

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ МОЛИБДЕНА В ПРИСУТСТВИИ АММИАКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО Mo–Co–Ni/Al₂O₃-КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООБЕССЕРИВАНИЯ ОТХОДОВ НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ: ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

© 2021 г. Hasan Arslanoğlu^{1,*}

¹ *Kırşehir Ahi Evran University, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Chemical and Process Engineering, 40200 Kırşehir, Turkey*

**E-mail: hasan.arslanoglu@ahievran.edu.tr*

Поступила в редакцию 25 мая 2020 г.

После доработки 14 августа 2020 г.

Принята к публикации 07 октября 2020 г.

Исследовано извлечение молибдена из отработанных катализаторов методом выщелачивания в щелочной среде (аммиак, NH₃) после прокалики. Экспериментальные данные показывают, что основными параметрами, влияющими на выход молибдена при растворении, являются температура и длительность прокалики, а также температура и продолжительность выщелачивания. Максимальная скорость растворения молибдена (92.12%) достигнута при оптимальных условиях выщелачивания: температура прокалики 600°C; время прокалики 120 мин; размер частиц +75–30 мкм; соотношение жидкость/твердое вещество 6 мл/г; концентрация аммиака 1 М; температура выщелачивания 80°C; время выщелачивания 90 мин; скорость перемешивания 400 об./мин. Кинетические результаты показывают, что реакция растворения молибдена лимитируется пленочной диффузией. Значение энергии активации (E_a) составило 10.89 кДж/моль.

Ключевые слова: переработка отработанного катализатора, молибден (Mo), выщелачивание, кинетика, аммиак

DOI: 10.31857/S0028242121020106

На нефтеперерабатывающих заводах для ускорения химических реакций, происходящих в рамках различных термохимических каталитических процессов, используется большое количество неорганических твердых катализаторов [1]. Эти катализаторы, используемые главным образом для удаления серы, азота и металлов из фракций, полученных из сырой нефти в процессе нефтепереработки, как правило, содержат глинозем и такие металлы, как молибден, кобальт и никель [2]. Упомянутые катализаторы со временем утрачивают свою активность из-за накопления на поверхности примесей, входящих в состав сырья в различных каталитических процессах [3, 4]. Согласно оценкам, количество катализаторов, потребляемых нефтяной промышленностью в мире, составляет 170×10^3 т в год [5]. Отработанные катализаторы, составляющие лишь 4% от общего объема отходов нефтеперерабатывающих заводов, классифици-

руются различными организациями как опасные, вредные для окружающей среды и здоровья человека [1, 6]. Таким образом, использование или утилизация отработанных катализаторов, содержащих молибден, приобретает сегодня все большее значение. Существуют различные способы хранения, утилизации, регенерации и восстановления этих драгоценных металлов [7]. В связи с соблюдением экологических законов и правил, а также необходимостью наличия большого пространства, хранение не является предпочтительным [3, 8]. Регенерация катализаторов – привлекательный метод, хотя и он не является предпочтительным, поскольку технология регенерации недоступна для нефтеперерабатывающих заводов и возможна для ограниченного числа циклов работы катализатора [9]. К тому же процесс регенерации невозможен для катализаторов, утративших свою активность, особенно в процессах термического разложения и фазового

Таблица 1. Элементный состав отработанного катализатора [17]

Компонент, мас. %													
Al	Mo	Co	Ni	Ca	Fe	Zn	Cr	Cu	Cd	Pb	C	S	P
37.42	9.35	2.18	1.72	0.34	0.019	0.008	0.005	0.003	0.015	0.001	13.71	0.73	0.28

разделения [10]. В этой связи извлечение металлов представляется более привлекательным методом, чем регенерация отработанного катализатора.

Композитные катализаторы, содержащие молибден, широко используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Молибден – один из важнейших переходных элементов, который широко применяется в качестве композитного материала в сталелитейной промышленности, также входит в состав многих промышленных катализаторов. Наиболее часто молибденсодержащие композиционные катализаторы применяются при обессеривании нефтяных, нефтехимических продуктов и материалов на основе угля. Так, при улавливании серы действие катализатора направлено на снижение выбросов диоксида серы при сжигании топлива. Другой пример – молибденовые катализаторы, используемые в установках гидрирования, обычно утилизируют как отходы, которые в настоящее время становятся необходимым сырьем для извлечения металлов [11, 12].

Извлечение металлов из отработанных катализаторов. Извлечение металлов – весьма удобный метод для уменьшения загрязнения окружающей среды, минимизации потребности в складских помещениях и удовлетворения потребностей рынка в металлах. Кроме того, отработанные катализаторы считаются важным вторичным источником металлов, поскольку содержат такие ценные элементы, как Co, Mo, Ni и Al [13]. С другой стороны, извлечение металлов из катализаторов, утративших активность, может облегчить восстановление катализаторов [2]. В настоящее время для извлечения драгоценных металлов из отработанных катализаторов используются два различных метода – гидрометаллургический и пирометаллургический [14, 15]. Гидрометаллургические процессы являются более предпочтительными по сравнению с пирометаллургическими из-за низкого энергопотребления и низких выбросов газов, а также высокой степени извлечения металлов [16]. В гидрометаллургических процессах используется предварительная обработка, например окисление и прокалка, для того,

чтобы драгоценные металлы переходили в раствор наиболее эффективно [17, 18].

В литературе имеются исследования по извлечению драгоценных металлов из отработанных катализаторов, в которых в качестве реагентов выщелачивания непосредственно используются различные кислотные и щелочные растворители [1, 3, 4, 18].

Цель настоящего исследования:

– извлечение молибдена из отработанного катализатора гидрообессеривания, предварительно прокаленного, с использованием растворителя NH_3 ;

– изучение воздействия температуры и времени прокалики, размера частиц, соотношения жидкость/твердое вещество, концентрации аммиака, температуры выщелачивания, времени выщелачивания и скорости перемешивания на эффективность растворения металла;

– определение оптимальных условий испытаний для максимального извлечения молибдена.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Отработанный катализатор, использовавшийся в экспериментах по гидрообессериванию, получен с одного из нефтеперерабатывающих предприятий Румынии. Аммиак NH_3 , ч.д.а., используемый в качестве реагента выщелачивания, приобретен в Merck (27% NH_3). Для получения желаемого размера частиц отработанный катализатор дробили, измельчали и просеивали. Подготовленные фракции образцов сушили при 105°C в течение 2 ч и хранили в закрытых пластиковых контейнерах для использования в экспериментах. Элементный состав отработанного катализатора приведен в табл. 1.

Прокаливание проводили при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ в печи с контролируемой атмосферой при различных температурах ($200\text{--}800^\circ\text{C}$) и времени обработки (10–360 мин), а прокаленные образцы охлаждали до комнатной температуры.

Изображения со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ-изображения) твердого остатка,

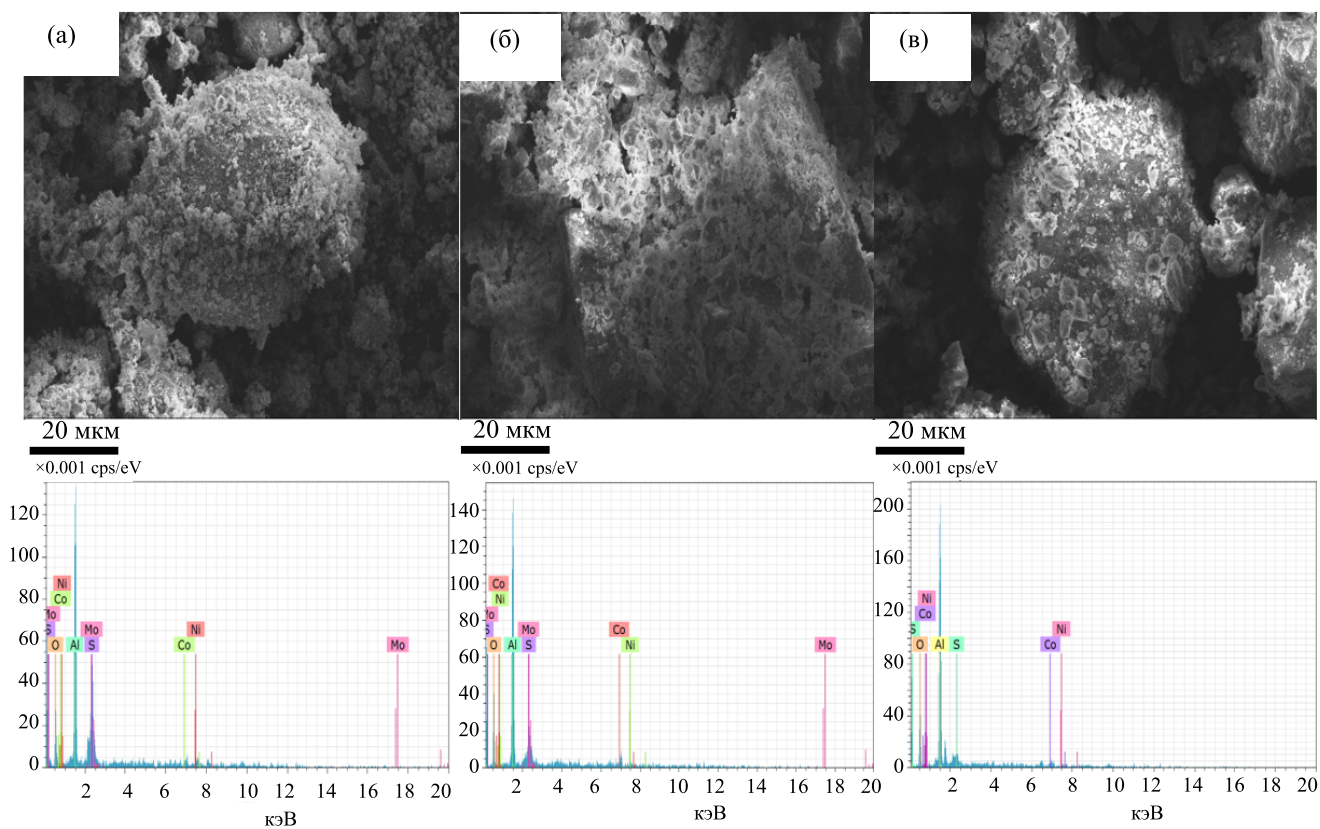


Рис. 1. СЭМ-изображения и спектры катализаторов до выщелачивания (а), прокаленных (б) и после выщелачивания (в).

остающего после выщелачивания обработанного катализатора до и после прокаливания, а также в присутствии раствора аммиака, показаны на рис. 1. В то же время, согласно результатам рентгено-дифракционного анализа (XRD-анализ), элементы Co, Ni, Mo и Al присутствуют в структуре обработан-

ного катализатора (рис. 2). Структура обработанного катализатора достаточно сложна и аморфна. Кроме того, видно, что основные характерные пики принадлежат оксидам металлов и металлическим соединениям серы (Al_2O_3 , NiS_2 , MoO_3). Сера была найдена в элементарной форме (S), но

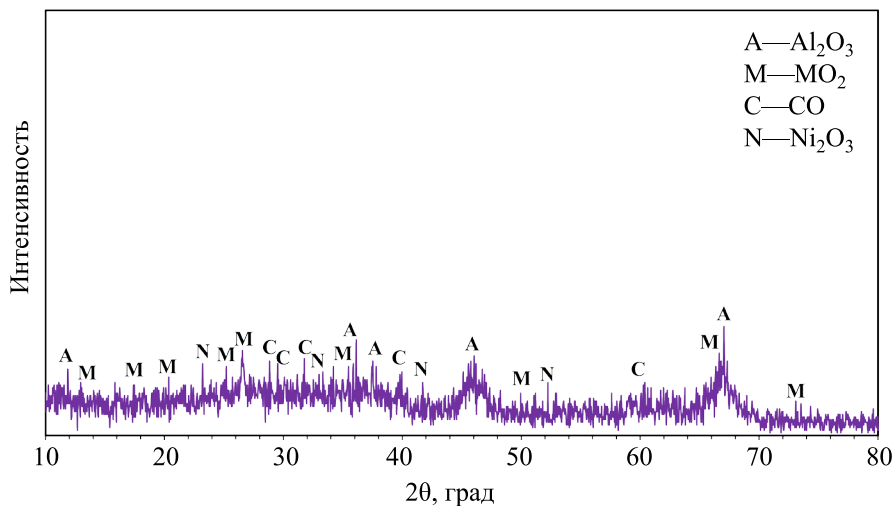


Рис. 2. Рентгенограмма обработанного катализатора Co–Mo–Ni/ Al_2O_3 .

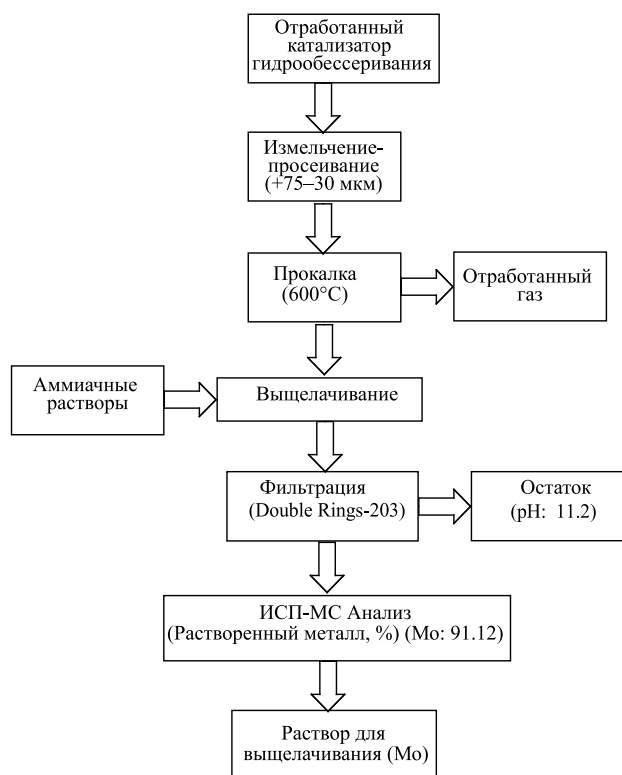


Рис. 3. Технологическая схема процессов прокалки и выщелачивания отработанного катализатора.

никакие фазы, соответствующие углероду, не были идентифицированы. Однако предполагается, что углерод может присутствовать в виде углеводов или оксидов.

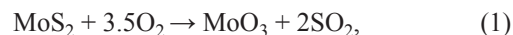
Эксперименты по выщелачиванию проводили с использованием шейкера объемом 500 мл (Zhcheng ZHWY-200D) с регулировкой температуры и скорости перемешивания. Температуру растворов аммиака, приготовленных при различных концентрациях (0.25–1.5 М), доводили до требуемых значений. Затем образцы прокаленного порошка добавляли к приготовленным растворам и перемешивали. Образцы, взятые через определенные промежутки времени, фильтровали и определяли количество металла в фильтрате с помощью ИК-спектроскопии-масс-спектрометрии (ИСП-МС) (Agilent 7500se Octopole). Блок-схема процессов прокалки и выщелачивания, применяемая для извлечения драгоценных металлов из отработанного катализатора, представлена на рис. 3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

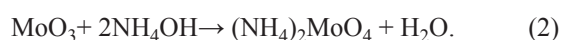
Реакция растворения. В этом исследовании рН среды для выщелачивания в диапазоне заданных концентраций аммиака равнялся примерно 11.2, следовательно, реакция зависит от рН.

Был проведен ряд предварительных испытаний прокаленных отработанных катализаторов гидрообессеривания в реакциях [1, 2, 10]:

– прокаливание катализатора с обессериванием:



– растворение прокаленного отработанного катализатора раствором аммиака:



На единицу количества необработанного катализатора было извлечено больше металла, чем из отработанного катализатора после прокалки; при прокаливании 25 г катализатора при 600°C потеря веса составляет около 23.4%. Вероятно, это связано с удалением влаги с поверхности оксида алюминия, реакциями карбонизации, сжиганием сульфидов металлов и дегидроксилированием оксида алюминия. Кроме того, органические вещества, содержащиеся в непрокаленном катализаторе, также переходят в раствор во время выщелачивания. Однако, в процессе выщелачивания прокаленного катализатора было установлено, что раствор имеет более низкое содержание органических веществ, и конечный рН раствора равен 11.2. По этой причине к отработанному катализатору гидрообессеривания была применена обработка прокалкой, а влияющие на процесс независимые переменные были оптимизированы.

Влияние температуры и времени прокалки.

Результаты экспериментов, проведенных при различных температурах и времени прокалки, представлены на рис. 4 и 5, соответственно. Из рисунков видно, что показатели выщелачивания молибдена, как правило, увеличиваются с ростом температуры и продолжительности прокалки. Интенсивность растворения молибдена составила 81.92% при температуре прокалки 600°C и времени 120 мин. Однако, поскольку при дальнейшем увеличении продолжительности процесса роста эффективности выщелачивания металлов не наблюдалось, последующие эксперименты были проведены при тех же температуре и времени прокалки [15, 17].

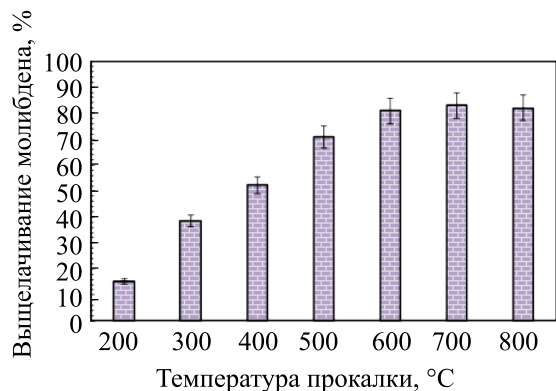


Рис. 4. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от температуры прокалики.

Влияние размера частиц. На рис. 6 представлены результаты экспериментов, проведенных с различными размерами частиц в диапазоне +30–20 мкм и +600–300 мкм, для исследования влияния размера частиц на выщелачивание молибдена. На рис. 6 ясно видно, что увеличение размера частиц отрицательно влияет на эффективность выщелачивания металлов, а уменьшение их размера приводит к увеличению эффективности процесса. Это можно объяснить высвобождением молибдена из частиц меньшего размера и максимальным количеством металла, переходящего в раствор в результате реакции выщелачивания [19]. Так, эффективность выщелачивания молибдена с размером частиц +75–30 мкм составила 82,75%. С другой стороны, для частиц размером менее +75–30 мкм не наблюдалось значительного увеличения эффективности выщелачивания металла, поэтому последующие исследования были продолжены с размером частиц +75–30 мкм.

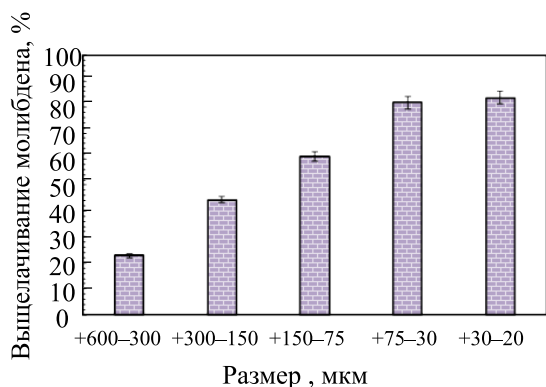


Рис. 6. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от размеров его частиц.

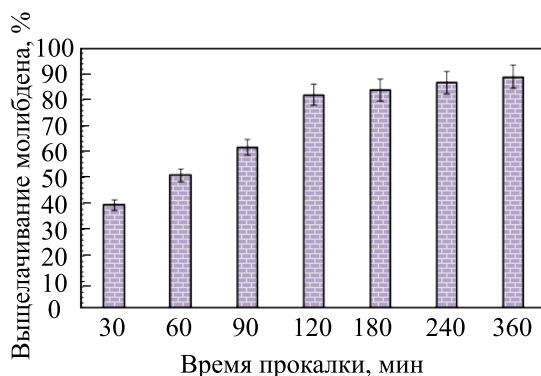


Рис. 5. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от времени прокалики.

Влияние соотношения жидкость/твердое вещество. На рис. 7 показана зависимость эффективности выщелачивания металла от различных соотношений жидкость/твердое вещество в диапазоне 1–12 мл/г. Согласно данным на рис. 7, эффективность растворения молибдена увеличивалась до 6 мл/г; более высокое соотношение жидкость/твердое вещество не показало значительного увеличения количества выщелачиваемого молибдена. Это связано с тем, что эффективность выщелачивания ограничивается отсутствием достаточного количества растворителя для растворения металлов из-за присутствия большого количества аммиака [20]. Следовательно, в следующих экспериментах соотношение жидкость/твердое вещество оставалось на уровне 6 мл/г.

Влияние концентрации аммиака. Результаты, полученные в результате экспериментов по выщелачиванию, выполненных при различных

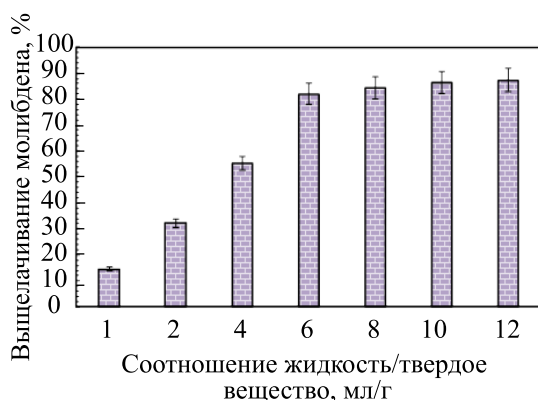


Рис. 7. Влияние соотношения жидкость/твердое вещество на выщелачивание молибдена.

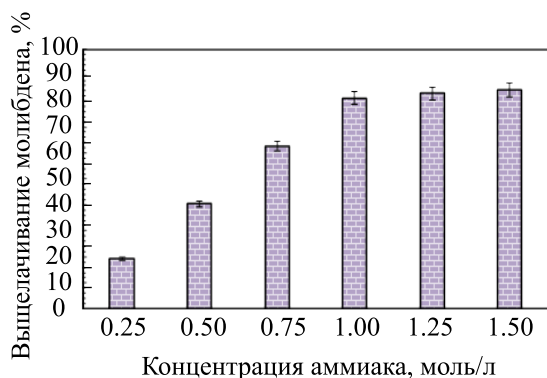


Рис. 8. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от концентрации аммиака.

концентрациях аммиака (0.25–1.5 М), показаны на рис. 8. Результаты показывают, что эффективность выщелачивания молибдена увеличилась при концентрации аммиака 1 М, а самые высокие значения выщелачивания молибдена при концентрации аммиака на уровне 0.5 М составляли 83.56%. При концентрациях аммиака выше 1 М значительного увеличения эффективности выщелачивания металлов не наблюдалось [3, 4]. Поскольку известно, что увеличение концентрации растворителя повышает эффективность реакции в любом процессе выщелачивания, можно сказать, что в данном случае рост концентрации аммиака увеличит скорость растворения металлов. Остальные эксперименты проводились при концентрации аммиака 1 М.

Влияние температуры и времени выщелачивания. Были также проведены эксперименты при различных температурах (10–100°C) и времени выщелачивания (15–180 мин) для изучения их

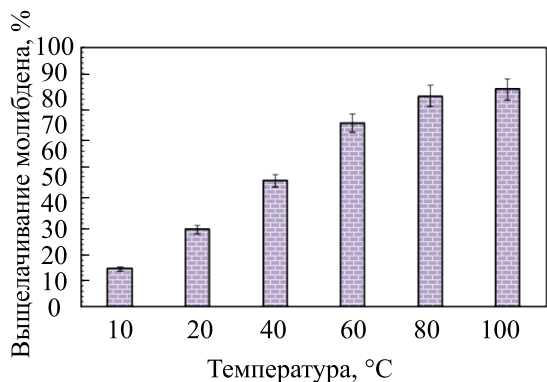


Рис. 10. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена от времени выщелачивания.

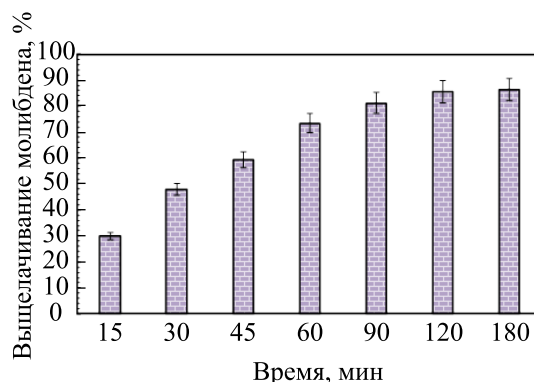


Рис. 9. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена от температуры выщелачивания.

влияния на выходы выщелачивания молибдена; полученные результаты представлены на рис. 9 и 10. Результаты показали, что повышение температуры приводит к увеличению эффективности выщелачивания металла. Когда температура выщелачивания повышается с 10 до 80°C, видно, что процент выщелачивания молибдена значительно увеличивается, и через 60 мин молибден переходит в раствор на 83.27%. С другой стороны, повышение температуры выше 80°C приводит лишь к незначительному увеличению эффективности выщелачивания молибдена. Исходя из этих результатов можно сказать, что скорость увеличения эффективности выщелачивания при температурах выше 80°C относительно снижается [16]. Для последующих экспериментов температура и время выщелачивания были выбраны равными 80°C и 90 мин, соответственно.

Влияние скорости перемешивания. Эксперименты по выщелачиванию проводили в диапазоне

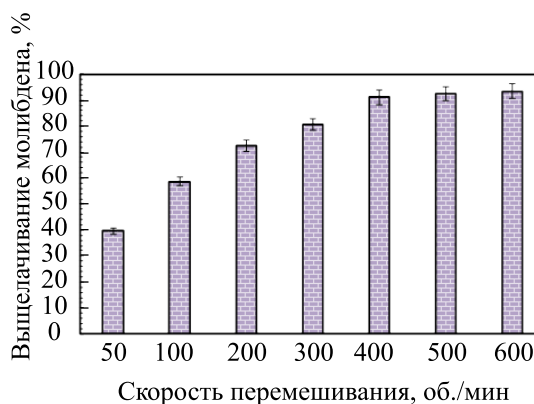


Рис. 11. Зависимость эффективности выщелачивания молибдена из катализатора от скорости перемешивания раствора.

Таблица 2. Наиболее подходящие уравнения и значения коэффициента корреляции (R^2) между временем выщелачивания и значениями извлечения металлов кинетических моделей

Модель	Температура, °C					
	10	20	40	60	80	100
Контроль диффузии жидкой пленки	$R^2 = 0.9909$	$R^2 = 0.9978$	$R^2 = 0.9900$	$R^2 = 0.9939$	$R^2 = 0.9918$	$R^2 = 0.9952$
	$y = 0.00004 - 0.055$	$y = 0.00009 - 0.074$	$y = 0.00010 - 0.063$	$y = 0.00025 - 0.088$	$y = 0.00045 - 0.099$	$y = 0.00075 - 0.084$
Контроль поверхностных химических реакций	$R^2 = 0.9564$	$R^2 = 0.96712$	$R^2 = 0.9826$	$R^2 = 0.9794$	$R^2 = 0.9872$	$R^2 = 0.9802$
	$y = 0.00097 - 0.054$	$y = 0.0027 - 0.068$	$y = 0.00081 - 0.041$	$y = 0.00097 - 0.054$	$y = 0.0027 - 0.068$	$y = 0.0035 - 0.035$
Контроль пленочной диффузии через слой продукта	$R^2 = 0.9819$	$R^2 = 0.9694$	$R^2 = 0.9813$	$R^2 = 0.9909$	$R^2 = 0.9734$	$R^2 = 0.9874$
	$y = 0.079 - 0.174$	$y = 0.091 - 0.134$	$y = 0.066 - 0.119$	$y = 0.079 - 0.174$	$y = 0.091 - 0.134$	$y = 0.097 - 0.172$

скоростей перемешивания от 50 до 600 об./мин; результаты представлены на рис. 11. По результатам экспериментов видно, что при увеличении скорости перемешивания с 50 до 400 об./мин эффективность выщелачивания молибдена из использованного катализатора повышается до 92.54%. При скорости перемешивания 500 об./мин выход выщелачивания молибдена достигает 93.25%. Это может быть связано с уменьшением толщины пограничного слоя вокруг частицы и увеличением количества металла, поступающего в раствор, вследствие увеличения скорости перемешивания [17]. Наивысшие значения выщелачивания металлического молибдена достигали 94.75% при скорости перемешивания 600 об./мин.

Известно, что все металлы в структуре отработанного катализатора гидрообессеривания растворяются в определенном количестве в кислой среде. Кроме того, некоторые металлы, такие как Mo и Al, растворяют в присутствии щелочного выщелачивающего агента. Поскольку металлический Mo является амфотерным, он легко растворяется как в кислой, так и в основной выщелачивающей среде. Однако, Co и Ni растворяются только в кислых средах. Эксперименты по выщелачиванию проводили при низких концентрациях аммиака (0.25–1.5 М) и в диапазоне pH 10–13. Для этих условий выщелачивания растворимость Mo высока, тогда как растворимость Co и Ni довольно низкая. В растворе содержится высокий процент молибдена и мало растворенного алюминия. Кроме того, кобальт и никель переходят в среду раствора до постоянных равновесных значений. Таким образом, раствор со-

держит до 96% молибдена, около 3.5% алюминия и 0.5% кобальта + никеля.

Кинетические исследования. Кинетика процессов выщелачивания, протекающих в твердой и жидкой фазах, объясняется моделями гетерогенных реакций [18, 20, 21]. Это исследование проводилось в присутствии реагента для выщелачивания – аммиака; для определения кинетики выщелачивания использовалась модель сжимающегося ядра. Согласно этой модели, увеличение толщины диффузионного слоя вокруг твердой частицы во время реакции растворения значительно снижает скорость растворения. В модели сжимающегося ядра скорость реакции контролируется такими механизмами, как диффузия жидкой пленки [уравнение (3)], пленочная диффузия [уравнение (4)] и поверхностная химическая реакция [уравнение (5)]. Соответственно, скорость реакции контролируется самой медленной стадией из всех реакций выщелачивания.

$$t = [1 - (1 - x)], \quad (3)$$

$$t = k[1 - 3(1 - x)^{2/3} + 2(1 - x)], \quad (4)$$

$$t = k[1 - (1 - x)^{1/3}]. \quad (5)$$

В приведенных выше уравнениях: k – константа скорости реакции, мин^{-1} ; t – время реакции, мин; x – соотношение жидкость/твердое вещество. Кроме того, вводится коэффициент корреляции реакций растворения, который рассчитывается с учетом приведенных выше уравнений. Из значений коэффициента корреляции следует, что экспериментальные результаты более сопоставимы с уравнением (4) ($R^2 = 0.9948$) (табл. 2). Соответственно, скорость растворения молибдена может быть вы-

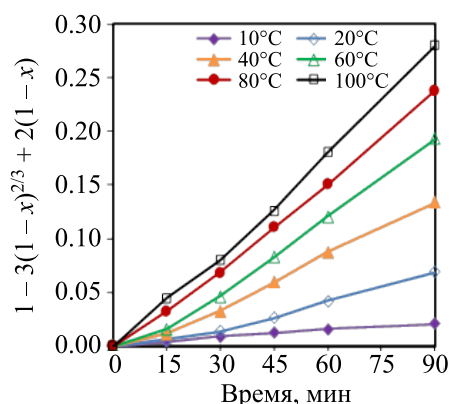


Рис. 12. Модель диффузии жидкой пленки [уравнение (4)].

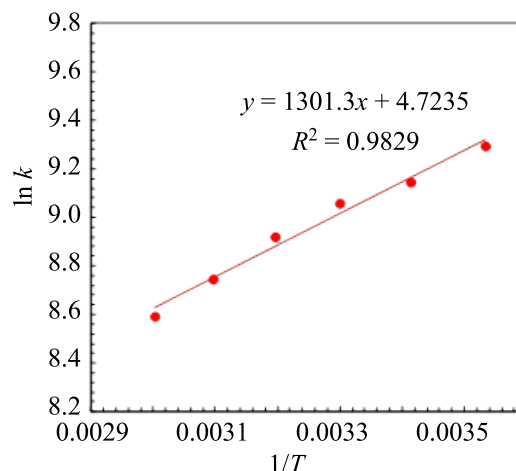


Рис. 13. График зависимости $1/T$ от $\ln k$.

ражена механизмом пленочной диффузии в модели сжимающегося ядра (рис. 12).

Энергия активации (E_a) процесса выщелачивания может быть рассчитана путем построения графика, как показано на рис. 13, с использованием уравнения Аренниуса [уравнение (6)] и экспериментальных результатов при различных температурах (10–100°C):

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (6)$$

В уравнении Аренниуса: k – константа скорости реакции, мин^{-1} ; A – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль К; T – температура, К. Величина E_a дает информацию о механизме, с помощью которого контролируются гетерогенные реакции, а именно: гетерогенные реакции, контролируемые поверхностной химической реакцией, когда $E_a > 40$ кДж/моль; механизм пленочной диффузии при $E_a < 20$ кДж/моль [19, 21, 22]. В этом исследовании значение энергии активации для молибдена было рассчитано как 10.89 кДж/моль. Результаты показывают, что процесс выщелачивания контролируется механизмом поверхностной химической реакции.

Таким образом, при изучении влияния температуры и времени прокали, размера частиц, соотношения жидкость/твердое вещество, концентрации аммиака, температуры и времени выщелачивания, а также параметров скорости перемешивания молибдена, используемого в катализаторе, показана

но, что влияние температуры и времени прокали наиболее значимо при выщелачивании металлов. Самый высокий показатель выщелачивания молибдена (82.58%) был достигнут при температуре прокали 500°C и времени прокали 120 мин. С другой стороны, из экспериментальных данных видно, что время и температура выщелачивания существенно влияют на эффективность выщелачивания металлов – максимальные значения растворения молибдена (92.74%) были достигнуты при оптимальных условиях испытаний: температура прокали 600°C, время прокали 120 мин, размер частиц +75–30 мкм, соотношение жидкость/твердое вещество 6 мл/г, концентрация аммиака 1 М, температура выщелачивания 80°C, время выщелачивания 90 мин, скорость перемешивания 400 об./мин. Результаты кинетических исследований показывают, что реакции растворения молибдена в присутствии аммиака контролируются механизмом диффузии жидкой пленки. Значение энергии активации для молибдена составило 10.89 кДж/моль. Результаты показывают, что аммиак можно использовать в качестве растворителя при выщелачивании молибдена из отработанных катализаторов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Arslandoğlu Hasan, ORCID – 0000-0002-3132-4468

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Akcil A.F., Vegliò F., Ferella F., Okudan M.D., Tuncuk A.* A review of metal recovery from spent petroleum catalysts and ash // *Waste Manage.* 2015. V. 45. P. 420–433. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.07.007>
2. *Marafi M., Stanislaus A.* Options and processes for spent catalyst handling and utilization // *J. Hazard. Mater.* 2003. V. 101. № 2. P. 123–132. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00145-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00145-6)
3. *Marafi M., Stanislaus A.* Spent catalyst waste management: a review: Part I. Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use // *Resour. Conserv. Recycl.* 2008. V. 52. № 6. P. 859–873. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.02.004>
4. *Marafi M., Stanislaus A.* Spent hydroprocessing catalyst management: a review: Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods // *Resour. Conserv. Recycl.* 2008. V. 53. № 1–2. P. 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.08.005>
5. *Dufresne P.* Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling // *Appl. Catal. A: General.* 2007. V. 322. P. 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013>
6. *Liu C., Yu Y., Zhao H.* Hydrodenitrogenation of quinoline over Ni–Mo/Al₂O₃ catalyst modified with fluorine and phosphorus // *Fuel Process. Technol.* 2005. V. 86. № 4. P. 449–460. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.05.002>
7. *Asghari I., Mousavi S.M., Amiri F., Tavassoli S.* Bioleaching of spent refinery catalysts: A review // *J. Ind. Eng. Chem.* 2013. V. 19. № 4. P. 1069–1081. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.12.005>
8. *Macaskie L.E., Mikheenko I.P., Yong P., Deplanche K., Murray A.J., Paterson-Beedle M., Vaughan D.* Today's wastes, tomorrow's materials for environmental protection // *Hydrometallurgy.* 2010. V. 104. № 3–4. P. 483–487. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.018>
9. *Pradhan J.K., Kumar S.* Metals bioleaching from electronic waste by *Chromobacterium violaceum* and *Pseudomonads* sp. // *Waste Manage. Res.* 2012. V. 30. № 11. P. 1151–1159. <https://doi.org/10.1177/0734242X12437565>
10. *Marafi A., Fukase S., Al-Marri M., Stanislaus A.* A comparative study of the effect of catalyst type on hydrotreating kinetics of kuwaiti atmospheric residue // *Energy Fuels.* 2003. V. 17. № 3. P. 661–668. <https://doi.org/10.1021/ef020177+>
11. *Arslanoğlu H., Yaraş A.* Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: Process optimization and kinetic studies // *Petrol. Sci. Technol.* 2019. V. 37. № 19. P. 2081–2093. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1618867>
12. *Yaraş A., Arslanoğlu H.* Extraction of selected metals from spent hydrodesulfurization catalyst using alkali leaching agent // *Sep. Sci. Technol.* 2020. V. 55. № 11. P. 2037–2048. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1673412>
13. *Motaghed M., Mousavi S.M., Rastegar S.O., Shojaosadati S.A.* Platinum and rhenium extraction from a spent refinery catalyst using bacillus megaterium as a cyanogenic bacterium: Statistical modeling and process optimization // *Bioresour. Technol.* 2014. V. 171. P. 401–409. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.08.032>
14. *Mishra D., Chaudhury G.R., Kim D.J., Ahn J.G.* Recovery of metal values from spent petroleum catalyst using leaching-solvent extraction technique // *Hydrometallurgy.* 2010. V. 101. № 1–2. P. 35–40. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.016>
15. *Mohapatra D., Park K.H.* Selective recovery of Mo, Co and Al from spent Co/Mo/γ-Al₂O₃ catalyst: Effect of calcination temperature // *J. Environ. Sci. Heal. Part A.* 2007. V. 42. № 4. P. 507–515. <https://doi.org/10.1080/10934520601188409>
16. *Chaudhary A.J., Donaldson J.D., Boddington S.C., Grimes S.M.* Heavy metals in the environment. Part II: A hydrochloric acid leaching process for the recovery of nickel value from a spent catalyst // *Hydrometallurgy.* 1993. V. 34. № 2. P. 137–150. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90031-8)
17. *Ognyanova A., Ozturk A.T., De Michelis I., Ferella F., Taglieri G., Akcil A., Vegliò F.* Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching // *Hydrometallurgy.* 2009. V. 100. № 1–2. P. 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.009>
18. *Visaliev M.Y., Shpirt M.Y., Kadiev K.M., Dvorkin V.I., Magomadov E.E., Khadzhev S.N.* Integrated conversion of extra-heavy crude oil and petroleum residue with the recovery of vanadium, nickel, and molybdenum // *Solid Fuel Chem.* 2012. V. 46. № 2. P. 100–107. <https://doi.org/10.3103/S0361521912020127>
19. *Arslanoğlu H., Yaraş A.* Recovery of precious metals from spent Mo–Co–Ni/Al₂O₃ catalyst in organic acid medium: process optimization and kinetic studies // *Petrol. Sci. Technol.* 2019. V. 37. № 19. P. 2081–2093. <https://doi.org/10.1080/10916466.2019.1618867>
20. *Ferella F., Ognyanova A., De Michelis I., Taglieri G., Vegliò F.* Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage // *J. Hazardous Materials.* 2011. V. 192. № 1. P. 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.005>
21. *Yaraş A., Arslanoğlu H.* Leaching behaviour of low-grade copper ore in the presence of organic acid // *Can. Metall. Quart.* 2018. V. 57. № 3. P. 319–327. <https://doi.org/10.1080/00084433.2018.1473136>
22. *Arslanoğlu H., Yaraş A.* Chalcopyrite leaching with hydrogen peroxide in formic acid medium // *Trans. Indian Inst. Met.* 2020. V. 73. № 3. P. 785–792 <https://doi.org/10.1007/s12666-020-01896-x>