



废弃物回收 加工工艺实例

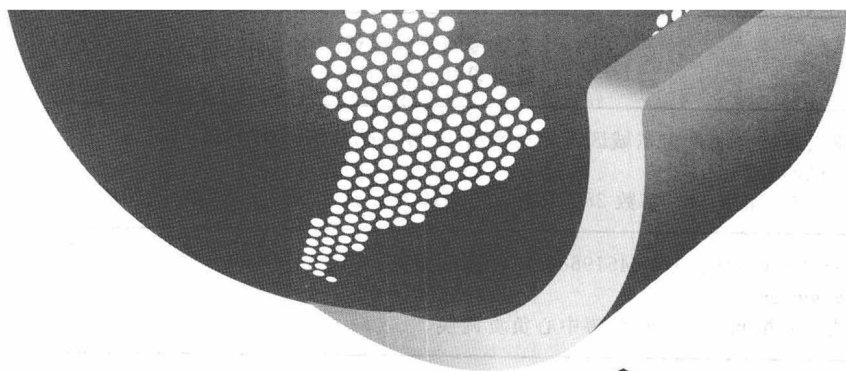
张天胜 张 浩 侯滨滨 等编



化学工业出版社



废弃物回收 加工工艺实例



化学工业出版社
· 北京 ·

前言

本书是《化工厂废弃物回收利用工艺实例》一书的续篇，如果说前书主要介绍化工厂和石油企业废弃物回收利用最新工艺的话，那么在这本书里展现在读者面前的是来自工业、农业、日常生活等多个领域废弃物回收利用工艺。

和来自化工厂的固体废弃物一样，来自其他领域的废弃物同样也会给环境带来污染，对人体健康带来危害。同样，这些废弃物中间也含有大量的有价值的物质，如果不进行有效的回收利用，也是对资源的一种浪费。经过人们多年的努力，这些废弃物的回收利用在经济上成为了可能。这些废弃物已经成为一大类重要的再生资源。随着对废弃物资源化回收利用重要性的进一步认识，采取切实有效的措施，变被动回收为主动收集，加大投入，可以使废弃物得到有效的利用，生产出人们所需要的产品，产生良好的经济效益和社会效益。

在这本书里向读者介绍废催化剂、废油脂、废橡胶、废塑料、废电池、电子废弃物、报废汽车、木质废弃物、废纤维和农业废弃物的资源化回收利用的最新工艺流程约 105 个。

本书适用于从事该方面工作的工程、生产、管理和研究人员，也适用于有关高等学校从事该方面工作的教师和学生。

本书第 1 章、第 2 章由张天胜编写，第 4 章、第 8 章由张浩、王丽编写，第 3 章、第 6 章由郑永丽编写，第 5 章、第 9 章由杜晓雪编写，第 7 章、第 10 章由侯滨滨编写。

大连理工大学高森参与了本书资料的整理工作，在此致以谢意。

由于编者的水平有限，书中不足之处在所难免，请读者给予批评指导。

编者
2011 年 9 月

目 录

第 1 章 废催化剂的回收利用	1
1.1 概述	1
1.1.1 催化剂的应用	1
1.1.2 废催化剂的产生和危害	1
1.1.3 废催化剂回收利用的重要意义	2
1.1.4 废催化剂回收利用的方法	3
1.1.5 汽车尾气净化催化剂	6
1.2 由废催化剂生产化工产品工艺实例	10
1.2.1 含钨废催化剂生产钨酸工艺	10
1.2.2 化肥废催化剂生产硫酸铝钾工艺	12
1.2.3 化肥联产甲醇废催化剂生产氯化亚铜和氧化锌工艺	13
1.2.4 废催化裂化催化剂合成 NaY 分子筛工艺	15
1.2.5 加氢脱硫废催化剂综合利用工艺	17
1.2.6 含镍废催化剂生产硝酸镍工艺	20
1.2.7 废铜-铬催化剂生产重铬酸钾和五水硫酸铜工艺	21
1.2.8 铜-锌废催化剂生产氧化锌和铜粉工艺	24
1.3 从废催化剂中回收活性物质工艺实例	26
1.3.1 从含钡废催化剂提取钡工艺	26
1.3.2 含钒废催化剂回收钒工艺	28
1.3.3 废钴钼催化剂回收钴、钼和铝工艺	30
1.3.4 从含镍废催化剂中回收镍工艺	32
1.3.5 从废银催化剂中回收银工艺	34
1.3.6 从含钨催化剂中回收钨工艺	35
1.4 从废汽车尾气净化催化剂中回收贵金属工艺实例	37
1.4.1 从粒状汽车尾气催化剂回收铂族贵金属工艺	37
1.4.2 从废载钯汽车尾气净化催化剂提取钯工艺	38
1.4.3 从汽车废催化剂中回收铂族贵金属工艺	39
第 2 章 废油脂的回收利用	41
2.1 概述	41
2.1.1 油脂	41
2.1.2 废油脂	46
2.1.3 生物柴油	54

2.2 利用废油脂生生产物柴油工艺实例	58
2.2.1 利用废油脂生生产物柴油工艺（固体酸催化剂）	59
2.2.2 利用废油脂生生产物柴油工艺（两步升温法酸催化）	60
2.2.3 利用废油脂生生产物柴油工艺（阳离子交换树脂催化）	62
2.2.4 利用废油脂生生产物柴油工艺（泡沫镍负载乙酸钾催化）	62
2.2.5 利用废油脂生生产物柴油工艺（固定化脂肪酶催化，用乙酸甲酯进行酯 交换反应）	64
2.2.6 利用废油脂生生产物柴油工艺（氢氧化钾-氢氧化钠催化两步酯交换）	65
2.2.7 利用废油脂生生产物柴油工艺（碱性离子液体催化）	66
2.2.8 利用菜籽油皂脚生生产物柴油工艺	68
2.2.9 利用酸化油生生产物柴油工艺（固定床酶法）	69
2.3 废油脂的其他应用工艺实例	70
2.3.1 利用废油脂生产锂基润滑脂工艺	70
2.3.2 利用废油脂生产金属皂工艺	72
2.3.3 利用酸化油生产聚酯多元醇工艺	73
2.3.4 利用酸化油生产混合脂肪酸工艺	75
2.3.5 废油脂合成表面活性剂烷醇酰胺工艺	76
2.3.6 利用酸化油生产环保型润滑油环氧化油甲酯工艺	78
第3章 废橡胶的处理与综合利用	81
3.1 废橡胶的分类与回收现状	81
3.2 废橡胶综合利用工艺实例	82
3.2.1 废橡胶生产胶粉工艺	82
3.2.2 废橡胶制备再生橡胶工艺	83
3.2.3 废橡胶裂解生产燃料油工艺	85
3.2.4 废橡胶裂解生产炭黑工艺	86
3.2.5 废橡胶生产防水涂料	88
第4章 废塑料综合利用	90
4.1 废塑料回收处理现状	90
4.2 废塑料综合利用工艺实例	92
4.2.1 废塑料生产聚苯乙烯磺酸钠工艺	92
4.2.2 废聚苯乙烯生产对硝基苯甲酸工艺	93
4.2.3 废塑料生产汽油、柴油工艺	94
4.2.4 聚苯乙烯废弃物生产聚氨酯防腐涂料工艺	95
4.2.5 聚苯乙烯废弃物生产改性聚苯乙烯胶黏剂工艺	96
4.2.6 废聚苯乙烯泡沫塑料生产抗冻胶黏剂工艺	98
4.2.7 废聚苯乙烯塑料生产防火涂料工艺	99
4.2.8 废聚苯乙烯生产防锈涂料工艺	100
4.2.9 废线型发泡聚苯乙烯生产膦酸磺酸化聚苯乙烯工艺	101

4.2.10	废旧聚苯乙烯生产溴代聚苯乙烯工艺	102
4.2.11	废包装聚合物生产改性沥青工艺	103
4.2.12	聚氯乙烯废弃物生产活性炭纤维工艺	105
4.2.13	废聚苯乙烯泡沫塑料生产石油树脂工艺	107
第5章	废旧电池的回收利用	110
5.1	概述	110
5.1.1	电池的应用	110
5.1.2	废旧电池的危害	111
5.1.3	废旧电池回收利用的重要意义	112
5.1.4	废旧电池回收利用的方法	113
5.2	从废旧电池中回收金属及有用物质工艺实例	114
5.2.1	废铅酸蓄电池回收铅工艺	114
5.2.2	废镍镉电池回收镉、镍工艺	115
5.2.3	废碱性锌锰电池中回收锌、高锰酸钾工艺	117
5.2.4	废锂离子电池回收钴工艺	119
5.2.5	废锂电池回收草酸钴工艺	121
5.2.6	废锌银电池回收银的工艺	123
5.3	由废旧电池制备化工产品工艺实例	124
5.3.1	废铅蓄电池制备黄丹和红丹工艺	124
5.3.2	废镍镉电池制备硫酸镍工艺	127
5.3.3	废镍镉电池制备氢氧化镍工艺	129
5.3.4	废锌锰电池中制备锰锌铁氧体工艺	130
第6章	电子废弃物资源化综合利用	132
6.1	电子废弃物及其污染	132
6.2	电子废弃物资源化综合利用工艺实例	134
6.2.1	废线路板生产氯化铁工艺	134
6.2.2	废线路板生产硫酸镍工艺	135
6.2.3	废线路板生产金工艺	137
6.2.4	废线路板生产铜工艺	138
6.2.5	废手机、废线路板生产海绵钯工艺	139
6.2.6	废显示器玻璃制备陶瓷砖工艺	141
6.2.7	废薄膜晶体管液晶显示器制备氢氧化铟工艺	142
6.2.8	废线路板的资源化利用工艺	143
6.2.9	废制冷设备的资源化利用工艺	145
第7章	报废汽车资源化技术	147
7.1	报废汽车废弃物	147
7.1.1	报废汽车金属废弃物及利用方式	147
7.1.2	报废汽车塑料废弃物及利用方式	148

7.1.3	报废汽车橡胶废弃物及利用方式	149
7.1.4	报废汽车玻璃废弃物及利用方式	150
7.2	报废汽车废弃物资源化综合利用工艺实例	151
7.2.1	报废汽车废旧铝的熔炼再生铸造铝合金工艺	151
7.2.2	汽车失效催化剂生产氯化钯工艺	156
7.2.3	汽车灯罩等连续解聚生产甲基丙烯酸甲酯工艺	158
7.2.4	报废汽车热塑性聚酯生产对苯二甲酸二辛酯工艺	160
7.2.5	报废汽车废聚碳酸酯生产双酚 A 工艺	161
7.2.6	散热器水室生产己二酸、己二胺工艺	163
7.2.7	报废汽车废玻璃生产泡沫玻璃工艺	165
第 8 章	木质废弃物回收利用	168
8.1	木质废弃物回收现状	168
8.2	木质废弃物回收工艺实例	169
8.2.1	木质废弃物生产活性炭工艺一	169
8.2.2	木质废弃物生产活性炭工艺二	170
8.2.3	木质废弃物生产乙醇工艺	171
8.2.4	木质纤维-丙烯酰胺共聚合成高分子表面活性剂工艺	173
第 9 章	废旧纤维的回收综合利用	176
9.1	概述	176
9.2	由废植物纤维制纤维素衍生物工艺实例	177
9.2.1	废植物纤维制纤维素醋酸酯工艺	177
9.2.2	废植物纤维制纤维素醚工艺	179
9.3	废聚酯纤维(涤纶)制备化工产品工艺实例	180
9.3.1	废旧聚酯制备增塑剂工艺	180
9.3.2	废旧聚酯制备对苯型不饱和聚酯树脂工艺	181
9.4	废聚丙烯腈纤维(腈纶)制备化工产品工艺实例	182
9.4.1	废腈纶制备高吸水性树脂工艺	182
9.4.2	废腈纶制备离子交换纤维工艺	183
9.4.3	废腈纶制备高分子絮凝剂工艺	184
9.5	废聚氨酯纤维(氨纶)制备聚四氢呋喃	184
第 10 章	农业废弃物资源化技术	186
10.1	农业废弃物	186
10.1.1	植物纤维性废弃物及利用方式	186
10.1.2	禽畜粪便废弃物及利用方式	187
10.1.3	农业塑料废弃物及利用方式	188
10.1.4	农村生活垃圾与乡镇工业废弃物及利用方式	189
10.2	农业废弃物资源化综合利用工艺实例	190
10.2.1	稻壳生产白炭黑、水玻璃、活性炭工艺	190

10.2.2	玉米芯生产呋喃甲醛工艺	192
10.2.3	玉米芯生产木糖醇工艺	193
10.2.4	玉米芯发酵生产 L-乳酸工艺	195
10.2.5	棉籽壳生产低聚木糖工艺	197
10.2.6	向日葵壳生产草酸工艺	199
10.2.7	麦秸生产淀粉工艺	201
10.2.8	甘蔗渣生产燃料乙醇工艺	204
10.2.9	禽畜粪便生产蝇蛆蛋白粉工艺	205
10.2.10	废聚氯乙烯塑料薄膜回收邻苯二甲酸二辛酯工艺	207
10.2.11	废聚乙烯地膜催化裂解生产燃料油工艺	208
10.2.12	煤矸石生产硫酸铝工艺	210
10.2.13	粉煤灰生产氧化铝工艺	211
参考文献		214

第1章

废催化剂的回收利用

1.1 概述

1.1.1 催化剂的应用

全世界现在开发的催化剂已达二千多种，总量有 800 万吨，其中用于炼油的占 52%，化工占 42%，环保（汽车尾气处理等）占 6%。随着科学技术和工业的进步，催化剂的使用量还会进一步增加。表 1-1 列出金属催化剂在化工和环境保护中的应用情况。

表 1-1 某些金属催化剂在化工和环境保护方面的应用

化工过程	金 属													
	Co	Cu	Cr	Fe	Mg	Mo	Ni	Pt	Pd	Rh	Sn	V	W	Zn
氨合成				✓	✓									
汽车尾气处理								✓	✓	✓				
烟气处理								✓						
脱氢			✓	✓										
甲醇合成		✓	✓	✓										
石油加氢	✓					✓	✓	✓					✓	
聚氨酯合成											✓			
硫酸生产												✓		
烃重整		✓	✓	✓			✓	✓						

1.1.2 废催化剂的产生和危害

理论上讲，催化剂不参加化学反应，一直保持原来的状态。但实际上催化剂的某些理化性质在参与化学反应后要发生变化。尤其是长时间运转以后，本来很微小的变化积累起来，催化活性和选择性就会发生明显的改变，表现出来的是催化活性和选择性的下降，甚至会使催化剂失去继续使用的价值，即失活，失活的催化剂可以通过再生等手段“复活”，但“复活”的催化剂各种性能不能完全恢复。久而久之，直至催化剂不再能承担其功能就要对催化剂进行更换。更新替换

下来不能再用的催化剂就是废催化剂，全世界每年不可避免地要产生数量可观的废催化剂。

随着世界经济的发展，废催化剂产生的量随着新催化剂使用量的增加而快速增加。大部分废催化剂都含有重金属、无机和有机污染物等。过去对废催化剂的处理方法是和其他固体废物一样填埋、固化处理、焚化等。其实，这些方法对于废催化剂的处理都不是很好的方法，在废催化剂中有大量的有用物质，特别是价格昂贵的贵金属。这样处理会污染环境，更主要的是浪费了废催化剂内部的资源，因此已被一些发达国家明令禁止使用。目前，企业竞争日趋剧烈，在环境问题上的一点疏忽都会给企业的生存和发展带来致命的打击。因而在提倡清洁生产、实现对环境零排放的今日，控制和清除废催化剂带来的污染，开发其资源都应当提到企业经营和发展的议事日程上来。

1.1.3 废催化剂回收利用的重要意义

废催化剂中含有数量较高的金属，常见的有铜、镍、钴、铬等，有的催化剂中还含有极其稀贵的金属铂、钯、钨等。在很多情况下在废催化剂中金属的含量要高于冶炼这些金属的贫矿。如冶炼镍的硅镍矿一般只含有 2.8% 的镍，而含镍废催化剂中镍的含量可达 6%~20%。生产硫酸用的钒催化剂在催化过程结束以后废催化剂中钒的含量（以 V_2O_5 计）可达 5%~6%，而国内生产 V_2O_5 使用的钒石煤原料中 V_2O_5 只有 0.8%~1.2%。据统计，在我国生产 1 吨有色金属，要开采 33 吨相应的矿石，剥离 26.6 吨围岩，还要消耗大量的煤和水。对环境更为不利的是要产生近百吨的固体废弃物和一定数量的废气和废水。由此可见，从废催化剂中回收某些有色金属和贵金属与从矿石中冶炼相比，在产品品位、投资、成本、效益方面，都占有很大的优势。因此要将废催化剂看成是一种可利用的二次矿源，从其中回收金属和其他有用组分是能够产生高经济效益的。

我国是一个发展中的大国，经济不很发达，资源利用率是比较低的。单位国民生产总值所消耗的矿物原料量是发达国家的 4~5 倍，也高于一些发展中国家。在我国境内的资源越用越少，矿产资源的危机就像水资源危机一样正在向我们逼近。尤其是那些贵金属，本来地球上藏量就不丰富，我国更为稀缺。如世界铂族金属储量约为 8.76 万吨，铂矿只有 2.46 万吨，而我国铂矿资源只占世界的 0.7%，每年产量 500kg，缺口高达 90%。据有关资料显示，我国的铁、铜、铅、锌等金属矿产资源到 21 世纪就要进入中、晚期，因此对于我国来说节约金属矿产资源是一个十分紧迫的任务。将废催化剂进行二次利用，对金属资源回收，是提高现有资源利用率的一个重要组成部分。这对我国经济的发展不仅有现实意义，也有深远的历史意义。

另外，为使催化剂具有更高的催化性能，常在催化剂中添加一些有毒的组分，如砷的化合物，六价铬的化合物等。这些组分对人体有很严重的毒害，甚至是致癌作用。在催化剂使用的过程中也会吸附一些来自原料、反应物、产物、设备的毒

物，若随着废催化剂排放，会造成环境污染。如果废催化剂没有进行处理而任意堆放，除了占据宝贵的土地资源外，还会使废催化剂中的毒物由于雨水的冲刷流失浸入地下，污染土壤、地表水和地下水，给人类带来危害。废催化剂的露天堆放由于日光照射和高温会释放出有害气体，如 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 、挥发性有机物等，污染空气。废催化剂还会在大气中扩散增加大气中颗粒物的量。由于大气的流动作用，还会使有害物迁移到更远的地方造成更大范围的污染。对废催化剂进行有效的回收利用，可使废催化剂实现减量化和无害化，解决环境污染问题，可以产生十分重要的社会效益。

1.1.4 废催化剂回收利用的方法

废催化剂回收利用的方法一般有五种：干法、湿法、干湿结合法、不分离法和分离法。

1.1.4.1 干法

利用加热装置将废催化剂与还原剂、助熔剂一起熔融，此时金属组分被还原，熔融成金属或合金回收，催化剂的载体和助熔剂生成炉渣排去。在废催化剂中金属的组分和量是不同的，因而熔融的温度也不相同。由于催化剂的更换是有一定期限的，这个期限有时还很长，所以每次替换下来的废催化剂的量并不是很多，有时可以将废催化剂作为矿源夹在矿石中熔炼。在干法处理废催化剂时，由于温度较高，处理过程中还会释放出二氧化硫等气体，此时需用石灰水吸收。干法还包括氧化焙烧、升华和氯化挥发等过程，常见 $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Cu-Ni 、 Ni-Cr 等催化剂都可以用干法回收其中有用的金属。

干法的优点是可以有效除去废催化剂中的炭、有机物残渣及某些杂质，如砷、硫和卤素等；载体可以以炉渣的形式与熔态金属分离；回收产品的形式是富集的金属或合金。干法的缺点是耗能较高，因过程在高温下进行，故需要耐高温设备，从而提高了处理成本；由于某些金属形成挥发性卤化物会造成金属的损失，这些卤化物还会对设备产生腐蚀。

1.1.4.2 湿法

用酸碱或其他溶剂溶解废催化剂的主要组分，通过过滤除杂，经分离后，一般能得到难溶于水的硫化物或金属的氢氧化物，干燥后可按需要进一步加工成最终产品。有的产品可用作催化剂的原料。

电解法、离子交换树脂吸附法、萃取和反萃取法都属于湿法。加氢脱硫催化剂、贵金属催化剂、铜系和镍系催化剂多采用湿法回收。

湿法的优点是在低温条件下水溶性介质中结合溶剂萃取、沉淀、离子交换、液相分离和电积方法实现金属和杂质的分离。其不足之处在于湿法处理废催化剂载体多以不溶性残渣形式出现，如无法找到适当的、低成本的处理方法，这些固体废弃物会造成二次污染；如在湿法处理时载体和金属一起溶解，再将金属和载体分离会产生体积很大的废液。

1.1.4.3 干湿结合法

如果废催化剂含有两种或两种以上组分，一般不宜采用单独的干法或湿法进行回收利用。而采用干湿结合法能达到最佳的处理效果。此法多用于回收物的精制，如在铂-铼重整废催化剂回收时，先浸出铼以后，用干法煅烧铂残渣，再用湿法将铂浸出。

1.1.4.4 不分离法

此法不将废催化剂活性组分与载体分离，或不对两种或两种以上活性组分进行分离，而直接将废催化剂处理回收。如在回收 Fe-Cr 中温变换废催化剂时，一般不将浸出液中 Fe、Cr 组分分离，而直接重新制备新催化剂；在回收生产苯二甲酸二甲酯（DMT）和对苯二甲酸（TA）用的 Co-Mn 废催化剂时，也不分离 Co-Mn，而是按工艺要求调节 Co/Mn 比例，直接返回系统中重新使用。

该法不分离组分和载体，耗能少、成本低，各种形态的废弃物排放少，不造成二次污染。故常用于废催化剂的回收利用。

1.1.4.5 分离法

包括磁分离法和膜分离法。前者用于镍、铁、钒等铁磁体金属，它们在磁场中显示出磁性，催化剂中毒程度不同，显示出来的磁性不同，因而可用强磁场将不同磁性的金属分离开来。利用这种磁分离技术可将中毒轻、磁性较弱的催化剂回收而重新使用。

膜分离则用于要对产物和催化剂进行分离的体系。陶瓷膜在催化剂与反应产物分离中进行的是错流过滤。料液在循环侧循环，膜表面截留住分子筛催化剂，而反应产物则透过膜孔渗出。应用膜分离技术，催化剂可用超细粉体，相同量的催化剂可以达到更高的催化效果。催化剂的损失可大大降低，洗涤脱盐后再生效果好，能延长催化剂的使用寿命。另一方面还可以降低产品中杂质含量，提高其品质。

这里应当指出，废催化剂回收利用方法是具有极强针对性的，对于某一种废催化剂回收利用所能采用的方法似乎很多，但具体采用哪种方法，所要考虑的因素还是很多的，这里包括催化剂的组成、活性组分的量和状态、载体种类等。也要考虑企业设备状况以及回收催化剂的价值、性能、回收率、回收成本等。表 1-2 列出一些废催化剂回收利用可采用的方法。

废催化剂回收利用时，首先要对废催化剂进行预处理，除去废催化剂表面所吸附的水分、有机物、硫和其他有害物，改变废催化剂的内在结构和外形，使之有利于以后的处理工序。预处理所采用的方法主要有干燥、焙烧、脱脂、氧化还原等。对废催化剂进行预处理之后，还要将催化剂中的活性组分和载体进行分离，以便对活性组分进行回收利用。对废催化剂的回收利用，目前主要的方向有两个，一是将活性组分通过化工过程制成附加值更高的化工产品，将废催化剂投入到其他的应用中；另外就是将活性组分提取出来，加工制成原来的催化剂。

表 1-2 废催化剂回收利用方法

金属	活性组分形态	载体	用途	回收方法			
				干法	湿法	干湿结合	不分离法
Al	Al(OH) ₃	无	烷基化				○
	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	无	催化裂化、异构化				○
	Al-Ti(OH) ₃	无	聚合				○
Co	Co	无	羰基合成	○	○		
Cr	Cr(OH) ₃	无	有机合成	○			○
	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	脱氢环化				
	Cr ₂ O ₃ · CuO	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	有机合成、加氢	○			
	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	聚合	○			
	Cr ₂ O ₃ · ZnO	无	甲醇高压合成	○			
Cu	Cu(OH) ₂	无	有机合成		○		
	CuCl ₂	Al ₂ O ₃	氯乙烯合成		○		
	CuO · NiO	SiO ₂	加氢		○		
Fe	Fe(OH) ₃ /Fe ₃ O ₄	无	有机合成	○			
	FeS	无	脱硫	○			
Mn	MnO ₂	无	有机合成	○	○		
	MnO ₂ · CoO	无	对苯二甲酸合成	○	○		
Mo	Mo	无	有机合成	○	○		○
	MoO ₃ · CoO · NiO	Al ₂ O ₃	加氢脱硫	○	○	○	
	MoO ₃ · Bi ₂ O ₃	SiO ₂	生产丙烯腈、气相氧化		○		
	MoO ₃ · Fe ₂ O ₃	无	甲醛合成	○			
	MoO ₃ · V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	马来酸酐合成		○	○	
Ni	Ni	无	有机合成、加氢	○	○		
	NiO	白土	加氢	○	○		
	NiO	SiO ₂	加氢	○	○		
贵金属	Pt	Al ₂ O ₃	重整、汽车尾气处理		○		○
	Pt	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	重整、异构化		○		
	Pt	Al ₂ O ₃ · MgO	汽车尾气处理		○		
	Pt-Rh	无	硝酸生产、氧化		○		
	Pd	Al ₂ O ₃	加氢、汽车尾气处理		○		
	Pd	SiO ₂	加氢				
	Pd	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · MgO	汽车尾气处理		○		
	Pt-Pd	Al ₂ O ₃	汽车尾气处理		○		
	Pt-Pd	Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · MgO	汽车尾气处理		○		
	Ag	无	甲醛生产		○		
	Ag	Al ₂ O ₃	氧化		○		
	Pt-Ru	Al ₂ O ₃	重整			○	
Sb	Sb ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃	SiO ₂	丙烯腈合成	○			
V	V ₂ O ₅	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	气相氧化		○		
	V ₂ O ₅ · K ₂ SO ₄	SiO ₂	生产硫酸	○			
W	WO ₃ · NiO	Al ₂ O ₃ · SiO ₂	加氢裂化			○	
Zn	Zn(OH) ₂	无	有机合成	○			
	ZnO	Al ₂ O ₃	醋酸乙烯合成		○		
	ZnS	无	脱硫	○			

1.1.5 汽车尾气净化催化剂

汽车工业的迅猛发展，除了在交通运输、日常生活方面带来便利和舒适外，同时也带来大气的污染。随着汽车数量的快速增长，除了给城市道路交通带来拥堵外，汽车排放的污染物在城市大气污染中分担率也越来越高。在我国，由于汽车尤其是小汽车拥有量的迅猛增长，这种情况更加引起了人们的注意。2009 年我国首次成为世界汽车产销第一大国，全国汽车产量 1379.1 万辆，销量 1364.5 万辆，机动车的保有量接近 1.7 亿辆。

汽车排放的尾气中，除氮气、氧气、水为无害物外，其余均为有害物。汽油车产生的主要污染物是烃类化合物（HC）、一氧化碳（CO）和氮氧化物（ NO_x ），而柴油车产生的污染物有所不同，主要是颗粒物（PM）和氮氧化物（ NO_x ）。其中 CO 会导致人体输氧器官的输氧功能下降，未完全燃烧的烃类化合物有致癌作用，PM 导致空气能见度下降，还影响人的呼吸系统， NO_x 则可导致酸雨、水体富营养化、空气能见度下降及产生光化学烟雾等，对人体影响是降低肺功能和人体抗病毒感染能力。这些污染物的排放使大气质量严重下降。在我国由于汽车总量巨大，这些污染物的排放量也特别巨大。2009 年我国机动车排放的污染物总量为 5143.3 万吨，其中 CO 4018.8 万吨、HC 482.2 万吨、 NO_x 583.3 万吨、PM 59.0 万吨。汽车排放的 CO 和 HC 占其大气总量的 70%，而 NO_x 和 PM 更要超过 90%。

为限制汽车尾气污染物的排放和大气污染，许多国家按照汽车技术的发展水平和国情，制定了汽车尾气排放的限制法规。为使法规实现，从技术角度来看，控制汽车尾气排放的措施包括机内净化和后处理净化。前者以改善发动机燃烧过程为主要内容，后处理净化又称机外净化，在不影响或少影响发动机其他性能的同时，在排气系统中安装尾气净化装置，在尾气排入大气之前，利用净化装置将尾气中的有害成分转化为无害物。汽车尾气净化装置主要有热反应器和催化反应器。前者利用尾气所带热量将 CO 和 HC 转化为 CO_2 和水。催化反应器则是利用催化剂将 CO、HC 和 NO_x 转化为 CO_2 、水和 N_2 。热反应器转化率有限，又不能对 NO_x 进行处理。因此催化反应器是解决尾气污染主要的装置。目前，发达国家生产的汽油车几乎都安装有催化反应器。

汽车尾气净化催化剂的研究始于 20 世纪 60 年代。催化剂的研究和应用主要经历以下阶段：

（1）铂-钯氧化型催化剂 在 20 世纪 70 年代，由于当时的环保法规只要求限制 CO 和 HC 的排放，使用铂-钯氧化型催化剂即可有效去除尾气中的 CO 和 HC。

（2）铂-铑双金属催化剂 20 世纪 70 年代以后，一些国家提出对 NO_x 的排放进行控制。后来经研究发现，铑对氮氧化物的处理有很好的催化活性，于是产生了铂-铑双金属催化剂。但因成本高，易受铅的毒化，故推广受到影响。

(3) 铂-钯-铑三效催化剂 (TWC) 由于钯的价格稍低、耐热性好, 因此从 20 世纪 80 年代起, 在铂-铑双金属催化剂中引进钯, 制成了铂-钯-铑三效催化剂 (TWC), 使汽车排放的污染物中 NO_x 在 CO、氢的作用下分解成氮气和氧气, HC 和 CO 在催化剂的作用下亦可充分氧化成 CO_2 和水。

(4) 全钯型三效催化剂 由于钯的价格稍低, 来源较广泛, 使用钯代替或部分代替铑和铂, 可以更合理利用贵金属资源。全钯型三效催化剂还具有更好的高温热稳定性和快速起燃特性。近年来, 国外有人研制出有较好净化性能的全钯三效催化剂。

汽车尾气净化催化剂长时间使用导致劣化, 无法对汽车尾气中污染物进行有效的净化, 时间一长必须对其进行再生甚至更换。更换下来的废催化剂含有大量的贵金属, 从经济利益和环境角度来看, 是绝对不可以抛弃的。废汽车尾气净化催化剂的回收利用方向只有是对其中的贵金属进行回收, 经加工重新用于汽车尾气的净化。

自 20 世纪 70 年代以来, 世界各国对治理汽车尾气污染日渐重现, 对汽车尾气中的 HC、CO 和氮氧化物排放做出了严格的限制。生产汽车尾气净化催化剂所需的铂、钯、铑的用量明显增加, 全世界对这三种金属的用量从 1992 年的 72.2 吨, 提高到 1996 年的 120 吨, 到 2001 年达到 240.2 吨。汽车尾气催化剂逐渐成了这些金属最主要的应用领域和二次资源, 不仅数量巨大、价值高, 而且在废催化剂中的含量要远高于最富矿体。催化剂的劣化并没有使这些金属的含量明显减少, 废汽车尾气催化剂中贵金属的回收有着相当大的价值。因此世界上许多国家都非常重视废汽车尾气净化催化剂中贵金属的回收, 在某种意义上来说, 此项工作的研究成了世界性的重要课题。

对于从废汽车尾气净化催化剂中回收贵金属方法的研究, 经科研人员多年辛勤工作, 已取得很大的进展, 和一般废催化剂的回收利用有共同点也有不同之处, 单独处理废汽车尾气净化催化剂包括粗提和精炼两部分。粗提的方法有火法和湿法两种, 精炼一般用湿法。

1.1.5.1 火法 包括等离子体熔炼、金属捕集和氯化挥发等。

(1) 等离子体熔炼 用等离子体熔炼废汽车尾气净化催化剂。将废催化剂研磨后与铁粉、铁红或铁矿石等物料混合后加入等离子炉, 用高温等离子焰 (温度高于 2000°C) 熔炼, 产生炉渣和铁熔体 (铁合金), 铁熔体捕集了废催化剂中的贵金属, 将铁熔体雾化成粉末, 再用酸浸出, 可得到贵金属的富集物。铁熔体金属回收率: 铂 80%~90%, 钯 80%~90%, 铑 65%~75%。

由于等离子弧的热通量高, 熔炼的速率和效率都非常高, 此法的特点是富集比大, 流程简单, 不产生废水和废气, 其发展颇具潜力。

(2) 金属捕集法 利用金属基体捕集贵金属。捕集金属的选择要考虑和贵金属的互溶性、熔点、化学性质和炉渣夹带造成金属的损失, 通常用的捕集金属有铁、

铜、镍、铅、镍冰铜等。高温时铂族贵金属进入捕集金属熔体，废催化剂载体和熔剂形成炉渣，实现分离。

金属捕集法常用于处理难熔载体和贵金属含量较低的废催化剂。和等离子体熔融法相比，该法所用的温度低，有利于控制渣的组分，渣的腐蚀性小，还原气氛弱，载体中二氧化硅不会被还原。废催化剂可以直接送到金属冶炼厂处理，只要调整炉料即可，不用增加额外负担，操作费用也很低，缺点是铑的回收率较低。

铜捕集通常在电弧炉里进行，铜为捕集剂，炉渣为 $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系。处理前将废催化剂磨细，根据催化剂的组成加入二氧化硅、石灰和氧化亚铁，金属捕集剂以碳酸铜的形式加入，也可以用氧化铜或氧化铜矿石。处理装置可用电弧炉，也可用顶吹转炉。所产生的铜合金送冶炼厂回收贵金属，捕集了贵金属的铜熔体用水或空气雾化成粉状，再用湿法处理。熔炼只需要较低的温度（400～500℃）和较弱的还原气氛。

镍捕集是将废催化剂和其他炉料置于电弧炉中混合熔炼，贵金属富集在冰镍中，陶瓷基体以炉渣形式排出。从冰镍中回收贵金属按常规方式进行。此法可用于含铅高的废催化剂的处理。

铅捕集贵金属可在鼓风炉或电弧炉中进行，常用碳或一氧化碳造成炉中还原气氛，铅从化合状态还原为金属过程中捕集贵金属。催化剂载体在高温下和熔剂造渣分离除去，得捕集了贵金属的粗铅。最后在转炉中选择性氧化铅，富集贵金属。

镍冰铜捕集铂族贵金属，是很好的捕集剂，此法熔炼温度低，冰铜的浸润能力强，后续处理方法较多。是一种具有发展潜力的方法。

(3) 氯化气相挥发法 氯化气相挥发法是利用贵金属在高温下和氯化剂反应，选择性氯化生成易挥发并可溶的氯化物，然后在冷凝区凝聚，或用水浸出，将贵金属转入水相，实现与载体的分离，进行贵金属的富集和提取。

含贵金属的废催化剂可以和碳酸钾、碳酸钠、碳酸锂混合，或与氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化铝（气态）混合，还可以和氟化钙、氟化钠混合。在氯气气流中亦可通入一氧化碳、二氧化碳、氮气、二氧化氮等气体，以降低氯化温度和提高贵金属盐的挥发性。

将废催化剂先粉碎至 50mm 左右，加入氯化钠以提供更多氯离子，再加入到氯化反应器中。氯化前先通空气进行焙烧，以除去会消耗氯气，并和氯反应生成光气的碳。焙烧时还要通入一氧化碳，使贵金属的氧化物还原为元素状态。氯化时只需提供一定的氯气气流即可，反应温度维持在 600～1200℃。此时铅也发生氯化，要消耗氯气。氯化反应完毕，并使反应器冷却后，向柱中通入蒸汽或热水冲洗数次，以保证贵金属盐类能充分溶解。用二氧化硫和二氧化碲沉淀、过滤，可得贵金属富集物（滤饼）。趁热过滤，使铅盐留在溶液中，用碳酸钠使铅以碳酸铅形式沉淀出来。该方法贵金属回收率：Pt 85%～90%、Pd 85%～90%、Rh 85%～90%。

对于含贵金属并以氧化铝为载体的废汽车尾气净化催化剂，由于氧化铝能和氯

气反应，生成易升华的氯化铝，利用气相挥发载体，可以得到含贵金属的残留物。将废催化剂和炭粉混合，在氯化反应器中，氯气气流 800℃ 加热 8h，氧化铝转化为氯化铝，挥发。从残留物中回收贵金属，回收率可大于 99%。

氯化气相挥发法回收贵金属工艺简单、试剂费用低，催化剂载体可以反复使用，铈的回收率可高达 85%~90%。其缺点是在高温下操作，氯气是有毒气体，有较强腐蚀性，对设备要求较高，还要处理有毒气体，如光气。

1.1.5.2 湿法

火法处理废汽车尾气净化催化剂投资较大，能耗高。另外是高温作业，铅容易外溢，造成二次污染，于是开发了湿法回收工艺。

(1) 溶解载体法 利用废催化剂载体和活性物质对某种试剂反应活性的差别，将载体溶解，使之进入溶液，活性物质贵金属不溶，留在浸出渣中，然后再由浸出渣中提取贵金属。该法适用于处理载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的粒状或压制的催化剂。载体的溶解方法有酸溶和碱溶二种，还可以分为常压溶解和加压溶解二类。如果试剂对金属材料的腐蚀性不强，加压可以提高溶解速率和效率，易于实现工业化，应当是一种重要的发展方向。

在酸法溶解中，常用硫酸作浸出剂。硫酸沸点高、挥发性小，与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作用强，另外硫酸廉价易得，是一种很好的浸出剂。硫酸法溶解载体又有直接硫酸浸出和硫酸盐化焙烧-水浸出两种操作方法。前者将废催化剂磨细至 200 目，用较浓硫酸在 100~110℃ 条件下搅拌溶解、过滤，滤液用含二氧化碲的铝粉处理，置换出少量溶解的贵金属和铅，滤液中硫酸铝经蒸发浓缩制明矾。滤渣和置换物合并，用盐酸和氯气浸出提取贵金属，浸出液中贵金属用二硫化硫沉淀，得贵金属富集物。残液加热过滤，使氯化铅留下溶液中，冷却，得氯化铅结晶。在硫酸直接浸出法中载体溶解率和催化剂磨细程度、硫酸浓度、液固比、反应温度、反应时间和搅拌强度均有关。硫酸盐化焙烧-水浸法是将废催化剂研磨碎之后，与三倍量的浓硫酸搅拌均匀后在马弗炉中焙烧，再用水浸焙烧产物，并进行液固分离。有时为提高氧化铝的转化率，还要进行多次焙烧和浸出。氧化铝的转化与焙烧温度、时间、物料粒度、硫酸用量均有关。酸法溶解的特点是回收率高，处理费用低，副产品明矾仍有利用价值，但其过程复杂，方法的经济性难以确定。

碱法溶解常在高温高压下进行，将废催化剂研磨碎之后，用氢氧化钠（或加氢氧化钾）溶液在 150℃ 和高压下进行碱性溶解浸出，贵金属留在渣中。碱溶解法需一定压力，对设备有较高的要求，且溶液黏度大，致使固液分离难度加大，试剂消耗量也较大。

(2) 全溶法 在溶解过程中控制氧化条件，溶解载体的同时或稍后时间里加入氧化剂，提高溶液的氧化气氛，使贵金属同时被氧化，得到普通金属/贵金属比很高的溶液，此贵金属贫溶液可采用多种方法（如树脂吸附）进行富集，得到富集