

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C22B 34/34

C22B 34/32 C22B 7/00

C22B 3/12



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99807315.6

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1187460C

[22] 申请日 1999.5.6 [21] 申请号 99807315.6

[30] 优先权

[32] 1998. 5. 8 [33] US [31] 60/084,708

[86] 国际申请 PCT/US1999/009894 1999.5.6

[87] 国际公布 WO1999/058732 英 1999.11.18

[85] 进入国家阶段日期 2000.12.12

[71] 专利权人 壳牌石油公司

地址 美国得克萨斯州

[72] 发明人 J·T·维尔 K·A·安德森

R·M·克瓦莱斯基

审查员 孙红花

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 杰

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 通过碱浸法从废催化剂中回收金属
的方法

[57] 摘要

提供一种从催化剂中回收金属的方法，所述方法包括收集一种或多种含有至少两种金属硫化物的催化剂；对催化剂除油；在常压碱性浸提步骤中浸提催化剂；将浸提浆液分离成第一液体物流和第一固体；在碱性加压浸提过程中浸提第一固体；将第二浸提浆液分离为第二液体物流和第二固体；收集第一和第二液体物流；氧化合并的液体物流；冷却氧化的液体物流；并调整所述氧化的液体物流的 pH；使冷却过的氧化的液体物流与含有萃取剂的有机溶剂接触；从有机相中汽提可溶性金属物类；调整含水相的 pH 值以便选择性地使至少一种金属呈铵金属盐的形态沉淀；和从含水相中分离铵金属盐。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种从包含含三氧化二铝的载体和金属的催化剂中回收金属的方法，所述催化剂含有油，所述方法包括以下步骤：

a)收集一种或多种催化剂，所述一种或多种催化剂含有至少两种呈金属硫化物的金属，其中所述至少两种金属硫化物中的至少两种是硫化钼和硫化钒，或硫化钨和硫化钒；

b)对所述催化剂进行除油；

c)在大气压下在苛性碱和空气或氧存在下，对至少一种所述除油后的催化剂在低于 60°C 的温度在 pH 范围为 10 至 13 的条件下浸提足以将所述至少两种金属硫化物的 50 至 70 % 转化为可溶性金属和可溶性硫物类的时间，从而形成其中包含含可溶性金属和可溶性硫物类的第一液体物流及第一固体的第一浸提浆液；

d)将所述第一浸提浆液分离成所述第一液体物流和所述第一固体；

e)在存在苛性碱和氧分压大于 69KPa 绝压的空气或氧、温度大于 70°C、pH 大于 10 的条件下，对所述第一固体浸提足以将以步骤(c)之前存在于至少一种催化剂中的金属硫化物为基准计大于 90 % 至少两种金属硫化物转化为可溶性金属和可溶性硫物类的时间，从而形成包含含可溶性金属和可溶性硫物类的第二液体物流和第二固体的第二浸提浆液；

f)将所述第二浸提浆液分离为所述第二液体物流和所述第二固体；

g)收集所述第一液体物流和所述第二液体物流以形成合并的液体物流；

h)氧化所述合并的液体物流，从而形成氧化的液体物流；

i)冷却所述氧化的液体物流并将所述氧化的液体物流的 pH 调整为 6.5，从而沉淀溶解的三氧化二铝，并从所述氧化的液体物流中分离出所述三氧化二铝；

j)将氧化的液体物流的 pH 调整为 2.5；

k)使氧化的液体物流与含有可有效地将可溶性金属物类转移到有

机相中的萃取剂的有机溶剂接触,从而产生含有至少一种可溶性金属物类的有机相和基本上不含金属的含硫酸盐的含水液体;

l)回收所述基本上不含金属的含硫酸盐的含水液体;

m)在氨水溶液存在下从有机相中汽提可溶性金属物类,从而形成含有金属物类的含水相;

n)调整所述含水相的 pH 值,以便以至少一种铵金属盐的形态选择性沉淀至少一种金属; 和

o)从所述含水相中分离所述至少一种铵金属盐,并回收所述至少一种铵金属盐。

2.权利要求 1 的方法,其中进一步包括在氨水溶液中浸提所述第二固体以便将至少一种金属置于溶液中,从而形成含有金属的溶液和浸提过的第二固体;并使含有金属的溶液经受足以使所述至少一种金属呈至少一种金属盐的形态发生沉淀的条件。

3.权利要求 1 的方法,其中在步骤(n)中钒呈第一铵金属盐的形态发生沉淀,并且进一步包括从步骤(n)的含水相中除去游离氨;使所述含水相经受有效地使第二金属呈第二铵金属盐沉淀的 pH 值的作用;从所述含水相中分离所述第二铵金属盐;回收所述第二铵金属盐。

4.权利要求 1 的方法,其中在步骤(b)之前将所述至少一种催化剂混合;其中在步骤(c)之前用苛性碱对所述至少一种催化剂进行浆液化;且其中在步骤(e)之前用新鲜苛性碱对所述第一固体进行浆液化。

5.上述权利要求 1 的方法,其中所述至少一种催化剂含有油和结焦;其中在至少一种有机溶剂存在下进行所述除油,从而除去至少 95 % 存在的所述油而不除去所述结焦;且进一步包括在步骤(c)之前从所述除油后的原料中汽提所述溶剂。

6.权利要求 5 的方法,其中所述催化剂是石油加工催化剂;且其中所述催化剂还含有选自钴、镍硫化物及其组合形式的金属硫化物。

7.权利要求 1 的方法,其中在步骤(c)之前用苛性碱对所述至少一种催化剂进行浆液化,并在步骤(e)之前用新鲜苛性碱对所述第一固体进行浆液化,且其中在 pH 范围为 10 - 12 及控制氧化的条件下来进行所

述各浆液化步骤。

8.权利要求 1 的方法，其中在温度大于 150°C、氧化过的液体物流的 pH 控制在大于 6.5 的条件下来进行所述氧化步骤。

9.权利要求 1 的方法，其中还包括从所述浸提过的第二固体中除去夹带的氨以便获取三氧化二铝残余物。

通过碱浸法从废催化剂中回收金属的方法

技术领域

本发明涉及从废催化剂中回收产物的方法，特别是从石油加工催化剂中回收并再生金属、油、和富燃料的三氧化二铝产物的方法。

背景技术

处在废弃催化剂之中和之上的石油烃（油）被认为妨碍金属回收产生的经济效益。存在于催化剂上的油阻塞了催化剂孔隙并需要通过湿法冶金氧化以更严格的条件来氧化表面金属。此外，在浸提过程中和在回收的产物中，油还导致不希望的有机污染。通用的对催化剂除油的方法如热除油或焙烧不能令人满意，导致在高温下三氧化二铝与金属发生反应并最终减少金属收率。

通常在除去使用中所产生的石油焦炭后来回收所要再生的金属。加氢处理催化剂的结焦不限制金属的回收，但由于催化剂孔隙的堵塞而对加工的动力学产生影响。由于催化剂孔隙堵塞，所述结焦通过降低扩散速率影响加氢处理的反应动力学。所述结焦的去除费用高并需要400至800°C的高温加工。在较高的温度下，反应相当迅速，使得所述过程不可能以渐进、可控方式来进行。再有，在催化剂表面放热的所述过程在所述催化剂的表面产生热应力并将金属转化为不易溶的种类如尖晶石。因而，低温、可控过程是所希望的。

为满足目前总体回收再生设备标准，油必须作为商业产物来回收。在除油过程中所述油不能变为废物物流。在常规高温处理过程中，油与结焦一起被烧掉，释出二氧化碳、一氧化碳和硫及氮氧化物副产物。一种更好的再生方法可最大限度地减少空气的排放量并回收作为增值产物的油。

存在于催化剂上的金属以位于各种地面地质中的多种硫化物的形态存在。一些金属硫化物易于在室温下于空气中氧化，但其它金属硫化物可能需要提高的温度和氧气压力来进行氧化。

发明内容

本发明涉及一种包括含有三氧化二铝载体和金属的催化剂的综合处理方法，所述催化剂含有油，通过所述方法从所述催化剂中回收所述金属，所述方法包括以下步骤：

a)收集一种或多种催化剂，所述一种或多种催化剂含有两种或更多种呈金属硫化物的金属，其中所述两种或更多种金属硫化物中的至少两种是硫化钼和硫化钒，或硫化钨和硫化钒；

b)对所述催化剂进行除油；

c)在大气压下在苛性碱和空气或氧存在下对所述一或多种除油后的催化剂在低于 100℃，优选低于 60℃ 的温度在 pH 范围大于 9，优选为 10 至 13 的条件下浸提足以将所述至少两种金属硫化物的 50 至 70 % 转化为可溶性金属和可溶性硫的时间，从而形成其中包含含有可溶性金属和可溶性硫物类的第一液体物流及第一固体的第一浸提浆液；

d)将所述第一浸提浆液分离成所述第一液体物流和所述第一固体；

e)在苛性碱和氧分压大于 69KPa (10psia) 的空气或氧存在下、温度大于 70℃、pH 大于 10 的条件下对所述第一固体浸提足以将以步骤 (c)之前存在于一或多种催化剂中的金属硫化物为基准计大于 90 % 至少两种金属硫化物转化为可溶性金属和可溶性硫物类的时间，从而形成包含含有可溶性金属和可溶性硫物类的第二液体物流和第二固体的第二浸提浆液；

f)将所述第二浸提浆液分离为所述第二流体物流和所述第二固体；

g)收集所述第一液体物流和所述第二液体物流以形成合并的液体物流；

h)氧化所述合并的液体物流，从而形成氧化的液体物流；

i)冷却所述氧化的液体物流并将所述氧化的液体物流的 pH 调整为 6.5，从而沉淀溶解的三氧化二铝，并从所述氧化的液体物流中分离出所述三氧化二铝；

j)将氧化的液体物流的 pH 调整为 2.5；

k)使氧化的液体物流与含有可有效地将可溶性金属物类转移到有

机相中的萃取剂的有机溶剂接触，从而产生含有至少一种可溶性金属物类的有机相和基本上不含金属的含硫酸盐的含水液体；

l) 回收所述基本上不含金属的含硫酸盐的含水液体；

m) 在氨水溶液存在下从有机相中汽提可溶性金属物类，从而形成含有金属物类的含水相；

n) 调整所述含水相的 pH 值，以便以至少一种铵金属盐的形态选择性沉淀至少一种金属；和

o) 从所述含水相中分离所述至少一种铵金属盐，并回收所述至少一种铵金属盐。

具体实施方式

本发明是一种在不溶解显著数量催化剂基体的条件下从废弃石油精炼催化剂中回收金属的方法。在该方法中可使用各种催化剂来源；所述催化剂的一个共性是它们由三氧化二铝、三氧化二铝-二氧化硅或二氧化硅-三氧化二铝载体制备。在并非对本发明范围进行限定的条件下，所述方法以石油加工催化剂为例，且为简化起见，特别是以基于三氧化二铝的石油催化剂（加氢处理催化剂）的混合物如残余物/HDS 原料、以金属硫化物形式存在的主要金属钒(V)、镍(Ni)、钴(Co)和钼(Mo)或钨(W)为例加以说明。本发明的方法将金属硫化物溶解为溶液，而同时使大多数三氧化二铝保持为固体。

在各种催化剂来源中呈金属硫化物的金属的数量易于确定。在加氢处理催化剂中存在的常用金属包括 Mo 或 W, Co, V 和 Ni。所述原料可混合为预定的金属混合物，如 Mo+V 或 V/Mo 比值。

一些催化剂如加氢脱硫（HDS）催化剂，在与空气接触时经历氧化反应。当 HDS 催化剂被加工时，它应与含有重油的催化剂如残余催化剂混合，以提供防护性油涂层，从而有助于在初始加工步骤之前或其过程中操作。在所述加工过程中发现以 75: 25 至 50: 50 的残余物:HDS 之比形成的总体混合物是适用的。优选混合比为 75: 25。

如上所述，残余催化剂通常含有游离的油，而 HDS 通常含较少油。人们希望将其作为一个初始加工步骤来完成除油过程。在除油过程之

前 HDS 催化剂应保持干燥，其中这里所用的干燥是指不含水。除油的一种途径是溶剂除油，其中除去存在于原料中的石油烃（油），而不除去结焦。在有机溶剂如甲苯或二甲苯存在下通过对原料除油可实现大于 98% 的深度除油。由于当除油后催化剂可变得极具反应性，所以优选在惰性气氛如氮中进行除油。增加温度可加快除油，但这会增加费用，因为必须使用压力容器。因而，除油过程成为对时间与费用比加以考虑的过程，人们希望除油时间少于 12 小时。在除油之后，仍在氮覆盖下，从原料中汽提出溶剂，并从所述溶剂中分离出油并回收以进一步使用。本发明的除油步骤理想地使催化剂基体的溶解量达到最小，并且不除去结焦。

除油后的且溶剂汽提过的原料可用中等程度的苛性碱如氢氧化钠在使氧化程度最小的条件下进行浆液化从而形成第一浆液。所述第一浆液的 pH 值优选为约 10 至 12。浆液化过程的温度保持低于水的沸点。

为促进溶解动力学，在除油和/或浆液化之前或之后可将催化剂研磨以改进在固/液分离步骤中过程的经济性并加强在氧化步骤中的过程控制。除油后的催化剂具有高度反应性，通常冷却至室温或接近室温来研磨。如研磨除油后的催化剂，人们希望通过用惰性气体如氮对除油后的催化剂骤冷，然后用适度的苛性碱在研磨之前进行浆液化来进行冷却。

对是否研磨及研磨到何种程度的选择与方法有关并取决于所使用的设备。如催化剂颗粒过大，当它们流过设备时会在设备中沉降和/或造成腐蚀问题。如研磨至粒径过小，所述颗粒在下游会需要更精细的固/液分离技术。

存在于催化剂中的金属呈金属硫化物形式（例如 NiS , V_2S_3 , MoS_2 , CoS ）。本发明方法的关键是控制硫化物 (S^{2-}) 反应为可溶性硫代硫酸盐 ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)。不溶性硫化物氧化为可溶性硫代硫酸盐的过程通过使用适度的苛性氧化来定量控制。在小于 40°C (105°F)、 103KPa (15psia) O_2 和 pH 值为 12 至 13 的条件下硫代硫酸钠是动力学上稳定的氧化产物。当温度在 40 至 66°C (105 至 150°F)、pH 值为 11 至 12 且 O_2 大于 207KPa (30psig) 时，硫化

物会以较低的速率氧化为硫酸盐。在温度大于 148°C (300°F)、O₂ 大于 414KPa (60psia) 且 pH 值小于 10.5 时硫代硫酸盐变得相当不稳定, 在这些条件下硫化物会完全转化为硫酸盐。在 pH 值小于 9、温度大于 90°C (194°F) 和/或 O₂ 分压大于 207KPa (30psia) 的条件下, 硫代硫酸盐定量分解和/或歧化产生产物如硫、亚硫酸盐、硫化物或硫酸盐。

除油、汽提并可能研磨和浆液化的原料在常压浸提液中浸提。为保持对硫代硫酸盐的控制, 在引入浸提气氛之前, 浸提液的 pH 值应调整至大于 9。优选在存在苛性碱及常压空气或氧和温度小于 60°C、pH 值范围为约 10 至 13 的条件下进行浸提。应该严密地控制 pH 值, 因为如 pH 过低, 则会失去对浸提反应的控制。确信以如下方式失控: 随着硫代硫酸盐被氧化为硫酸盐, 形成酸, 使 pH 下降, 并需要连续添加苛性碱来保持苛性碱浸提所需的 pH。在催化剂颗粒的孔隙中形成的任何酸可产生一种状态, 其中孔隙的化学性质与整体有很大差别。当其条件变得更呈酸性时三氧化二铝载体开始溶解。溶解的三氧化二铝会沉淀并堵塞孔隙, 或与存在于液体中的可溶性钒物类共沉淀。一些与三氧化二铝共沉淀的钒失去回收的机会, 除非三氧化二铝再溶解。对硫代硫酸盐的控制使这一完整过程减慢, 减少了对添加苛性碱的需求。

常压苛性碱浸提进行的时间应足以将约 50 至 70% 硫化物转化为可溶性的硫代硫酸盐和硫酸盐物类, 从而形成第一浸提浆液。pH 理想地保持在约 10 至 12。这一 pH 范围的一种优点是, 可能存在但在这一工艺步骤中不欲回收的一些金属如 Fe, Ni, 或 Co 在这一 pH 值下不溶解。虽然常压浸提过程可以一步完成, 但优选 2 至 3 个步骤来进行, 每一步骤的持续时间为 1 天。使用多于一个常压浸提步骤使得各步骤中的浸提条件有所变化以便对浸提和氧化反应进行最佳控制。必须小心地选择持续时间, 因为如持续时间过长, 则硫代硫酸盐可氧化为硫酸盐。可使用敞口罐, 因为仅需要大气压力。

将第一浸提浆液分离为含有溶解的金属和硫物类的第一液体物流及第一固体。所述第一固体可如前述用新鲜适度的苛性碱浆液化形成第二浆液。

将第一固体移入用于加压浸提的压力容器中，其中空气或氧压力及温度均被提高以溶解以可溶性较低的化学形态存在或由于颗粒形态而比较不易使用的残余金属硫化物。虽然可使用温度大于 70°C 、氧分压大于 69KPa (10psia) 的一个加压浸提步骤，但发现两个加压浸提步骤是有效的。在使用一个加压浸提步骤时，在存在苛性碱和氧分压大于 69KPa 绝压的空气或氧、温度大于 70°C 、 pH 大于 10 的条件下，对第一固体浸提足以将存在于至少一种催化剂中的金属硫化物为基准计大于 90% 的至少两种金属硫化物转化为可溶性金属和可溶性金属硫化物类的时间。

在使用两个加压浸提步骤时，在第一加压浸提步骤中，来自第一浸提的第一固体经受约 75°C 和 69KPa (10psia) 氧的作用。由于硫代硫酸盐与酸反应或受温度或氧压力作用生成硫酸盐，所以持续时间保持为最小值。在第一加压浸提容器中的总的持续时间为约 90 分钟。

在第一加压浸提后，将所述浆液送至固/液分离步骤。含有可溶性 Mo 、 V 和一些 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的除去的液体不经过第二加压浸提。可向固体中添加新鲜的苛性碱，并将所述固体与可能被加入的新鲜苛性碱一起送至第二加压浸提容器中。第二加压浸提在约 120°C 和 241KPa (35psia) O_2 的条件下进行。 pH 值保持在约 11。持续时间为约 90 分钟。在第二固/液分离过程后回收的固体基本上不含 S 、 Mo 和 V ，其中在这一步骤中使用的“基本上不含”的意义是除去率高达约 98% 硫，约 97% 钼和约 92% 钒。

在常压和加压浸提步骤中从固体中除去的金属(Mo 和 V)及可溶性硫化物类含于所述液体中。收集各分离步骤中的液体以形成合并的液体物流。这种液体物流含有完全氧化的金属(Mo^{VI} 和 V^{V})以及可溶性还原态金属物类如 V^{IV} 。合并的液体物流优选用氧或空气或两者进行氧化。已发现泡罩塔适于作为氧化容器，但也可使用标准的高压釜。溶液氧化步骤将可溶性金属完全氧化为其最高氧化态，并将硫代硫酸盐转化为硫酸盐。

该氧化过程在 pH 小于 10、温度大于 150°C 和 O_2 /空气压力大于约 345KPa (50psia) 的条件下进行。在这一阶段，希望使硫代硫酸盐氧化为硫酸盐以降低液体的 pH 值。将溶液氧化过程的液体物流控制在氧化区的目标 $\text{pH} > 6.5$ ，出口 pH 为约 6.5。如 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ 反应不能使 pH 充分降低，可添加酸如硫酸(H_2SO_4)以达到所需的出口 pH 。

在冷却的同时，将所得到的氧化溶液 pH 保持为约 6.5，以使在苛性

碱浸提工艺步骤过程中溶解于溶液中的痕量三氧化二铝沉淀。附加的益处是，随着三氧化二铝沉淀，它与污染物如砷和磷共沉淀。这一保持和冷却步骤基本上是一纯化步骤，以提高下游金属回收步骤功效并防止污染物进入所需的最终金属产物中。

在冷却后，除去沉淀的固体并例如通过添加硫酸将 pH 调整到约 2.5。

在液-液离子交换过程中可以实现可溶性金属，例如钒和钼的回收。液体物流与含有萃取剂如胺的有机溶剂接触。在有机相中金属与胺结合。液-液离子交换可在一个步骤中完成；但业已发现两个至三个步骤产生基本上不含金属的最终含水萃取液。在萃取过程中使用逆流流动是有效的。

将含有金属的有机物送至汽提回路中，其中有机相例如与 pH 为约 6 的钼酸铵水溶液接触，并将钼和钒萃取至钼酸铵水溶液中。通过添加足够的氢氧化铵以提高 pH 值并沉淀偏钒酸铵 (NH_4VO_3) 来从高钼水溶液中回收钒。在除去沉淀物后，对一部分液体物流进行汽提以除去氨。将所得到的溶液的 pH 降低至约 2.5，足以使钼呈钼酸铵 ($(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 或相似物类) 沉淀。然后对偏钒酸铵进行洗涤和焙烧以将其转化为 V_2O_5 和/或 V_2O_3 ，并焙烧钼酸铵以产生 MoO_3 。在焙烧过程中回收氨。

在这里叙述的实施例中，在加压浸提固/液分离步骤后回收的固体中含有 Ni 和/或 Co。前述的控制氧化方法可有效地制备回收的固体，用于在基本上不含其它催化剂金属如 V, Mo, 和 Co 污染物的条件下选择性浸提 Ni。所述 Ni 可使用氨浸提方法来溶解。通常的作法是从还原金属矿石中氨浸提 Ni，其通常在 pH 为 9 至 10 的高压釜中进行。为回收镍，从浸提溶液中汽提出氨和一些 CO_2 以将 pH 值减小至约 7，并使镍呈碱式碳酸镍沉淀。这一过程对低氧化态的还原钴和镍来说可良好运行，但它很难回收与存在的钴分离的镍。虽然可以采用常用于从还原金属矿石中回收镍或钴的常规氨/铵碳酸盐浸提方法，但业已发现存在一种可从苛性碱氧化浸提方法所产生的固体中回收低钴含量镍的

变型。

在本发明中，与其它镍回收方法相比，在较早的加工步骤中苛性碱氧化方法导致残余固体上存在更高度氧化且可溶性较低的镍和钴物类。确信这种方法使得钴与镍相比处于氧化程度更高且可溶性较低的形态。在本发明中，镍浸提在 pH 范围为约 10.5 至 12 的氨水 / 碳酸铵 ($\text{NH}_4\text{OH}/(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$) 溶液在约 40°C 至 80°C 的温度范围内进行。在这一 pH 范围中，产生高于碳酸氢铵缓冲能力的游离氨，使得氧化的镍物类溶解并最大限度地减少存在于所述固体中的更高度氧化的钴物类的溶解。

含有溶解的镍胺配合物的氨浸提溶液然后被加热汽提以除去氨。随着氨的除去，pH 减小至约 10 至 10.5，发生碱式碳酸镍沉淀。所述碱式碳酸镍还可含有在先前的苛性碱氧化步骤中未溶解的残余钒物类。将该沉淀从汽提液中分离，并可使之通过 pH 小于 4、温度高达 80°C 的硫酸的作用、溶解碱式碳酸镍来进一步进行纯化。在过滤硫酸溶液以除去不溶性金属杂质后，用氢氧化钠或碳酸钠处理含有可溶性镍的硫酸溶液以增加 pH 值至大于 8，沉淀出氢氧化镍 ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) 或碳酸镍 (NiCO_3) 产物。

对残余的浸提过的固体进行干燥以除去残余的氨。所述浸提过的固体基本上不含金属和硫，但含有在本发明方法中未除去的结焦。在三氧化二铝催化剂上残余的结焦使得这些固体作为富燃料的三氧化二铝产物有吸引力地用作其它方法如水泥窑的原料。此外，在所述浸提方法后在固体上残余的任何残余金属均呈不溶性形态存在，这排除了按目前的规定所述固体被划分为有害废物的可能性。