

# 廢觸媒資源化利用與展望

張國慶

台灣區資源再生工業同業公會顧問

## 一、前言

大部份的化工製程中，都需要藉助於觸媒的催化作用以降低反應溫度、壓力或改變其選擇性。目前全世界已開發成功的各種觸媒約有 2000 多種，根據資料顯示，全世界每年消耗的觸媒數量約為 80 萬噸(不包括硫酸和氫氟酸用的觸媒)，其中煉油廠觸媒約占 52%，化工廠用觸媒約占 42%，而環保用觸媒(含汽車轉化器)約占 6%。另根據 Frost & Sullivan 公司的預測，今後十年內，煉油用觸媒將增長 5%，化工用觸媒將增長 1~2%，環保用觸媒將增長 13%。觸媒在使用過程中，易遭受有機物或金屬之沉積、阻塞、毒化、燒結及物理性破壞，而導致其部分或整體活性降低，同時引起系統阻力上昇，使得必須定期進行更換以維持系統的正常運作。更換後之廢棄觸媒稱之為廢觸媒，此類廢棄物除了本身載體所含之金屬外，同時也吸附了催化過程中所可能帶來的金屬雜質，若不將其進行資源化處理，不僅對環境造成污染，同時也形成金屬資源的浪費。近年來，由於金屬價格大幅上揚，廢觸媒的資源化處理，已取得了相當顯著的經濟效益，也逐漸成為國際間各國相當重視的議題。

## 二、廢觸媒的資源化方法

廢觸媒的種類繁多，除了少部分觸媒以液相型態應用，大部份仍以固體型態應用於各種化工或石化製程。固體型態之觸媒載體主要以  $Al_2O_3$  為主，少部份也有以矽藻土或矽膠為主(如磷鉬酸鉍及硫酸觸媒等)。一般觸媒載體上會塗佈一種或多種有色金屬，甚至是貴金屬成分，而觸媒在催化過程中亦可能會有外來金屬沉積附著於其上，因此廢觸媒的資源化方法，必須根據廢觸媒所含的載體、金屬成份及含量、處理成本、回收率等條件，選擇一種最佳的處理方法。本文便以含鎢廢觸媒的資源化方法為例，作一簡單的介紹。

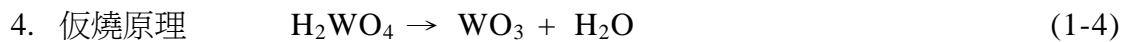
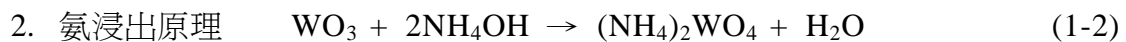


一般含鎢廢觸媒中的鎢成份主要以硫化鎢及氧化鎢等形式存在，工業上常用的處理方法，有氧化焙燒-氨浸法，氧化焙燒-碱浸法及碳酸鈉燒結法等。

### (一) 氧化焙燒-氨浸法

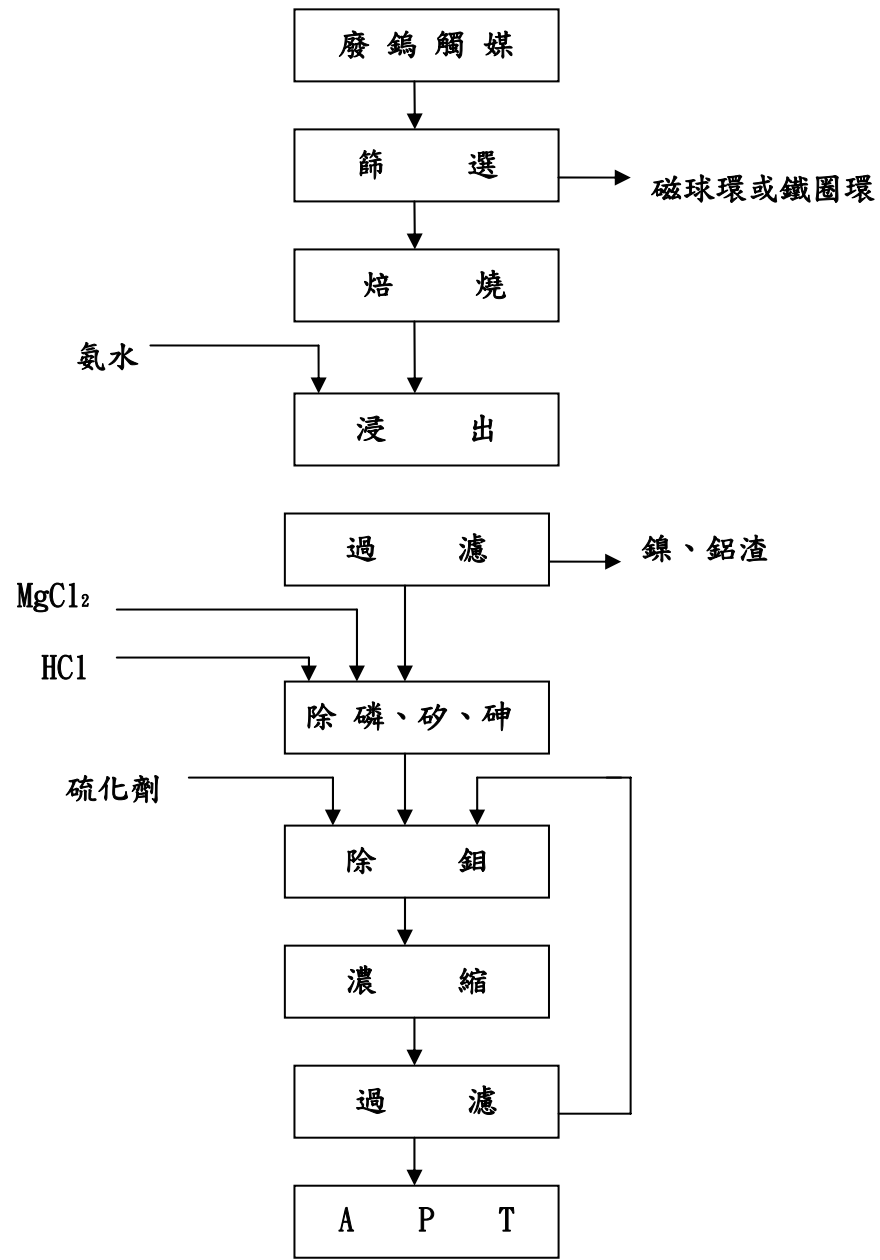
通常含鎢廢觸媒於焙燒爐中進行焙燒可分兩階段反應。第一階段溫度控制在  $600^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$ ，目的為去除廢觸媒中的有機物和積碳，第二階段為氧化階段，溫度控制於  $700^{\circ}\text{C}\sim 750^{\circ}\text{C}$ ，主要係將廢觸媒中的  $\text{WS}_2$  氧化為  $\text{WO}_3$  燒礦(式 1-1)。經焙燒爐氧化所得之  $\text{WO}_3$ ，以 20% 氨水浸出，可得到鎢酸銨溶液(式 1-2)。該溶液經由濃縮、中和、結晶與加硫脫鉬後，成為仲鎢酸銨返回濃縮槽，所得之仲鎢酸銨再以鹽酸(或硝酸)，使之轉化為鎢酸沉澱(式 1-3)，經過濾與乾燥後即可獲得三氧化鎢成品(式 1-4)。反應流程如圖一所示。

主要反應方程式如下：

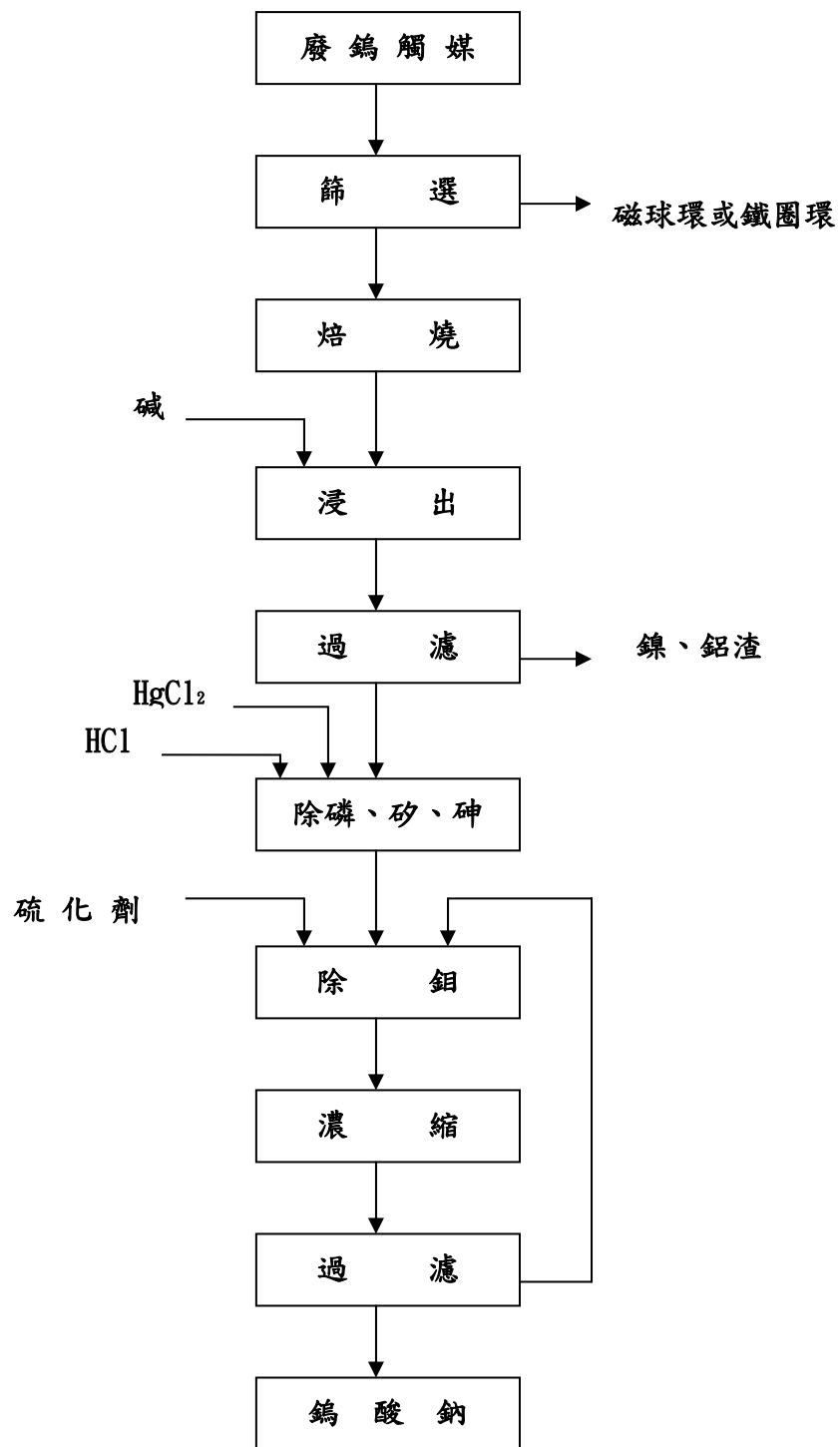


### (二) 氧化焙燒-碱浸法

將廢觸媒以  $850^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$  於富氧氣氛下焙燒，製成  $\text{WO}_3$  燒礦(式 2-1)。所得之燒礦經粉碎後，以液碱浸出，可得到粗級鎢酸鈉溶液(式 2-2)。該溶液經由除矽、除磷以及加硫脫鉬後，加熱至  $80^{\circ}\text{C}$ ，並加入氯化鈣生成鎢酸鈣(人造白鎢)沉澱。所生成之鎢酸鈣再以無機酸轉化成鎢酸沉澱(式 2-3)，經由過濾與乾燥後即可獲得三氧化鎢成品(式 2-4)。反應流程如圖二所示。

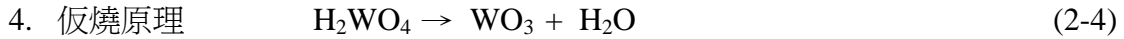
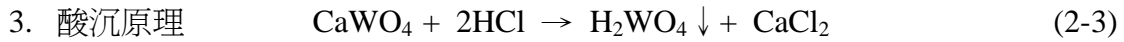
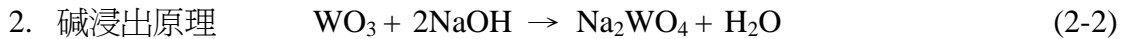


圖一 廢觸媒氧化焙燒-氨浸法流程



圖二 廢觸媒氧化焙燒-碱浸法

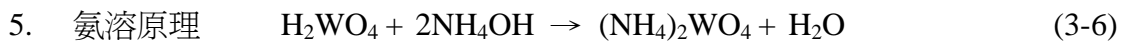
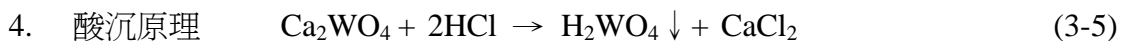
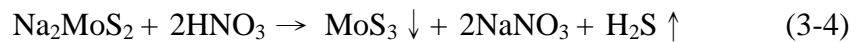
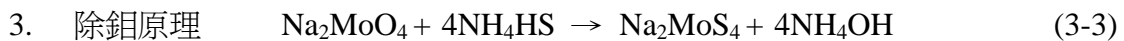
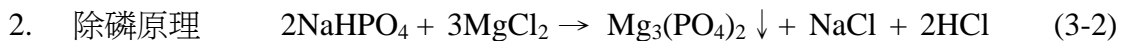
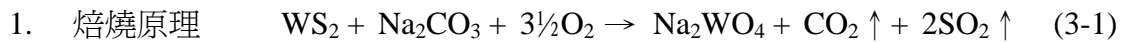
主要反應方程式如下：

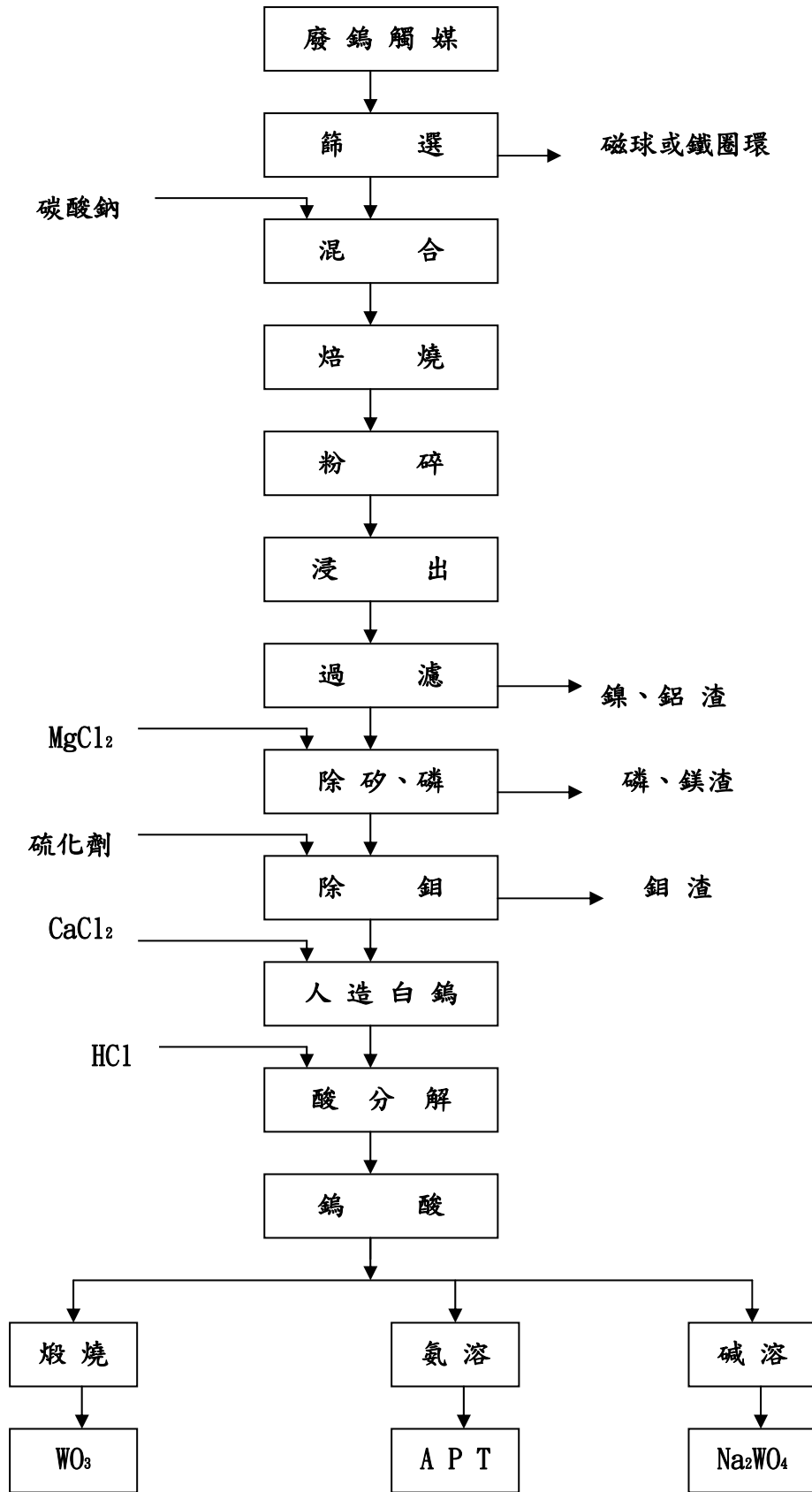


### (三) 碳酸鈉燒結法

廢觸媒經篩除所攜出之磁球、拉西環或白鐵圈環後，加入理論量 1.8 倍之碳酸鈉進行混合，接著送入焙燒爐控以 850°C-900°C 於富氧氣氛下焙燒，使硫化鎢轉化成鎢酸鈉燒礦(式 3-1)。燒礦經粉碎後，以熱水進行浸出，再以壓濾機使固體(氧化鋁、鈷、鎳渣)與液體分離。得到之鎢酸鈉溶液可藉由加入氧化鎂(或氯化鎂)進行除磷(式 3-2)，以及利用硫化程序進行除鉬(式 3-3 及 3-4)。所得之母液再以前述方式製成鎢酸鈣(人造白鎢)，接著利用鹽酸將之轉化成鎢酸沉澱(式 3-5)，經乾燥後即可得到三氧化鎢成品。鎢酸若經以氨水(或液鹼)溶解則生成鎢酸銨(或鎢酸鈉)溶液(式 3-6)，可再經由濃縮、結晶後製成鎢酸銨(或鎢酸鈉)成品。反應流程如圖三所示。

主要反應方程式如下：





圖三 碳酸鈉燒結法

### 三、廢觸媒資源化現況

國內廢觸媒資源化工業的發展，相較於美、日與歐洲等國，開始的時間較晚。日本早於 50 年代，便開始著手進行廢觸媒的回收利用。早期主要以回收貴金屬為主，1955 年開始回收鎳等有色金屬，而於 1970 年日本頒佈法律，將廢觸媒列為環境污染物，1974 年成立廢觸媒回收協會。美國環保法規也早在多年前便嚴格規定，禁止將廢觸媒直接傾倒和掩埋須要繳納巨額稅金。德國 Degussa 公司，於 1968 年開始利用鉑網廢觸媒回收鉑族金屬。而中國大陸自 1971 年撫順石化三廠，以廢重整催化劑中回收鉑和銻等稀有貴金屬，而後便開始有許多企業和研究單位，都陸續投入了廢觸媒資源化的研究工作，開展了廢觸媒資源化利用的產業，如華瑞鈳業(前瀋陽製鈳廠)、虹京鈳業及敬泰實業公司，年處理量都在 1.5 萬噸以上。國內最早是由福誼公司於 1984 年以碳酸鈉焙燒製程回收加氫脫硫觸媒中之鉑、鈳金屬，製成鉑、鈳鹽類及鈳鐵合金。近年來，由於金屬價格飆漲，廢觸媒之經濟價格已引起相關業界的注目，因此最近由清除業者所轉投資的有虹科資源股份有限公司(由虹京公司轉投資)及祥佑資源股份有限公司(由前凡寶公司投資)，亦投入加氫脫硫廢觸媒資源化行業。另外在貴金屬廢觸媒回收方面，國內相關廠家也積極準備投入生產。

然而廢觸媒資源化產業中普遍存在於的問題為無法有效且全面的資源化。現今的回收廠家在進行廢觸媒資源化的處理時，通常只提取廢觸媒其中一項或兩項金屬，對於廢觸媒的其他成分(例如觸媒載體)，並未能加以回收利用。其中可能包含資源化技術開發的不足以及資源化管理架構尚未完善，對於無法對於廢觸媒進行全面性的資源化回收，殊為可惜。

### 四、結 論

全球每年所產生的廢觸媒量約為 60~80 萬噸，其中大部份皆含有一種或多種金屬及其氧化物，這些金屬含量遠高於天然礦石中的金屬含量，從資源回收的觀點，應予以有效的回收利用。而以廢觸媒作為二次資源進行回收利用，不僅可以避免廢觸媒帶來環境上的污染，且可以減少金屬資源的浪費，同時帶來巨大的經濟效益。此外，隨著世界礦產日益枯竭，處理成本越來越高，以廢觸媒作為二次資源的利用，可紓解資源不足及改善環境，勢必引起全世界的關注。在環境保護和資源再利用之雙重角度下，廢觸媒的資源化，日益受到各界的重視，廢觸媒資源化產業將可持續蓬勃發展。目前國內外都對廢觸媒的資源化進行大量的研究，



也開啓了以廢觸媒回收的資源化產業。國內貴金屬觸媒，大部份仍輸出國外回收，實應積極發展適合國內回收的流程，以符合資源化產業的目的。而國內對於那些金屬含量較低，成份複雜回收價值較低的硫酸廠含鈳廢觸媒，則未做任何資源化處理，以及較大宗的加氫脫硫觸媒回收後，含鋁、鎳殘渣之再利用，這些都是今後廢觸媒資源化產業，未來所必須努力發展的方向。

## 參考文獻

1. 蔡尚林，廢觸媒資源化處理、環保月刊 1(4) (2001) p.152~159
2. 巢亞軍、熊長芳、朱超,廢工業催化劑回收技術進展、工業催化 14(2) (2006) p.64~67
3. 王德義、于江龍、譚業花,工業廢催化劑回收利用與環境保護、再生資源研究 4 (2006) p.27~30
4. 張文補，從廢催化劑回收鎢、鉬、鈷、鋁的研究進展評述,中國資源綜合利用 11(11) (2005) p.33~35
5. 張文補，含鎢工業催化劑研究的某些新進展，中國鎢業 19(2) (2004) p.26~31
6. 李洪桂，鎢、鉬、鎳的濕法冶金，濕法冶金手冊、冶金工業出版社(2005) p.895
7. 蔡尚林，廢觸媒資源化與管理、資源廢棄物回收再利用管理，環保署、國立台北科技大學出版(1999) p.27-1~31