

УТИЛІЗАЦІЯ І ПЕРЕРОБКА ВІДПРАЦЬОВАНИХ МОЛІБДЕНОВИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Гринь Г.І., Мязіна О.В., Мірошніченко Н.М., Гринь С.О.

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Кірпічова, 2, 61002, м. Харків

myazina737@gmail.com

У роботі наведені приклади використання молібдену та загальні відомості про використання нікель-молібденових каталізаторів. Також наводяться заходи щодо розробки технології вилучення цінних компонентів із відпрацьованих каталізаторів. Розглянуто заходи для збільшення терміну служби і відновлення активності відпрацьованих каталізаторів, а саме застосування газоповітряної і паро-повітряної регенерації при високих температурах і тиску. Досліджено фізико-хімічні властивості молібдену і його сполук. Вивчено склад відпрацьованого Ni-Mo каталізатора і встановлено, що до його складу входять вуглець і вуглеводні. Розглянуті основні джерела відходів нафтохімічної промисловості. Наведена характеристика каталізаторів нафтохімічної промисловості. Описані сучасні способи переробки сировини полівалентних металів. Показано методи переведення молібдену в розчин і методи осадження молібдену з розчинів. Наведено термодинамічний аналіз взаємодії каталізатора з реакційним середовищем і реакцій окислення компонентів каталізатора. У результаті термодинамічного розрахунку було встановлено, що у процесі випалу при стехіометричній кількості кисню і відповідній температурі випалу всі сульфідні і карбідні метали будуть переходити в оксиди відповідного металу і термодинамічно стабільними фазами будуть оксидні сполуки молібдену у вищих ступенях окиснення. Досліджено розчинність сполук молібдену у водних розчинах аміаку і в воді. Розглянуто хімізм процесу випалу відпрацьованого каталізатора. Експериментально досліджено процес окисного випалу каталізатора за допомогою кисню. Проведені дослідження щодо впливу дисперсності каталізатора на ступінь видалення вуглеводнів і сірки, впливу витрат повітря на швидкість випалу. Розглянута схема лабораторної установки для вивчення процесу випалу каталізатора. Досліджено процес вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів. Наведена кінетика процесу розчинення сполук молібдену. Також наводиться математична модель процесу окисного випалу, яка дозволяє прогнозувати умови проведення процесу. *Ключові слова:* молібден, відпрацьовані каталізатори, метод, аналіз, вилучення, концентрація, розчинність, технологія.

Recycling and processing of spent molybdenum catalysts. Hryn H., Miazina O., Miroshnichenko N., Hryn S.

This paper provides examples of the use of molybdenum and General information about the use of Nickel-molybdenum catalysts. Measures for developing a technology for extracting valuable components from spent catalysts are also provided. Measures are considered to increase the service life and restore the activity of spent catalysts, namely the use of gas-air and steam-air regeneration at high temperatures and pressures. The physical and chemical properties of molybdenum and its compounds were studied. The composition of the spent Ni-Mo catalyst was studied and it was found that its composition includes carbon and hydrocarbons. The main sources of waste from the petrochemical industry are considered. The characteristic of catalysts in the petrochemical industry is given. Modern methods of processing raw materials of polyvalent metals are described. Methods for converting molybdenum into solution and methods for precipitation of molybdenum from solutions are shown. The thermodynamic analysis of the interaction of the catalyst with the reaction medium and the oxidation reactions of the catalyst components is given. As a result of thermodynamic calculation, it was found that during the firing process, at the stoichiometric amount of oxygen and the corresponding firing temperature, all metal sulfides and carbides will pass into oxides of the corresponding metal and the thermodynamically stable phases are molybdenum oxide compounds in higher oxidation States. The solubility of molybdenum compounds in aqueous solutions of ammonia and in water was studied. The chemistry of the spent catalyst firing process is considered. The process of oxidative firing of the catalyst using air oxygen was experimentally studied. The influence of the catalyst dispersion on the degree of removal of hydrocarbons and sulfur and the influence of air flow on the firing rate was studied. The considered scheme of a laboratory installation for studying the process of firing the catalyst. The process of extracting molybdenum from spent catalysts was investigated. The Kinetics of the process of dissolution of molybdenum compounds is given. A mathematical model of the oxidative firing process is also provided, which allows predicting the conditions of the process. *Key words:* molybdenum spent Catalysts, method, analysis, Extraction, concentration, solubility, technology.

Постановка проблеми. В Україні немає чинних підприємств із переробки рудної сировини, яка містить молібден. Однак споживання цього металу в промисловості значне, особливо в нафтохімічній промисловості, металургії, машинобудуванні та в інших галузях. З молібдену виготовляють нагрівальні елементи для печей, які працюють в атмос-

фері водню. Багато сполук молібдену слугують каталізаторами реакцій. Молібден входить до складу мікродобрих. Залучення у переробку альтернативних сировинних джерел рідкісних металів дозволить отримувати цей цінний компонент. В якості джерел можна використовувати відпрацьовані каталізатори, які утворюються у великих кількостях в нафтохімічній

промисловості, містять відразу кілька цінних компонентів, у тому числі й молібден.

Багато нафтопереробних підприємств відмовляються від дорогої регенерації каталізатора, попит на свіжі каталізатори збільшується, зростає і кількість відпрацьованих. Для того, щоб зберегти ці відходи, необхідні величезні площі і великі витрати на утримання й експлуатацію накопичувачів відходів. Створення технології вилучення сполук молібдену з відпрацьованих каталізаторів дозволить не тільки повернути ці компоненти у виробничий цикл, але й істотно знизити забруднення навколишнього середовища токсичними відходами.

Актуальність дослідження. Молібден знаходить широке застосування в хімічній, металургійній та інших галузях промисловості. Через відсутність діючих підприємств із переробки рудної сировини, яка містить молібден, Україна змушена імпортувати сполуки цих металів. При цьому щорічно в нафтохімічній промисловості утворюється до 15 000 тонн відпрацьованих нікель-молібденових каталізаторів, які використовуються в процесах гідроочищення нафти. Зазначені відпрацьовані каталізатори містять цінні компоненти в кількостях, достатніх для їх ефективного вилучення. Через багатокомпонентний склад такої сировини в Україні відсутні технології переробки відпрацьованих каталізаторів нафтохімічної промисловості, що враховують всі екологічні та економічні вимоги до сучасних технологій.

Зв'язок авторського доробку з важливими науковими та практичними завданнями. Вивчення хімізму і властивостей багатокомпонентних систем, які містять полівалентні і перехідні метали, має актуальне наукове значення і дозволить розробити технологію переробки нікель-молібденових каталізаторів, поширити отримані закономірності на інші технології. Використання відпрацьованих каталізаторів стає ще більш актуальним, оскільки при вступі України до Європейського Союзу обов'язковою умовою є узгодження екологічних нормативів і зміна існуючих технологій відповідно до стандартів Європейського Союзу. При цьому особлива увага звертається на запобігання забруднень важкими металами.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Особливості поведінки сполук молібдену відносно різноманітних розчинників були детально розглянуті та показані в роботі [1]. На підставі проведеного аналізу розчинення сполук молібдену було встановлено, що основні оксидні сполуки молібдену добре розчиняються в кислотах і в лужних розчинах. Орієнтуючись на отримання в розчинах товарних продуктів молібдену MoO_3 або $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ при виборі розчинника слід звернути увагу на лужні розчини, зокрема розчини аміаку. При цьому потрібно враховувати необхідність відсутності солей кальцію і заліза, які знижують розчинність MoO_3 і будуть забруднювати розчини. Однак ці ж солі можна використовувати для осадження сполук молібдену із роз-

чинів. У роботі [2] наведено відомості про Ni-Mo каталізатори, які випускаються провідними зарубіжними та вітчизняними фірмами.

Аналізуючи джерела [2; 3], варто зазначити, що для розробки технології вилучення цінних компонентів із відпрацьованих каталізаторів набуває великого значення знання їх складу, структури і властивостей, оскільки ці показники визначають основні технологічні рішення майбутньої технології.

Методи осадження молібдену з розчинів описані в роботі [4]. Необхідно зазначити, що крім запропонованих способів можливе осадження сполук молібдену MoS_3 , екстракція молібдену органічними екстрагентами, осадження сполук молібдену нижчої валентності, відновлення молібдатних розчинів молібденом або воднем. Термодинамічні умови протікання реакцій процесу вилучення сполук молібдену із твердих продуктів спалювання наведені в роботі [5]. У результаті термодинамічного розрахунку встановлено, що в процесі випалу при стехіометричній кількості кисню і температури випалу вище 473 K всі сульфіді і карбіди металу будуть переходити в оксиди відповідного металу, і термодинамічно стабільними фазами будуть оксидні сполуки молібдену у вищих ступенях окиснення.

Дослідження процесу вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів описано в роботі [6]. Виходячи зі складу каталізатора і ґрунтуючись на проведеному аналізі наукової літератури, був обраний спосіб вилучення цінних компонентів із обпаленого каталізатора, який полягає в розчиненні оксидів молібдену у водних розчинах аміаку. Вплив перексиду водню на процес розчинення сполук молібдену незначний, і його застосування технологічно недоцільне для вилучення молібдену. Вибір технологічних параметрів процесу вилучення молібдену з відпрацьованих каталізаторів здійснюється на підставі джерела [7].

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття. Головним постачальником цінної вторинної сировини – відпрацьованих каталізаторів – є нафтопереробний комплекс [8]. Хоча витрата каталізаторів у процесі переробки нафти досить невелика за рахунок значних обсягів переробки (~ 50 млн т. нафти), в Україні щорічно утворюється значна кількість відпрацьованих каталізаторів, які використовуються в процесах гідроочищення і деметалізації [9].

Для збільшення терміну служби і відновлення активності відпрацьованих каталізаторів застосовують газоповітряну або паро-повітряну регенерацію при високих температурах і тиску. Однак регенерація не призводить до повного відновлення активності каталізатора внаслідок неповного випалювання коксу та незворотних змін фазового і структурного складу: зменшення активної поверхні і обсягу пор. Регенерація каталізатора також вимагає зміни технологічного режиму апарату або використання додаткового обладнання для регенерації поза реактором [10].

При термопаровій регенерації утворюються вологі гази, які відходять із високою температурою з умістом важких металів, що вимагає додаткового обладнання для їх знешкодження і погіршує екологічну обстановку. У результаті капітальні й експлуатаційні витрати на регенерацію перевищують витрати на проведення основних стадій каталітичного процесу. Крім того, навіть при застосуванні регенерації відбувається виведення частини каталізаторів із технологічного циклу, що призводить до необхідності вирішення проблеми їх переробки.

Новизна. Досліджено та встановлено хімізм і кінетику процесу взаємодії компонентів відпрацьованого каталізатора з киснем повітря. Запропоновано математичну модель процесу окисного випалу, що дозволяє прогнозувати умови проведення процесу.

Методологічним та загальнонауковим значенням є розробка фізико-хімічних основ технології отримання сполук молібдену з відпрацьованих каталізаторів, покращення екологічної ситуації.

Виклад основного матеріалу. Для розробки технології вилучення цінних компонентів із відпрацьованих каталізаторів набуває великого значення знання їх складу, структури і властивостей, оскільки ці показники визначають основні технологічні рішення майбутньої технології.

Серед усіх каталізаторів нафтохімічної промисловості можна виділити дві основні групи: алюмо-нікель (кобальт) молібденові системи і синтетичні алюмосилікати і цеоліти, які не містять перехідних металів. У таблиці 1 наведено відомості про Ni-Mo каталізатори, які випускаються провідними зарубіжними та вітчизняними фірмами [11].

Основні способи вилучення молібдену з різної сировини поділяються на 2 групи:

– гідрометалургійні: витяг ванадію або молібдену кислотами чи лугами;

– комбіновані або піро-гідрометалургійні.

У першій групі методів переробки сировини передбачається безпосередня обробка сировини розчинами лугів і кислот. Об'єднані піро-гідрометалургійні способи передбачають основну операцію – процес окисного випалу з добавками для переведення цінних компонентів у водорозчинну форму, потім вилуговування водою і кислотними розчинами з подальшим витяганням сполук цінних металів різними способами.

Для молібдену в технології переробки різних видів сировини вводиться процес окисного випалу спільно з реакційно-здатними добавками. В якості таких добавок зазвичай застосовують солі лужних металів: NaCl, сільвініт, Na₂CO₃, Na₂SO₄, CaO, MgO. Цей процес дозволяє здійснити переклад нижчих сполук у вищу форму валентності з отриманням розчинних солей.

Відомо, що всі кисневі сполуки молібдену (VI) розчиняються в сірчаній і соляній кислотах. Високе вилучення молібдену в кислій розчині пояснюється одночасним розчиненням оксидів заліза, з якими молібден тісно пов'язаний [12]. Вилучення молібдену при вилуговуванні розведеними розчинами гідроксиду натрію або соди здебільшого значно нижче, ніж витяг у сірчаною кислій розчині.

Сировину, яка містить молібден у вигляді MoS₂, обробляють перш за все для окислення сірки. З цією метою найчастіше використовують окислювальний випал із вапном, хлористим натрієм або хлорування Огарки, отримані після випалу, що використовуються у виробництві феромолібдену для отримання чистого молібдену (VI) оксиду методом возгонки і для хімічної переробки на чисті сполуки молібдену. Розчини після окисного вилуговування очищають

Таблиця 1

Склад каталізаторів гідроочищення

| Найменування каталізатора | Масовий склад каталізатора, % | | | Виробник |
|---------------------------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|----------------|
| | NiO | MoO ₃ | Al ₂ O ₃ | |
| ГО-15 | 5,5 | 15 | решта | Україна |
| ГПС-1Ф | 2-3 | 8-12 | решта | Україна |
| СГО-15 | 3-4 | 13-16 | решта | Україна |
| ТНК | 2,5-5 | 5 | решта | Росія |
| АНМ | 4 | 12 | решта | Росія |
| ГБТК-90 | 5 | 14,5 | решта | Росія |
| ГКД-202(205) | 5,5 | 18 | решта | Росія |
| GR-25P | 2,5 | 2,5 | решта | Франція |
| Пат. 53-28392, 1988 | 0,1-10 | 5-20 | решта | Японія |
| Пат. 123949, 1987 | 3-10 | 12-35 | решта | Німеччина |
| Пат. 1602469, 1981 | 0,1-10 | 0,1-20 | решта | Великобританія |
| Пат. 4186081, 1980 | 1-10 | 0,5-35 | решта | США |
| Пат. 4120825, 1988 | 7,3 | 20,8 | решта | США |
| Пат. 4251350, 1981 | 2-15 | 5-40 | решта | США |
| Пат. 4038177, 1981 | 2-10 | 10-30 | решта | США |

від домішок, після чого з них виділяють необхідні сполуки молибдену. Для окислених концентратів застосовують розтин розчинами соди або кислот із подальшим витяганням молибдену екстракцією та іонообміном. Найширше у промисловій практиці використовується вилуговування молибдену розчинами аміаку з наступним осадженням полімолибдатів амонію [6], яке добре описано і може бути використане при розробці технологічного процесу.

Залежно від складу вихідних розчинів можна виділити кілька методів осадження сполук молибдену. З азотнокислих розчинів молибден може бути виділений залежно від надлишку кислоти, вмісту молибдену і домішок екстракцією або осадженням ферромолібдата. З лужних содових розчинів молибден осаджують у вигляді важкорозчинних молибдатів кальцію. Осадження у вигляді пари- і полімолибдату амонію проводять з аміачних розчинів. Також застосовують іонний обмін для вилучення молибдену з розчинів [13]. Крім цих способів, можливо осадження сполук молибдену MoS_3 , екстракція молибдену органічними екстрагентами, осадження сполук молибдену нижчої валентності, відновлення молибдатних розчинів молибденом або воднем.

Наявність у газі водню може призводити до відновлення MoO_3 у важкосульфідний MoO_2 . Також термодинамічно можливе відновлення оксидів молибдену до металу.

Більш глибоке окислення сульфідів Мо призводить до утворення оксидів різного ступеня окислення.

У результаті термодинамічного розрахунку встановлено, що в процесі випалу при стехіометричній кількості кисню і температурі випалу вище

473 К всі сульфідні і карбідні метали будуть переходити в оксиди відповідного металу, термодинамічно стабільними фазами будуть оксидні сполуки молибдену у вищих ступенях окиснення.

Лабораторна установка для вивчення процесу видавлення вуглеводнів і сірки з відпрацьованого катализатора наведена на Рис. 1. Повітря із заданою витратою подається в реактор, де відбувається процес випалу. Через задані проміжки часу вимірювалися втрати маси наважки, визначався фазовий склад катализатора. Проведені дослідження дозволили вивчити вплив дисперсності катализатора на ступінь видавлення вуглеводнів і сірки, вплив витрати повітря на швидкість випалу.

За джерелом [7] аналіз відпрацьованого катализатора після випалу при 873 К, витраті повітря 3800 год^{-1} і розміру гранул менше $0,25 \text{ мм}$ протягом 60 хвилин показав практично повне видавлення сірки і вуглецю з катализатора при збереженні в ньому основного компоненту молибдену. Виходячи з отриманих експериментальних даних, можна зробити висновок, що проведення процесу випалу бажано проводити при швидкості повітря $3500\text{--}3800 \text{ год}^{-1}$ протягом 60 хвилин з інтервалом температур $773\text{--}873 \text{ К}$ при мінімальній висоті шару 1 мм .

Таблиця 2

Значення ΔG реакцій відновлення оксидів воднем молибдену різного ступеня окислення

| Реакція | ΔG_T , кДж/моль | |
|---|-------------------------|---------|
| | 473 К | 873 К |
| $\text{MoO}_3 + \text{H}_2 = \text{MoO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | -860,39 | -941,89 |
| $\text{MoO}_3 + 3\text{H}_2 = \text{Mo} + 3\text{H}_2\text{O}$ | -856,43 | -979,5 |
| $\text{MoO}_2 + 2\text{H}_2 = \text{Mo} + 2\text{H}_2\text{O}$ | -575,81 | -664,27 |

Таблиця 3

Значення ΔG реакцій взаємодії сульфідів металів із киснем

| Реакція | ΔG_T , кДж/моль | |
|---|-------------------------|----------|
| | 473 К | 873 К |
| $\text{Mo}_2\text{S}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{MoO}_2 + 3\text{SO}_2$ | -1424,4 | -1293,36 |
| $\text{Mo}_2\text{S}_3 + 6\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 3\text{SO}_2$ | -2512,7 | -2266,44 |
| $2\text{Mo}_2\text{S}_3 + 11,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 6\text{SO}_2$ | -4860,3 | -4423,85 |
| $\text{MoS}_2 + 3\text{O}_2 = \text{MoO}_2 + 2\text{SO}_2$ | -1312,4 | -1210,07 |
| $\text{MoS}_2 + 3,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + 2\text{SO}_2$ | -1475,5 | -1335,3 |
| $4\text{MoS}_2 + 13,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 8\text{SO}_2$ | -5737,03 | -5232,2 |

Таблиця 4

Значення ΔG реакцій взаємодії карбідів металів із киснем

| Реакція | ΔG_T , кДж/моль | |
|--|-------------------------|---------|
| | 473 К | 873 К |
| $\text{MoC} + 2\text{O}_2 = \text{MoO}_2 + \text{CO}_2$ | -868,9 | -821,8 |
| $\text{MoC} + 2,5\text{O}_2 = \text{MoO}_3 + \text{CO}_2$ | -1032,02 | -947,1 |
| $4\text{MoC} + 9,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 4\text{CO}_2$ | -3962,9 | -3679,1 |
| $\text{Mo}_2\text{C} + 3\text{O}_2 = 2\text{MoO}_2 + \text{CO}_2$ | -1345,7 | -1277,4 |
| $\text{Mo}_2\text{C} + 4\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + \text{CO}_2$ | -1672 | -1528 |
| $2\text{Mo}_2\text{C} + 7,5\text{O}_2 = \text{Mo}_4\text{O}_{11} + 2\text{CO}_2$ | -3178,8 | -2946,9 |

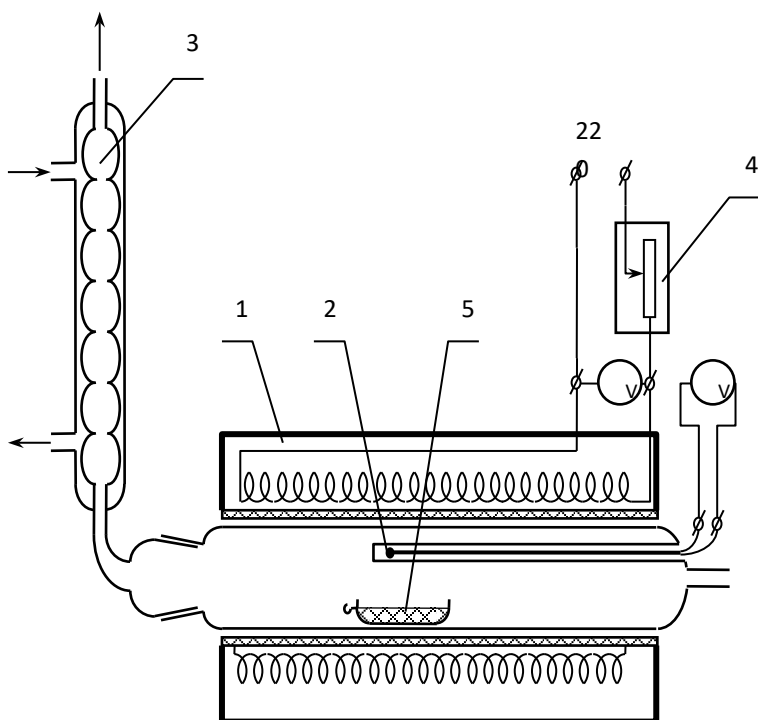


Рис. 1. Схема лабораторної установки: 1 – трубчаста піч; 2 – термопара; 3 – холодильник; 4 – терморегулятор; 5 – контейнер

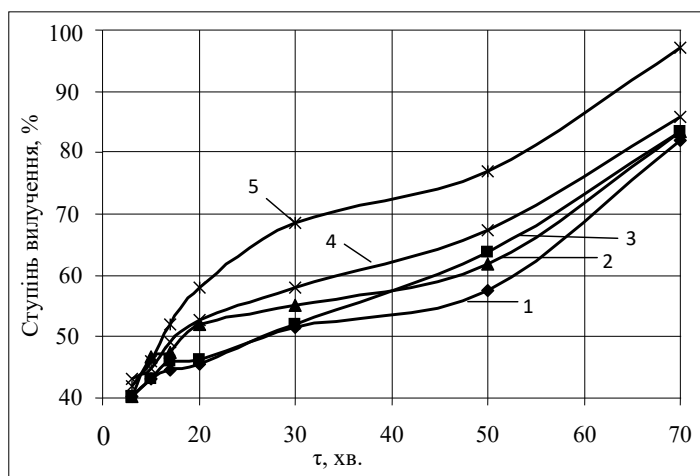


Рис. 2. Залежність ступеню вилучення молибдену при різних концентраціях аміаку в розчинах (г/л): 1 – 30; 2 – 60; 3 – 120; 4 – 200; 5 – 24

Концентрація конденсованого водного розчину аміаку $C_{NH_3}^B$ може бути розрахована за рівнянням (1), отриманим на підставі експериментальних даних авторів роботи:

$$C_{NH_3}^B = 2.54 \cdot C_{NH_3}^H \cdot (1 - 0,0025 \cdot C_{MoO_3}^H) \quad (1)$$

де $C_{NH_3}^H$ – концентрація аміаку в кубі колони, г/л; $C_{MoO_3}^H$ – концентрація молибдену в кубі колони, г/л.

Швидкість процесу вилуговування молибдену (рис. 3) у початковий період до 10 хвилин дуже залежить від концентрації аміаку, а в подальшому швидкість процесу практично залишається незмінною для будь-якої концентрації аміаку, при цьому ступінь вилучення досягає максимального значення через 60 хвилин.

Головні висновки. Загалом було вивчено склад відпрацьованого нікель-молибденового каталізатора. Проведено термодинамічний аналіз реакцій компонентів каталізатора в процесі роботи та взаємодії з киснем. Теоретично обґрунтовано повний перехід сульфідних і карбідних з'єднань компонентів каталізатора в оксиди вищих ступенів окислення при взаємодії з киснем повітря. Отримано експериментальне підтвердження теоретичних розрахунків на реально відпрацьованому каталізаторі. Експериментально досліджено процес окисного випалу каталізатора за допомогою кисню. Встановлено, що оптимальна температура процесу випалу повинна підтримуватися в інтервалі 773–873 К, а оптимальна швидкість повітря має складати 3800 год⁻¹. У результаті досліджень встановлено, що оптимальною концентрацією аміаку в розчині в кубі колони є концентрація 60 г/л, яка дозволяє максимально вилучити молибден.

Перспективи використання результатів дослідження. На підставі проведених досліджень встановлено вплив основних технологічних параметрів на процес окислення компонентів каталізатора, що дозволяє в промисловості знизити витрату енергії, досягти високого ступеню випалу. Отримана математична модель процесу окисного випалу відпрацьованого каталізатора може бути використана для розрахунків оптимальних умов проведення процесу окисного випалу в промислових умовах.

Література

- Гринь Г.І., Козуб П.А., Дробног Н.Н. Дослідження розчинення сполук молибдену різного ступеня окислення у водних розчинах. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. 2004. № 13. С. 93–97.
- Гринь Г.І., Дробног Н.Н., Козуб П.А. Розробка технології переробки відпрацьованих Ni-Mo каталізаторів. *Комплексне використання сировини: енерго- та ресурсозберігаючі технології у виробництві неорганічних речовин*: зб. наук. праць. Черкаси, 2004. С. 40–41.
- Гринь Г.І., Козуб П.А., Дробног Н.Н. Технологія комплексної переробки нікель-молибденового каталізатора. *Екологія і здоров'я людини. Охорона водного і повітряного басейнів. Утилізація відходів*: зб. наук. трудов XII міжнародної науково-технічної конф. Харьков, 2004. Том 3.

4. Адигамов Б.Я., Лунин В.В., Мирошниченко И.И. Радиационно-термическая обработка закоксованного алюмокобальтмолибденового катализатора гидрообессеривания. *Кинетика и катализ*. 1990. № 3. Т. 31. С. 666–672.
5. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. 1977. С. 383.
6. Дробног Н.Н., Козуб П.А., Гринь Г.І. Дослідження вилуговування ванадію і молібдену з відпрацьованих каталізаторів аміачними розчинами. *Хімія і сучасні технології* : тези доповідей. Дніпропетровськ : УДХТУ, 2005. С. 42.
7. Козуб П.А., Гринь Г.И., Дробног Н.Н. Термическая обработка отработанных Ni-Mo катализаторов. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2005. № 3 (2). С. 110–114.
8. Степанов А.В., Матусевич Г.Г., Приймак Н.И. Современное состояние и стратегия развития нефтеперерабатывающей промышленности Украины. *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2002. № 6. С. 3–8.
9. Радченко Е.Д., Нефедов Б.К., Алиев Р.Р. Промышленные катализаторы гидрогенизационных процессов нефтепереработки. Москва, 1987.
10. Лурье М.А., Курец И.З., Кушнарев Д.Ф. Формирование, физико-химические и каталитические свойства Мо-содержащих катализаторов гидроочистки на основе различных носителей. *Кинетика и катализ*. 2000. № 1. Т. 41. С. 66–70.
11. Aalund L.R. *Oil and Gas J.* 1984. Vol. 82, № 41. P. 45.
12. Зеликман А.Н., Горовиц Н.Н. *Металлургия и технология цветных металлов* : сб. науч. трудов (МИЦМиЗ). 1960. С. 186–201.
13. Нестеров Ю.В., Коноплева Л.В., Шереметьев М.Ф. Очистка молибденосодержащих сбросных и травильных растворов электролампового производства. *Химическая технология*. 2002. № 3. С. 15–17.