за 38 - 44 мин. Определены оптимальные параметры (расход извести, температура, продолжительность обжига) поглощения оксидов серы при обжиге; степень улавливания оксидов серы и углерода при этом составляет 96 и 36%, соответственно. Предложено разделение продуктов обжига с использованием неизмельченного отработанного катализатора на мелкую (содержит смесь CaSO₄, CaCO₃ и CaO) и крупную (состоит из Al₂O₃, CaMoO₄, CoO) фракции, и их отдельная переработка. Показано, что при выщелачивании Mo раствором карбоната натрия фракций огарка отдельно возможно получение оксида алюминия (основы катализатора) с оксидом кобальта, молибденсодержащего карбонатного раствора, а также смеси сульфата, карбоната и оксида кальция. Используемый метод окислительного обжига отработанного катализатора гидроочистки с известью позволит без значительных затрат на очистку отходящих газов проводить утилизацию опасных отходов 3-4 класса опасности с получением при дальнейшей переработке соединений молибдена и кобальта, а также мелкодисперсного (размер частиц не выше 20 нм) оксида алюминия.

Ключевые слова: отработанный катализатор, кокс, утилизация, окислительный обжиг, оксид кальция**OXIDATIVE ROASTING OF INDUSTRIAL SPENT CATALYSTS CO-Mo/Al₂O₃
HYDROPROCESSING WITH LIM****Yu.V. Sokolova, A.N. Chepikov**

Yulia V. Sokolova *, Anton N. Chepikov

Department of the Energy Efficiency and Resource Saving of Industrial Technologies, National University of Science and Technology "MISIS", Leninskiy pr., 4, Moscow, 119049, Russia

E-mail: sokolova.yv@misis.ru *, anton-chepikov@mail.ru

The oxidative roasting of industrial spent catalyst Co-Mo/Al₂O₃ for the hydrotreatment of diesel fuel with lime in an air atmosphere was studied. Using the data of DTA, TG and X-ray phase analysis, it was found that during roasting, the sulfur and carbon oxides forms CaSO₄ and CaCO₃, and Mo is converted to calcium molybdate. Using the filtering fixed bed of reagents, the kinetics of roasting was studied. It was found that in the temperature range of 550 – 600 °C with air, supply rate of 3 l/min the process ends in 38 - 44 min for ground and non-ground catalyst. The optimal parameters (lime consumption, temperature, and time of roasting) of the absorption of sulfur oxides during roasting were determined. The degree of sulfur and carbon oxides adsorption is 96 and

36%, respectively. Separation of roasting products using unmilled spent catalyst is proposed into a small fraction (contains a mixture of CaSO_4 , CaCO_3 and CaO) and a coarse (consists of Al_2O_3 , CaMoO_4 , CoO) fractions, and their separate processing. It has been shown that in the separate processing of roasting fractions by a sodium carbonate solution, it is possible to separately obtain alumina (catalyst base) with cobalt oxide, a molybdenum-containing solution, and also a mixture of sulfate, carbonate and oxide calcium. The used method of roasting the spent hydrotreating catalyst with lime will allow hazardous waste of hazard class 3-4 to be disposed of without hazardous waste gas costs. It allows one to obtain, during further processing, molybdenum and cobalt compounds, as well as finely divided alumina.

Key words: spent catalysts, coke, utilization, oxidation roasting, lime

Для цитирования:

Соколова Ю.В., Чепиков А.Н. Окислительный обжиг промышленных отработанных катализаторов Co-Mo/ Al_2O_3 гидроочистки с известью. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 11. С. 57–64

For citation:

Sokolova Yu.V., Chepikov A.N. Oxidative roasting of industrial spent catalysts Co-Mo/ Al_2O_3 hydroprocessing with lim. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 11. P. 57–64

ВВЕДЕНИЕ

Отработанные катализаторы (ОК), образующиеся при переработке нефти, согласно Федеральному классификационному каталогу отходов [1], в зависимости от состава, являются опасными отходами 3-4 класса опасности. В 2016 г. количество этого вида отходов в мире составляло 150-170 тыс. т; ежегодное образование оценивается в 10-15 тыс. т. [2]. Отработанные катализаторы гидроочистки топлива утилизируются в незначительных масштабах и образуют один из основных крупнотоннажных отходов нефтепереработки. Значительную долю среди них занимают Co-Mo/ Al_2O_3 катализаторы гидроочистки, представляющие собой гранулы или экструдаты, как правило, черного цвета, основой которых является фаза γ – Al_2O_3 (возможно присутствие α -фазы), с размером частиц 2-20 нм. Активные компоненты в катализаторах гидроочистки Co-Mo/ Al_2O_3 находятся в виде каталитического комплекса Co-Mo-S [2]. В ОК, в зависимости от условий эксплуатации, могут присутствовать Co_3O_4 и некоторые другие соединения [3-5]. Токсичность ОК связана с присутствием в их составе органических соединений (так называемого кокса), сульфидной серы, а также соединений Fe, Na, V, Sb. Содержание С в ОК колеблется от 8 до более 20%, S – 8-10%, примесей металлов – достигает нескольких процентов в зависимости от состава топлива, подвергаемого очистке, а также условий использования ОК [5-7].

Разработка способов утилизации ОК гидроочистки направлена на получение активных катализаторов деметаллизации для удаления примесей металлов из сырья [3], керамики [8, 9], компонен-

тов огнеупоров, а также использование в виде сырья для получения соединений Mo, Co или Ni [10-12]. Известные схемы утилизации ОК обычно на первом этапе включают окислительный обжиг в воздушной атмосфере с получением обожженного отработанного катализатора (ООК), что значительно упрощает их дальнейшую переработку [11, 13, 14]. В результате обжига в воздушной атмосфере образуются оксиды серы и углерода в количестве ~200 и ~350 кг/т (в пересчете на SO_2 и CO_2) соответственно. Если обжиг проводят в условиях нефтеперерабатывающего завода (НПЗ), то образующиеся газы поступают в систему газоочистки предприятия; при переработке лежалых отходов ОК на установке по их утилизации необходимо создание газоочистной системы, что заметно повысит стоимость переработки ОК.

Целью настоящей работы являлось исследование эффективности окислительного обжига ОК гидроочистки Co-Mo/ Al_2O_3 с оксидом кальция в воздушной атмосфере для уменьшения выброса оксидов серы и азота, и оптимизация параметров проведения этого процесса.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реагенты. Использовали образцы импортного ОК глубокой гидроочистки дизельного топлива после его эксплуатации в течение 4 лет (отобраны из нижней части реактора в 2017 г. на одном из НПЗ НК Роснефть). ОК имел состав, масс. %: Mo 9,3-9,7, Co 3,04-3,13, C 7,2, S 9,3, Fe 0,12-0,15, Na 0,13-0,25, V 0,04-0,09, остальное – Al_2O_3 (γ -модификация). Частицы ОК имеют сечение в форме трилистника; длина частиц составляет 7-10 мм. Использовали измельченный в мельнице

Рольганг ОК с размером частиц, масс. %: >1 мм – 4,95, 0,25 – 1,0 мм – 45,15, 0,1 – 0,25 мм – 10,9, < 0,1 мм – 39,0, и неизмельченный ОК. Оксид кальция квалификации «х.ч.» предварительно прокаливали при температуре 600 °С до постоянного веса.

Методы исследования. Содержание Mo(VI) в растворе определяли фотоколориметрическим методом с роданидом аммония с использованием восстановителя тиомочевины в присутствии катализатора (CuSO₄) [15]. Определение концентрации Co(II) и примесей в катализаторах проводили эмиссионно-спектральным методом с индукционно связанной плазмой на приборе iCAP 6300 (США). Для установления концентрации S и C использовали инфракрасно-абсорбционный метод (анализатор CS-230H). Фазовый состав образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-4.0 с монохроматизированным CoK_α-излучением. Для интерпретации дифракционных спектров использовали пакет программ [16]. Обжиг образцов катализатора с CaO изучали с помощью дифференциального термического анализа и термогравиметрии (ДТА – ТГ) на дериватографе «NETZSCH STA 449F1 Jupiter». Скорость нагрева образцов равнялась 10 °С/мин.

Методика эксперимента. Изучение обжига ОК с CaO проводили проточным методом по двум методикам. При использовании неподвижного слоя реагентов смесь ОК с CaO насыпали слоем 1,0-1,5 см на дно лодочки из корунда, которую помещали в муфельную печь, нагретую до заданной температуры, через которую пропускали с помощью компрессора воздух со скоростью 3 л/мин. Для определения изменения массы продуктов обжига лодочку извлекали из печи, охлаждали в эксикаторе, взвешивали, перемешивали и возвращали в печь. Момент окончания обжига устанавливали по окончанию изменения массы образца. Сравнение результатов опытов, включающих периодическое извлечение образцов из печи и без него, показало практическое совпадение результатов.

Кинетические кривые обжига снимали, используя фильтрующий неподвижный слой смеси реагентов, в результате чего устранялись возможные влияния возникающих градиентов скорости воздушного потока, температур в слое реагентов и мольной доли реагента (O₂) в газовой фазе. Исходные образцы смеси ОК с CaO готовили прессованием с помощью гидравлического пресса при давлении 3 атм.; использовали измельченный и неизмельченный ОК. Образцы цилиндрической формы размером 8×10 мм с общей массой 10-14 г помещали в корундовый тигель, имеющий прорези для

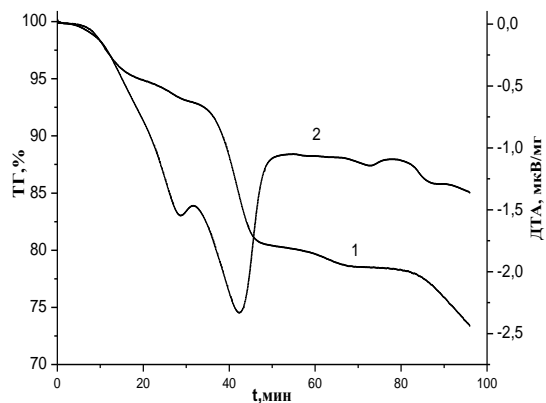
поступления воздуха; тигель переносили в корзину из нихромовой проволоки, которую размещали в вертикальной трубчатой печи сопротивления с хромит-лантановыми нагревателями, нагретой до заданной температуры. Корзина соединялась с весами Mettler Toledo ML203 с точностью взвешивания 1 мг. В печь с помощью компрессора подавали воздух со скоростью 3 л/мин. Контролируемыми параметрами являлись изменение массы образца и содержание S и C в продуктах обжига. Опыт проводили до окончания изменения массы образцов. Степень приближения к равновесию (F) рассчитывали, как отношение изменения массы образца в конкретный промежуток времени к ее общему изменению в эксперименте, в процентах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

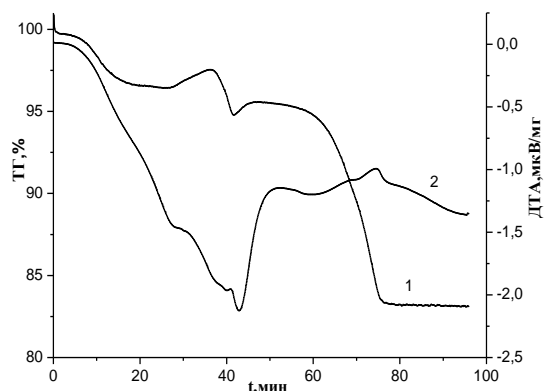
Результаты исследования окислительного обжига ОК в смеси с CaO в воздушной атмосфере ДТА – ТГ методами приведены на рис. 1. При обжиге ОК без добавки (рис. 1А) в температурном интервале 190-375 °С происходит окисление сульфид-иона, при 375-525 °С – окисление кокса и доокисление серы [17]; общая убыль массы до температуры 550 °С (включает удаление влаги и легколетучих компонентов до 190 °С) составляет около 20%. В образце ОК после прокаливания на воздухе при 550 °С в течение 3 ч. остаточное содержание серы S и C, по данным анализа, составляет 0,036 и 0,085 масс. % соответственно, что подтверждает сделанные выводы.

В присутствии CaO (рис. 1Б) первый экзотермический эффект при температуре 190-375 °С менее выражен и сопровождается увеличением массы на ~2% (вместо убыли массы на 3,7% для простого обжига); для второго экзотермического эффекта в интервале температур 375-525 °С убыль массы образца составляет ~2% (в случае обжига без добавок 12,3%); основная потеря массы (около 13%) происходит при температуре 600-750 °С. По-видимому, при обжиге в присутствии CaO замедляется выделение паров воды и продуктов неполного окисления кокса (СО и др.), что смещает этот процесс в область более высоких температур.

Учитывая установленные условия окисления примесей, обжиг ОК с оксидом кальция в воздушной атмосфере изучали в интервале температур 550-600 °С. Дифрактограмма продукта обжига (огарка) приведена на рис. 2, количественный состав – в табл. 1. Анализ данных показывает, что продуктами обжига являются CaMoO₄, CaSO₄ и CaCO₃; также в огарке присутствует исходный реагент CaO и γ-Al₂O₃ (основа ОК).



а



б

Рис. 1. ТГ (1) и ДТА (2) кривые обжига ОК (а) и смеси ОК + CaO (б) в атмосфере 20% O₂ + 80% Ar

Fig. 1. TG (1) and DTA (2) roasting curves of spent catalysts (a) and a mixture of spent catalysts + CaO (б) in an atmosphere of 20% O₂ + 80% Ar

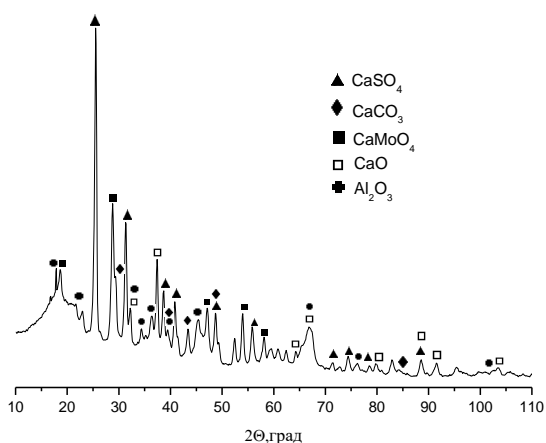
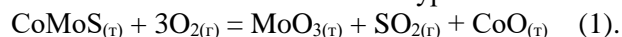


Рис. 2. Дифрактограмма продуктов обжига ОК с CaO (0,4 г CaO/1 г ОК, 600°C)

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of spent catalysts roasting products with CaO (0.4 g CaO/1 g ОК, 600°C)

Сопоставление данных дериватографии с результатами анализа огарка смеси того же состава позволяет заключить, что при окислительном об-

жиге ОК с CaO протекает ряд химических превращений. Окисление каталитически активного комплекса CoMoS ОК можно описать уравнением:



Образующийся SO₂ реагирует с кислородом воздуха с образованием SO₃; далее протекают реакции с образованием солей:



Основными продуктами окисления кокса являются CO₂ и H₂O [17, 18], поэтому образование кальцита протекает по уравнению:



Таблица 1

Состав продуктов обжига ОК с CaO (0,4 г CaO/1 г ОК, 600°C)

Table 1. Composition of spent catalysts roasting products with CaO (0.4 g CaO/1 g spent catalysts, 600°C)

Фаза (структурный тип)	CaMoO ₄ (tl24/16)	CaSO ₄ (oC24/19)	CaO (cF8/2)	γ-Al ₂ O ₃ (cF120/4)	CaCO ₃ (G0.1)
Содержание, масс. %	8,4	43,6	8,2	31,6	8,2

Средний размер частиц, вычисленный авторами настоящей статьи из величины удельной поверхности, составляет 10,0 нм для свежего катализатора, 18,9 нм для ОК и 13,1 нм для ООК [6]. При условиях эксперимента соли кобальта, обнаруженные в ОК (Co₃O₄, CoCO₃ и CoSO₄·6H₂O [6]), разлагаются с образованием CoO [19]; отсутствие рефлексов CoO на дифрактограмме огарка связано с нахождением его в концентрации, которая меньше нижней границы определения фаз методом РФА (1 масс. %). Размер частиц CoO, получаемого по уравнению (1), находится в области нанодиапазона, поэтому отражения фазы CoO на дифрактограмме (рис. 2) отсутствуют.

Изучение кинетики гетерогенного процесса окислительного обжига ОК с CaO в интервале температур 550-600 °С при расходе добавки 0,4 г CaO/1 г ОК показало, что с ростом температуры скорость процесса не изменяется; время окончания процесса составляет 38-40 мин для измельченного, и 44 мин для неизмельченного ОК (рис. 3). При обжиге с неподвижным слоем реагентов время завершения процесса, по нашим данным, составляет около 1 ч, без пропуска потока воздуха через печь (рис. 3, кр. 5) – 4,5 ч, что объясняется снижением интенсивности массообмена в этих случаях. На кинетических кривых можно выделить две области: 0 – (18-20) мин, и 20 – (36-40) мин после

начала обжига, для каждой из которых характерно сначала резкое изменение массы образца, затем – ее уменьшение. Это явление, очевидно, связано с массовым окислением сульфидной серы (первая область) и кокса (вторая область) по достижении необходимой для этого температуры, и снижением интенсивности этих процессов со временем с уменьшением концентрации примесей в ОК.

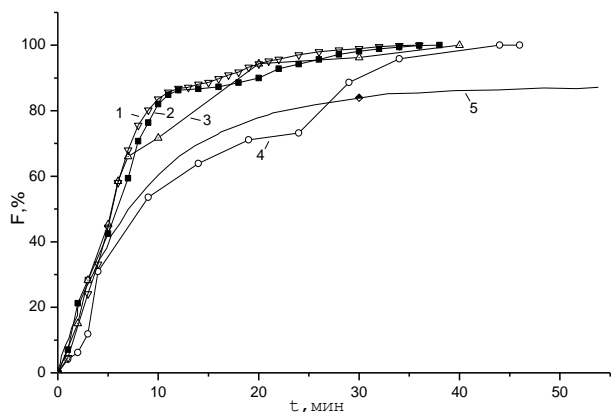


Рис. 3. Кинетические кривые обжига ОК с CaO (0,4 г CaO/1 г ОК) при температуре 550 (1), 575 (2), 600°C (3) в токе воздуха для измельченного (1-3, 5) и неизмельченного ОК (4); 5 – без пропускания воздуха; F – степень приближения к равновесию, %
Fig. 3. Kinetic curves for roasting spent catalysts with CaO at a temperature of 550 (1), 575 (2), 600°C (3) (0.4 g CaO/1 g spent catalysts) with air supply for ground (1-3, 5) and ungrounded spent catalysts (4); 5 - without air transmission; F - the degree of approximation to equilibrium, %

Близкие значения времени завершения процесса для измельченного и неизмельченного ОК объясняются особенностями протекания обжига ОК с CaO. Обжиг протекает с участием O_2 , образованием газообразных SO_2 , SO_3 , CO_2 . Давление паров MoO_3 при температуре 596 °C равно 6 Па [20], т.е. MoO_3 в основном находится в твердом состоянии. При обжиге ОК, имеющего поры (общий объем пор 0,211 m^2/g) и высокую удельную поверхность (114 m^2/g) [6], выделяющиеся газы реагируют с известью преимущественно вне объема катализатора, поэтому его измельчение практически не влияет на эффективность этого процесса.

Эта особенность обжига ОК объясняет также следующие результаты. Продукт обжига неизмельченного ОК с известью разделили по крупности на мелкую (< 5 мм) и крупную (> 5 мм) фракции, где преимущественно присутствовали гранулы ОК. Результаты РФА фракций огарка, приведенные на рис. 4, показывают, что крупная фракция состоит из Al_2O_3 (рис. 4а, приведен состав твердой фазы после выщелачивания Mo раствором соды), $CaMoO_4$; там же, по результатам химического анализа, присутствует CoO. Мелкая фракция

содержит соли и избыток извести (рис. 4б). По данным элементного анализа, ~92% Mo и более 98% Co концентрируется во фракции ОК, и ~8% Mo – в мелкой фракции огарка состава, масс. %: 2,7 $CaMoO_4$, 40,0 $CaSO_4$, 18,5 CaO , 38,8 $CaCO_3$. При раздельном выщелачивании фракций 0,5M раствором соды степень выщелачивания Mo в обоих случаях составила около 90%. При этом в результате карбонатного выщелачивания крупной фракции достигается отделение Mo (карбонатный раствор выщелачивания) от основы катализатора ($\gamma-Al_2O_3$) с CoO (остаток после выщелачивания Mo).

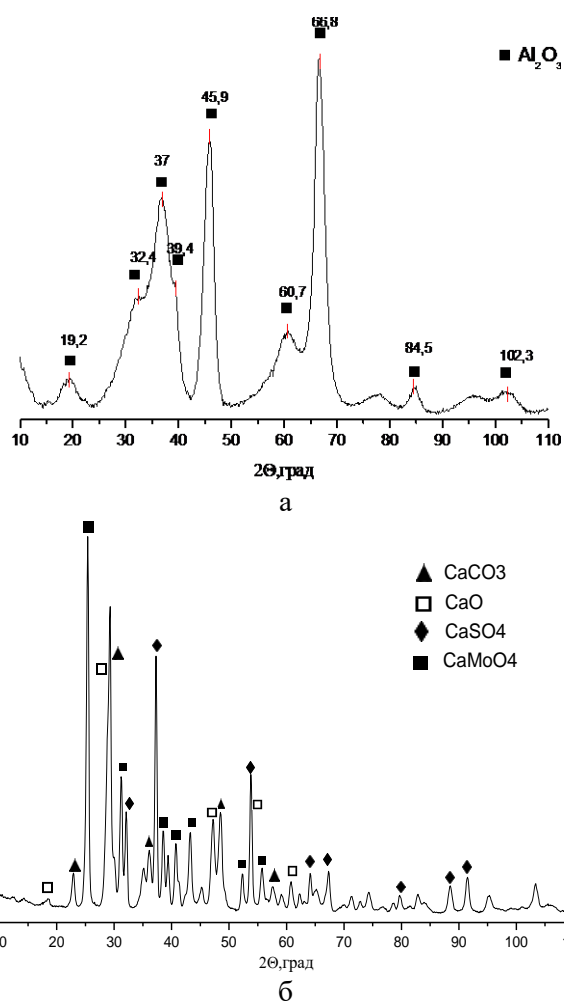


Рис. 4. Дифрактограммы твердого остатка после выщелачивания Mo 0,5M раствором соды крупной фракции огарка (а), и мелкой фракции огарка до выщелачивания (б)
Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the solid residue after leaching of Mo with a 0.5 M soda solution of a large fraction (a), and a small fraction of roast before leaching (b)

Полученные данные позволяют рекомендовать переработку фракций огарка раздельно; в этом случае достигается эффективное разделение основы катализатора ($\gamma-Al_2O_3$), CoO и $CaMoO_4$ от смеси солей $CaCO_3$ и $CaSO_4$ и избытка извести.

С целью оптимизации параметров обжига изучено влияние расхода извести и температуры обжига на поглощение оксидов серы и углерода. Влияние расхода СаО изучали проточным методом с неподвижным слоем реагентов при расходе СаО 0,26 – 1,0 г/1 г ОК. Результаты анализа огарка на содержание S и C приведены в табл. 2.

Таблица 2

Влияние расхода СаО на состав огарка

Table 2. The influence of CaO consumption on the composition of the roast

Температура, °С	Масса до- бавки СаО, г/г ОК	Масса в огарке по отношению к массе в исходном образце, %		Увеличение массы огарка*, %
		S	C	
575	0,26	78,9	19,9	23,2
575	0,39	96,1	35,9	38,7
550**	0,40	64,4	49,1	33,6
575**	0,40	81,2	47,9	36,5
600**	0,40	77,9	61,8	31,6
575	0,52	91,8	52,9	54,6
575	0,65	86,4	74,1	69,4
575	1,0	81,7	87,8	94,5

Примечания: * по отношению к массе взятого ОК; ** фильтрующий слой

Notes: * in relation to the weight of the taken ОК; ** filter layer

Стехиометрически необходимое количество СаО, требуемое для связывания Мо и S, имеющих в ОК, в СаМоО₄ и в СаSO₄, соответственно, составляет 0,24 г СаО/1 г ОК; для связывания Мо, S и C – 0,58 г/1 г ОК. Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что степень поглощения SO₂ проходит через максимум при значении 0,4 г/г ОК, а для CO₂ растет с увеличением расхода СаО. Это связано с тем, что температурный интервал окисления S, как показано выше, равен 190-375 °С, и при температуре 575 °С сера окисляется количественно. Уменьшение потерь CO₂ объясняется увеличением поверхности контакта фаз с ростом расхода извести. Установлено, что для поглощения CO₂ более 95% необходим расход свыше 1г СаО/1г ОК, что приводит к увеличению массы огарка (и его разбавлению кальцитом и гипсом, что усложнит его дальнейшую переработку) по отношению к исходной массе ОК в ~2 раза. При использовании фильтрующего слоя реагентов для 575 °С общее увеличение массы огарка и связывание серы несколько меньше по сравнению с неподвижным слоем, что указывает на «проскок» газов; улавливание CO₂ при этом выше. Очевидно, это связано с ростом скорости процесса в результате более интенсивного массообмена с участием всего объема

реагентов. Поэтому оптимальным расходом СаО следует считать 0,4 г/г ОК, при котором степень поглощения оксидов серы, являющихся наиболее вредными составляющими газов обжига, максимальна, а увеличение массы ОК невелико (32-39%).

Оптимальной температурой обжига, по результатам исследования, следует считать 575 °С. При 550 °С эффективность обжига недостаточна, т.к. доокисление серы протекает при температуре до 525 °С (рис. 1б). При 600 °С за счет увеличения коэффициентов диффузии газов имеет место рост потерь оксидов серы; окисление кокса протекает более полно с ростом температуры (рис. 1б), поэтому поглощение CO₂ заметно выше.

По данным дополнительных исследований, увеличение скорости подачи воздуха от 3 до 6 л/мин в опытах уменьшает поглощение оксидов серы при обжиге ОК с известью; его уменьшение до 1,5 л/мин на 2-3% повышает степень улавливания серы, но время завершения обжига при этом увеличивается до 2 ч.

На основании полученных данных в качестве оптимальных выбраны параметры, при которых наблюдается максимальное поглощение серы, увеличение массы ОК составляет 32-39%, продолжительность спекания составляет 38-44 мин, (расход 0,4 г СаО/1 г ОК, температура 575 °С, скорость подачи воздуха 3 л/мин).

Разработанный метод обжига ОК Со-Мо/Al₂O₃ гидроочистки с известью позволит без значительных затрат на газоочистку проводить переработку ОК на предприятиях при утилизации ОК. Раздельное выщелачивание фракций огарка раствором соды делает возможным отделение основы катализатора (оксид алюминия) с СоО от молибденсодержащего карбонатного раствора, которые будут направлены на извлечение Со и Мо, соответственно. Этот метод может быть использован также при переработке Ni-Мо/Al₂O₃, Ni-W/Al₂O₃, Ni-Мо, W/Al₂O₃ отработанных катализаторов гидроочистки.

ВЫВОДЫ

Изучен окислительный обжиг отработанного катализатора Со-Мо/Al₂O₃ гидроочистки с СаО при температурах 550-600 °С в воздушной атмосфере. Показано, что использованный метод позволяет количественно связывать оксиды серы и углерода в виде сульфата и карбоната кальция; при этом также образуется молибдат кальция. Оптимальными параметрами обжига являются расход СаО 0,4 г/г отработанного катализатора, температура 575 °С, продолжительность спекания 40-44 мин, скорость подачи воздуха 3 л/мин.

Установлено, что разделение продуктов обжига на крупную фракцию (> 5 мм), содержащую Al_2O_3 , CoO и $CaMoO_4$, и мелкую (< 5 мм), состоя-

щую из $CaCO_3$, CaO и $CaSO_4$, и отдельная переработка фракций позволяет получить Al_2O_3 с CoO , молибденсодержащий раствор и смесь сульфата, карбоната и оксида кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федеральный классификационный каталог отходов. <http://kod-fkko.ru> (22.03.2020).
2. **Chiranjeevi T., Pragma R., Gupta S.** Minimization of waste spent catalyst in refineries. *Proc. Environ. Sci.* 2016. N 35. P. 610 – 617. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
3. **Marafi M., Stanislaus A.** Studies on recycling and utilization of spent catalysts: Preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. V. 71. N 3-4. P. 199 – 206. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.09.005.
4. **Marafi M., Stanislaus A.** Spent catalyst waste management: A review. Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resour. Conservat. Recycl.* 2008. V. 52. P. 859 – 873. DOI: 10.1016/j.resconrec.2008.02.004.
5. **Sokolova Y.V., Belkina I.S., Sviridova T.A.** Studying the characteristics of a waste industrial Co-Mo/ Al_2O_3 catalyst for the deep hydrotreatment of diesel fuel. *Catal. Ind.* 2020. V. 12. N 2. P. 127-132. DOI: 10.1134/S2070050420020087.
6. **Argyle M.D., Bartholomew C.H.** Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts.* 2015. V. 5. N 1. P. 145 - 269. DOI: 10.3390/catal5010145.
7. **Gao M., Hou L., Zhang D., Zhang X.** Coke deposition inhibition for endothermic hydrocarbon fuels in a reforming catalysts-coated reactor. *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 7. P. 6126-6133. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00878.
8. **Le M., Lee M.** Dissolution behavior of sulfur and some metals from spent petroleum catalysts by alkaline solutions. *Physicochem. Probl. Mineral Proc.* 2019. V. 55(5). P. 1217-1226. DOI: 10.5277/ppmp19043.
9. **Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Кайракбаев А.К.** Использование отходов золоторудного месторождения, нефтехимии и энергетики в производстве керамических минералов – перспективное направление для «зеленой» экономики. *Экология и пром-ть России.* 2015. Т. 19. Вып. 5. С. 37 – 41.
10. **Zeng, L., Yong Cheng, C.** A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. *Hydrometallurgy.* V. 98. 2009. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.03.012.
11. **Akcil A., Vegliò F., Ferella F., Okudana M.D., Tuncuk A.** A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management.* 2015. V. 45. P. 420 - 433. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.007.
12. **Дрогобужская С.В., Широкая А.А., Соловьев С.А.** Сорбционное извлечение платиновых металлов из кислых хлоридно-сульфатных и сульфатных растворов волокнами ФИБАН. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 117-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5982.
13. **Краснобабцев М.А., Гавриченко Н.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И.** Карбонатное выщелачивание молибдена из отработанного катализатора гидроочистки. *Усп. в химии и химич. технологии.* 2018. Т. 32. № 9. С. 51 – 53.

REFERENCES

1. Federal classification catalog of waste. <http://kod-fkko.ru> (22.03.2020).
2. **Chiranjeevi T., Pragma R., Gupta S.** Minimization of waste spent catalyst in refineries. *Proc. Environ. Sci.* 2016. N 35. P. 610 – 617. DOI: 10.1016/j.proenv.2016.07.047.
3. **Marafi M., Stanislaus A.** Studies on recycling and utilization of spent catalysts: Preparation of active hydrodemetallization catalyst compositions from spent residue hydroprocessing catalysts. *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. V. 71. N 3-4. P. 199 – 206. DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.09.005.
4. **Marafi M., Stanislaus A.** Spent catalyst waste management: A review. Part I—Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use. *Resour. Conservat. Recycl.* 2008. V. 52. P. 859 – 873. DOI: 10.1016/j.resconrec.2008.02.004.
5. **Sokolova Y.V., Belkina I.S., Sviridova T.A.** Studying the characteristics of a waste industrial Co-Mo/ Al_2O_3 catalyst for the deep hydrotreatment of diesel fuel. *Catal. Ind.* 2020. V. 12. N 2. P. 127-132. DOI: 10.1134/S2070050420020087.
6. **Argyle M.D., Bartholomew C.H.** Heterogeneous catalyst deactivation and regeneration: a review. *Catalysts.* 2015. V. 5. N 1. P. 145 - 269. DOI: 10.3390/catal5010145.
7. **Gao M., Hou L., Zhang D., Zhang X.** Coke deposition inhibition for endothermic hydrocarbon fuels in a reforming catalysts-coated reactor. *Energy Fuels.* 2019. V. 33. N 7. P. 6126-6133. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b00878.
8. **Le M., Lee M.** Dissolution behavior of sulfur and some metals from spent petroleum catalysts by alkaline solutions. *Physicochem. Probl. Mineral Proc.* 2019. V. 55(5). P. 1217-1226. DOI: 10.5277/ppmp19043.
9. **Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S., Kayrakbaev A.K.** Using waste from gold ore deposits, petrochemistry and energy in the production of ceramic minerals is a promising direction for a "green" economy. *Ekol. Prom. Ross.* 2015. V. 19. N 5. P. 37 – 41 (in Russian).
10. **Zeng, L., Yong Cheng, C.** A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurisation catalysts. *Hydrometallurgy.* V. 98. 2009. P. 1 – 9. DOI: 10.1016/j.hydromet.2009.03.012.
11. **Akcil A., Vegliò F., Ferella F., Okudana M.D., Tuncuk A.** A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash. *Waste Management.* 2015. V. 45. P. 420 - 433. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.07.007.
12. **Drogobuzhskaya S.V., Shirokaya A.A., Solov'ev S.A.** Sorption extraction of platinum metals from acidic chloride-sulfate and sulfate solutions using FIBAN fibers. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 11. P. 117-125. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5982.
13. **Krasnobabtsev M.A., Gavrichenko N.V., Boyarintsev A.V., Stepanov S.I.** Carbonate leaching of molybdenum from spent hydrotreating catalyst. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 32. N 9. P. 51 – 53 (in Russian).
14. **Yang C., Zhang J., Chen Y., Wang C.** Efficient removal of oil from spent hydrodesulphurization catalysts using microwave pyrolysis method. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2018. V. 135. P. 169-175. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.09.006.

14. **Yang C., Zhang J., Chen Y., Wang C.** Efficient removal of oil from spent hydrodesulphurization catalysts using microwave pyrolysis method. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2018. V. 135. P. 169-175. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.09.006.
15. **Бусев А.И.** Аналитическая химия молибдена. М.: АН СССР. 1962. 303 с.
16. **Шелехов Е.В., Свиридова Т.А.** Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *Металловедение и термич. обр. металлов.* 2000. № 8. С. 16 - 19.
17. **Vogelaar B.M., Eijsbouts S., Bergwerff J.A., Heiszwolf J.J.** Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice. *Catal. Today.* 2010. V. 154. P. 256 - 263. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.039.
18. **Sahoo S. K., Ray S. S., Singh I.D.** Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils. *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 278. P. 83 - 91. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.028.
19. Химическая энциклопедия. Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия. 1990. Т. 2.
20. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. III. Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. шк. 1976. 320 с.
15. **Busev A.I.** Analytical chemistry of molybdenum. М.: АН СССР. 1962. 303 p. (in Russian)
16. **Shelekhov E.V., Sviridova T.A.** Programs for x-ray analysis of polycrystals. *Metallved. Termich. Obr. Metallov.* 2000. V. 42. N 7-8. P. 309-313.
17. **Vogelaar B.M., Eijsbouts S., Bergwerff J.A., Heiszwolf J.J.** Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice. *Catal. Today.* 2010. V. 154. P. 256 - 263. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.039.
18. **Sahoo S. K., Ray S. S., Singh I.D.** Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils. *Appl. Catal. A: General.* 2004. V. 278. P. 83 - 91. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.028.
19. Chemical encyclopedia. Ed. by I.L. Knunyants. М.: Sovetskaya Entsiklopediya. 1990. V. 2. (in Russian)
20. Chemistry and technology of rare and dispersed elements. Ch. III. Ed. by K.A. Bol'shakov. М.: Vyssh. shk. 1976. 320 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 27.04.2020
Принята к опубликованию 02.09.2020

Received 27.04.2020
Accepted 02.09.2020