

环境适应性设计与分析

典型燃煤电厂废SCR催化剂解析及环境管理思考

曹礼梅, 王青, 张巍, 邱兆富, 杨骥

(华东理工大学 资源与环境工程学院 国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室, 上海 200237)

摘要: **目的** 提出废烟气脱硝催化剂成分解析、产生量预测及处理处置的对策。**方法** 用 ICP 方法对烟气选择性催化还原脱硝过程中产生的大量废 SCR 催化剂化学成分等进行分析。采用数学模型对废 SCR 产生量进行估算, 并在此基础上给出将废 SCR 催化剂列入危废名单的原因。**结果** 在燃煤电厂装机容量的基础上进行理论推算, 我国将从 2017 年开始大量产生 SCR 催化剂固体废弃物, 并会逐年增加, 在 2020 年以后逐步稳定在 $25 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{a}$ 。废 SCR 催化剂中 Ti 的含量最高, 约占 23.3%~46.2%。W, V, Mo, Ba 是 SCR 催化剂中的活性组分, 并且不同 SCR 催化剂中活性组分的含量并不相同。钒的含量对废 SCR 催化剂的潜在判定影响较大。SCR 催化剂可能会吸附砷、汞、镉等重金属以及各种飞灰成分等物质, 从而增加了废 SCR 催化剂的化学成分。依据《国家危险废物名录》第二条的相关规定, 鉴于废烟气脱硝催化剂不排除具有危险特性, 且不处理或处理不当可能对环境或者人体健康造成有害影响。基于此, 本研究团队将烟气脱硝过程中产生的废钒钛系催化剂建议纳入危险废物统一管理。**结论** 废 SCR 催化剂是我国近期出现并将长期存在的一种脱硝危废, 尚缺乏符合国情的处理处置经验。为了建设“天蓝、地绿、水清”的美丽中国, 需要继续探索可行的废 SCR 催化剂的监督管理措施, 完善各项标准和法规, 最终实现对废 SCR 催化剂进行有效的监管。

关键词: 烟气脱硝; 选择性催化还原; 废催化剂; 危险废物

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2018.02.009

中图分类号: X705 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2018)02-0045-07

Spent SCR Catalysts and Environmental Management in Typical Coal-fired Power Plant

CAO Li-mei, WANG Qing, ZHANG Wei, QIU Zhao-fu, YANG Ji

(State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT: Objective To propose counter measures for composition analysis, output estimation and disposal methods of spent SCR catalysts. **Methods** Inductive coupled plasma emission spectrometer (ICP) was used to analyze chemical component of large amount of SCR catalyst generated in spent SCR catalysts. A mathematical model was used to estimate the amount of waste SCR produced, and the reasons for the inclusion of spent SCR catalyst in the hazardous waste lists was given on this basis. **Results** On the basis of coal-fired power plant installed capacity, from the year of 2017, large amount of spent SCR catalyst solid waste will come in China, and the amount will increase year by year. It will reach $25 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4 \text{ m}^3$ per year after 2020. Ti was the highest content in the spent SCR catalyst, accounting for 23.3%~46.2%. Wolfram (W), vanadium (V), molybdenum

收稿日期: 2017-10-23; 修订日期: 2017-11-13

基金项目: 国家自然科学基金(21307032); 环保部公益性项目(201309021); 大学生创新创业训练计划(x17270)

作者简介: 曹礼梅(1982—), 女, 博士, 主要研究方向为工业废气污染控制、固体废物处置。

通讯作者: 杨骥(1973—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电化学方法污染控制理论与技术、废气催化处理及固体废物处理处置。

(Mo) and barium (Ba) were active components in catalyst. And the ratio of different element was different in different catalysts. The content of vanadium had great influence on the potential determination of spent SCR catalyst. At the same time, the SCR catalyst might adsorb arsenic (As), mercury (Hg), cadmium (Cd) and other heavy metals, which would increase the chemical composition of the spent SCR catalyst. According to reletant provisions in National Hazardous Waste List, the spent SCR catalysts could not be ruled out from hazardous characteristics, no treatment or improper treatment might have adverse effect on human body and environment. On this basis, it is suggested to put the spent SCR catalysts into the hazardous waste list. **Conclusion** The spent SCR catalyst is a new kind of hazardous waste which has been present in China and will be long existed. There is no sufficient experience on its treatment. It is needed to explore the feasible monitoring and management measures of spent SCR catalysts, and finally implement effective supervision over the spent SCR catalysts for the aim of beautiful China of "Blue sky, green land and clear water".

KEY WORDS: flue gas denitrification; selective catalytic reduction; spent catalyst; hazardous wastes

氮氧化物 (NO_x) 是最主要的大气污染物之一, 由 NO_x 排放所引起的环境问题日趋严重^[1]。“十二五”期间, 国家将 NO_x 列为大气污染物总量控制对象。《国家环境保护“十三五”规划》继续把 NO_x 作为重点污染物控制对象之一。我国 NO_x 排放量主要来自于燃煤电厂煤炭的直接燃烧, 燃煤烟气中 NO_x 的控制成效是 NO_x 减排的关键。2011年7月, 环保部和国家质量监督检验检疫总局联合发布了《火电厂大气污染物排放标准》(GB 13223—2011)^[2-3]。2016年1月1日起开始施行新修订的《大气污染防治法》, 严格控制和防治大气污染物的排放污染问题, 改善大气环境质量。

传统的氮氧化物控制技术主要分为燃烧前燃料处理、燃烧中控制、以及燃烧后脱硝技术^[4-5]。燃煤电厂烟气中大部分的 NO_x 削减通过燃烧后脱硝的技术来实现。选择性催化还原技术 (Selective Catalytic Reduction, SCR) 是烟气脱硝的主流技术之一, 20世纪80年代初逐渐被应用于工业锅炉和电厂烟气治理。美欧日等发达国家90%的烟气脱硝采用SCR法, 我国已建成或拟建的烟气脱硝工程中SCR法约占96%^[6-7]。催化剂是SCR技术的核心, 在 NO_x 排放量大幅度削减需求的同时势必将会产生大量含有毒有害物质的废SCR脱硝催化剂, 给我国废SCR脱硝催化剂的管理提出了挑战。

1 烟气SCR脱硝催化剂简介

目前, 商用SCR催化剂基本以 TiO_2 为基材, V_2O_5 为主要活性成份, WO_3 , MoO_3 为抗氧化、抗毒化辅助成分。主要有板式、蜂窝式和波纹板式三种型式, 其中蜂窝式催化剂市场占有率最高^[8]。按成分分类主要有钒-钛型、 V_2O_5 - WO_3 (MoO_3)/ TiO_2 系列, 这些催化剂中一般含有质量分数为5%~10%的 WO_3 或 MoO_3 , 1%~5% V_2O_5 及90%左右的 TiO_2 。典型的SCR催化剂中各元素的组成见表1。

表1 典型的SCR催化剂组成

组分	Ti	V	W	Mo	Si	其他
质量分数/%	50~100	1~5	0~10	0~5	0~20	0~20

催化剂选用是否恰当直接关系到脱硝的效率。目前, 沸石分子筛、金属氧化物、贵金属等三类催化剂被广泛应用, 基本区别见表2。需要指出的是, 在实际使用过程中, 这三类催化剂并没有明显的界限, Pt, Pd等贵金属元素也会被应用在沸石催化剂中。

表2 三类催化剂的基本区别

分类	催化剂种类	温度范围/°C	特性
高温	沸石分子筛	345~590	效率高、氨逃逸率低、抗二氧化硫能力强
中温	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	260~425	应用广泛、抗二氧化硫的能力较好
低温	贵金属催化剂	150~300	反应温度范围较窄、抗二氧化硫的能力差

1.1 沸石分子筛

主要采用氨或碳氢化合物为还原剂, 用离子交换的方式制备金属离子交换沸石。沸石的主要类型包括Y-沸石、MFI-沸石、发光沸石(MOR)和ZSM系列等^[9]。用于离子交换的金属元素包括Fe, Cu, Ce, Co, V, Mn和Pd等。此类催化剂的特点为活性温度范围高, 可达到600℃。

1.2 金属氧化物

主要包括 V_2O_5 , NiO, CuO, MgO, MnO_x , Fe_2O_3 , CrO_x , WO_3 和 MoO_3 等^[10-11]金属氧化物或混合物。通常以活性炭(AC), TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 和 ZrO_2 等为载体, 以尿素或氨作为还原剂。金属氧化物催化剂对NO的吸附作用很小。

1.3 贵金属催化剂

Pt, Pd, Rh 和 Ir 等贵金属类催化剂^[12-13], 通常以 Al_2O_3 整体式陶瓷为载体, 反应温度较低且活性较高, 但对 NH_3 有一定的氧化作用, 会导致氨的大量消耗进而增加了运行成本。目前, 研究贵金属催化剂的主要热点是如何增强抗硫性能、提高低温活性以及对还原产物 N_2 的选择性。

1.4 其他催化剂

活性炭具有吸附剂和催化剂的双重功能, 在低温和 H_2 , CO 或 NH_3 的存在条件下, 可以选择性还原 NO_x 。此类催化剂具有价格低廉、易于再生、来源广泛、适用于温度较低的范围等特点, 但单独以活性炭作催化剂来处理 NO_x 时活性很低。实际应用中通常需要预活化或负载一些活性组分来改善其催化活性。

2 烟气脱硝废 SCR 催化剂的产生

在理想状态下, 脱硝催化剂可以长期使用, 其化学寿命约为 2.4 万 h^[14]。在实际运行过程中, 受化学中毒、孔道堵塞、硫酸钙等因素的影响, 在使用一段时间后暴露于烟气的催化剂在促进 NO_x 的还原反应中逐渐失活, 从而必须要进行更换。据中国电力企业联合会预计, 自 2016 年起, 全国 (不包括工业锅炉脱硝) 每年需要更换的 SCR 催化剂为 7 万 m^3 ^[15]。

燃烧设备和燃煤、催化剂的制造商和特定配方等不同所导致的催化剂失活机理不尽相同。目前, 可能导致催化剂失活的原因主要包括化学中毒、热烧结、堵塞/结垢、磨蚀等。

2.1 化学中毒

化学中毒是燃煤电厂 SCR 催化剂失活的主要原因之一。主要是由于煤中的某些成分扩散进入 SCR 催化剂孔隙和活性位点结合, 使催化剂失活。碱金属元素被认为是导致 SCR 催化剂中毒的最主要的一类元素。对于烟煤来说, 砷是最主要的导致 SCR 催化剂中毒的原因。

2.2 热烧结

烧结是催化剂失活的另一主要原因。如果实际烟气的温度超过了 SCR 催化剂的设计温度, SCR 催化剂的陶瓷结构体容易发生烧结, 可能会使催化剂孔结构或者晶型发生改变从而导致催化剂永久失活。譬如, 在烟气 SCR 脱硝过程中, TiO_2 的初始晶型为锐钛矿型, 烧结后晶体粒径会成倍增大、催化剂微孔数量减少、活性位数量锐减, TiO_2 晶型转变成了金红石型。在催化剂制备过程中适当提高催化剂中 WO_3 的含量, 可以提高催化剂的热稳定性, 提高 SCR 催化

剂的抗烧结能力。催化剂的烧结失活过程是不可逆的, 不能通过再生的方式使其恢复活性^[16]。

2.3 堵塞/结垢

烟气中的铵盐或细小的飞灰颗粒沉积在催化剂的微孔中, 阻碍了 NO_x , NH_3 , O_2 和催化剂的活性表面接触, 使得催化剂中部分孔道发生堵塞, 比表面积降低、活性成分减少, 最终导致催化剂的脱硝能力下降。这类物理失活过程通常发生得缓慢, 催化剂的活性会随着催化剂床层压降的增加而逐渐丧失。

2.4 磨蚀

烟气中的飞灰撞击催化剂表面会造成催化剂的磨蚀。这一过程主要发生在催化剂顶部, 在高尘烟气的处理过程中, 催化剂的内部通道也会有一定程度的磨损。当飞灰颗粒随烟气撞击在催化剂表面时, 微观上可分解为切削力和撞击力, 在大量飞灰长期反复的切削作用下, 催化剂表面产生磨损。烟气流速越快和飞灰浓度越高将会加速催化剂的磨蚀, 撞击角度越大, 磨损越严重。当 SCR 反应器内部烟气流场分布不均匀时, 局部飞灰浓度增大, 也容易引起催化剂在飞灰集中部位的严重磨损。解决催化剂磨损的关键是提高催化剂的抗屈服强度。

3 实际样品分析

3.1 表面形貌

研究小组从全国不同的燃煤电厂采集了 16 份废 SCR 催化剂样品, 分别进行编号拍照, 表面形貌照片如图 1 所示。可以看出, 采集到的废 SCR 催化剂样

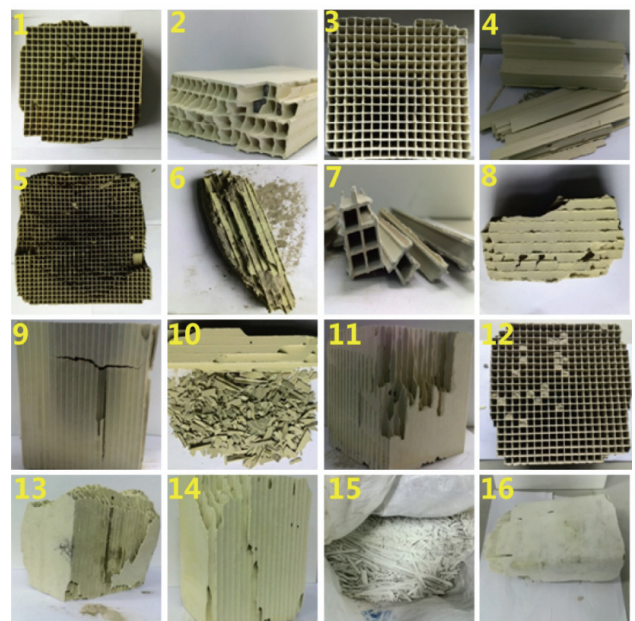


图 1 废 SCR 催化剂样品

品基本都具有蜂窝状的结构,颜色以灰黄色为主,且催化剂质脆易碎。经过运输或拆卸过程,部分废 SCR 催化剂已碎成块状,少部分内部可见粉末状物质,推测这些粉末状物质应为催化剂长期腐蚀磨损后导致。

3.2 成分分析

为了进一步了解采集到的废 SCR 催化剂的成分,对图 1 中 16 种废 SCR 催化剂进行了取样检测分析,具体步骤如下:分别取磨碎且过 100 目筛的废 SCR 催化剂 0.1~0.2 g,置于聚四氟乙烯罐中,按顺序加入 3 mL HNO₃ 和 3 mL HF,电热炉加热搅拌至废 SCR 催化剂完全溶解,待冷却后取澄清的溶液,采用电感耦合等离子光谱发生仪(Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer, ICP)进行分析,所测样品均同时做两组平行样。废 SCR 催化剂成分分析结果见表 3。

由表 3 可知,废 SCR 催化剂中 Ti 的含量最高,

约占 23.3%~46.2%。W, V, Mo, Ba 是 SCR 催化剂中的活性组分,它们的含量虽然比 Ti 的含量低,但比其他重金属成分的含量高。由表 3 还可以看出,不同 SCR 催化剂中活性组分的含量并不相同,说明不同的催化剂制造商所生产的 SCR 催化剂的成分差异很大。同时,通过 ICP 检测得知:W 和 Mo 分别是以 WO₃ 和 MoO₃ 的形式存在(如 1、5 号样品)。这两种化合物主要被用作活性助剂对催化剂的温度窗口和催化选择性进行调节;而 Ba 是以 BaO 的形式添加入催化剂,用以提高 SCR 催化剂的抗硫酸化特性。由表 3 也可以发现,不同燃煤电厂产生的废 SCR 催化剂中存在 Cu, Zn, Pb, Cr, Ni, As 等一些比活性组分含量更低的重金属,且含量不一。分析推测,这些重金属可能主要来自于烟气和飞灰颗粒。说明不同电厂的烟气成分有较大的差异,从而导致了废 SCR 催化剂上附着的微量重金属种类和含量的差异性。

表 3 不同电厂的废 SCR 催化剂的主要金属成分定量分析

编号	Ti	V	W	Mo	Cu	Zn	Pb	Cr	Ba	Ni	As
1	36.894	0.703	0.962	1.542	0.001	0.011	0.005	0.005	1.017	0.005	0.021
2	45.024	0.334	2.818	0.014	0.001	0.008	0.004	0.003	0.874	0.003	0.165
3	33.957	0.428	1.515	0.648	0.002	0.009	0.005	0.003	0.667	0.003	0.020
4	35.872	0.185	2.821	0.006	0.001	0.011	0.004	0.006	0.962	0.004	0.018
5	38.221	0.676	0.013	2.285	0.001	0.010	0.007	0.005	1.135	0.003	0.018
6	32.917	0.262	3.165	0.007	0.001	0.009	0.003	0.004	0.798	0.003	0.013
7	43.996	0.285	4.658	0.005	0.001	0.011	0.004	0.007	1.268	0.002	0.049
8	23.335	0.305	1.358	1.143	0.002	0.021	0.006	0.007	1.294	0.636	0.018
9	38.736	0.426	2.222	0.006	0.001	0.009	0.005	0.003	1.162	0.003	0.043
10	44.031	0.479	1.815	0.009	0.001	0.010	0.008	0.004	1.100	0.003	0.030
11	37.734	0.315	3.650	0.014	0.001	0.013	0.004	0.014	2.211	0.026	0.022
12	44.828	0.346	2.767	0.008	0.001	0.013	0.005	0.004	1.332	0.003	0.019
13	35.605	0.112	2.798	0.038	0.002	0.017	0.007	0.005	2.747	0.007	0.206
14	46.154	0.282	2.436	0.005	0.001	0.008	0.001	0.005	0.821	0.002	0.012
15	44.248	0.135	3.123	0.000	0.001	0.011	0.018	0.004	1.458	0.002	0.226
16	36.477	0.208	3.127	0.007	0.002	0.016	0.005	0.004	1.094	0.007	0.063

4 产生量估算

按照“大气污染防治行动计划”及 GB 13223—2011《火电厂大气污染物排放标准》对氮氧化物的排放要求:现役及新建机组氮氧化物排放应小于 100 mg/m³。为此,几乎所有的火电厂均需加装烟气 SCR 脱硝装置。SCR 烟气脱硝催化剂通常采用“2+1”的安装方式,即先安装两层催化剂,大约 3 年后,再加装第三层,三层一起使用大概 3 年后,开始更换第一层,过 2 年后,更换第二层,再过 2 年后,更换第三层,如此循环往复^[17]。脱硝催化剂的使用寿命一般是 3

年,随着火电厂大规模加装 SCR 脱硝装置,预计几年后,脱硝装置产生的大量废 SCR 催化剂的处置问题将逐步显现。

根据中国电力企业联合会估计,“十三五”以后,将有 10 亿千瓦火电装机容量安装脱硝装置。一般情况,1 MW 机组脱硝需要 0.6~0.8 m³ 催化剂,按照燃煤机组对 SCR 催化剂需求量平均为 0.8 m³/MW 计算,约 80×10⁴~90×10⁴ m³ SCR 催化剂在线运行^[18]。按催化剂平均 3 年的使用寿命推算,2017 开始,中国将开始大量产生 SCR 催化剂固废,并逐年增加,在 2020 年以后逐步稳定在 25×10⁴~30×10⁴ m³/a。未来几年废 SCR 催化剂将大量产生,但随着现役机组

的脱硝工程改造全部完成，届时 SCR 催化剂的需求总量将维持在一个均衡的量，不会再出现“十二五”期间的集中井喷式需求。在此基础上，对我国废 SCR 催化剂的年产生量进行估算，结果如图 2 所示。由于我国燃煤电厂烟气成分十分复杂，对催化剂的使用寿命将带来很大的影响，预计废 SCR 催化剂产生时间和产生量将比预估的时间提早到来，产生量也会有适当偏离。

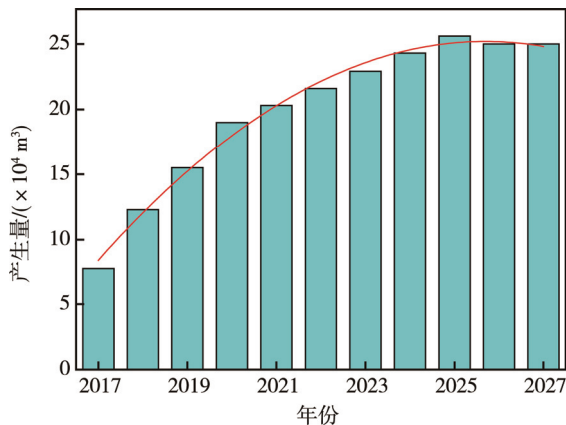


图 2 我国废 SCR 催化剂年产生量估算

5 活化/再生、资源化、无害化

废 SCR 催化剂除自身含有 V_2O_5 , WO_3 , MoO_3 等有毒物质，同时燃煤烟气中含有的砷 (As)、汞 (Hg)、铅 (Pb) 等重金属都有可能富集在废 SCR 催化剂中。如果对废 SCR 催化剂处理/处置不当，将会对人体健康带来伤害，给环境带来二次污染。另一方面，数量如此大的废 SCR 催化剂如果被闲置而不加利用，将会造成资源的极大浪费，同时使得企业脱硝成本增加。因此，已经有许多燃煤电厂、催化剂制造等相关企业/部门在废 SCR 催化剂活化/再生、资源化、无害化等方面进行了探索研究。

对于废 SCR 催化剂应该选择何种方式进行处理/处置，在《火电厂氮氧化物防治技术政策》中进行了如下规定：“失效催化剂应优先进行再生处理，无法再生的应进行无害化处理”。失活催化剂是否可以再生循环利用，取决于失活催化剂自身的寿命与使用情况，同时还要综合考虑所选择处理方式的成本。

目前，从催化剂的运行成本和催化剂处置的难易程度方面综合考虑，对废 SCR 催化剂进行再生处理是废 SCR 催化剂处置的首选方法。废 SCR 催化剂的再生主要步骤包括：清洗、再活化和深度再生。不是所有的再生过程都需要进行深度再生，只有在通过清洗和活化过程仍无法恢复废 SCR 催化剂活性时再考虑深度再生，具体流程如图 3 所示。对于由中毒或烧结导致失活的废 SCR 催化剂，此类废催化剂无

法再生，一般由催化剂生产商回收，对废 SCR 催化剂的基材处理后再用于制作新的催化剂。

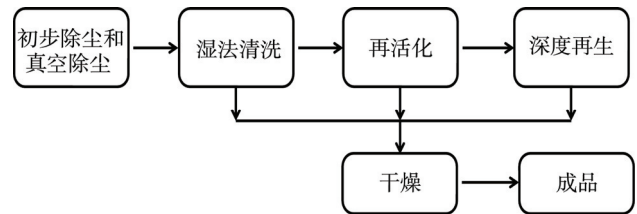


图 3 废 SCR 催化剂翻新过程工艺流程

填埋和焚烧是固体废弃物最常用的两个处置方式。在填埋处置前大宗金属通常会被从废催化剂中提取，仅填埋剩余部分，将废催化剂材料破碎（特别是在蜂窝状的废 SCR 催化剂的情况下）减容后进行进一步的处置。如果将废 SCR 催化剂采取填埋的方式进行处置，浪费资源的同时也增加了环境污染风险。另一方面，废 SCR 催化剂的主要组分是不可燃的氧化物，因此，焚烧一般不作为废 SCR 催化剂减容或减少有害成分的处理方法。

目前，除填埋外，还有以下几个针对废 SCR 催化剂资源化回收的方式。

1) 作为锅炉炉渣流化剂。废 SCR 催化剂的大部分被以玻璃化的形式合并到炉渣中，但是其中的砷和汞的风险不容忽视。此法在欧洲被广泛使用，但存在气相金属释放的工艺风险。

2) 将废 SCR 催化剂作为可回收再利用的材料，回收催化剂基质内有价值的金属成分，可能会抵消部分处理成本。对于废 SCR 催化剂，可回收的是高价值的钒和钼。回收过程中需要用酸或腐蚀性液体浸出进行成分提取，或采取其他严格的精炼步骤。因此，初步估计回收废 SCR 催化剂中钒、钼、钨等并不能弥补处理成本。

3) 将废 SCR 催化剂作为新的 SCR 催化剂的生产原料。在新的 SCR 催化剂生产的早期混炼阶段，经过精细研磨的废 SCR 催化剂原料与原始进料原料（如二氧化钛粉末）进行混合，用作原料的进料。此法在成本方面非常具有吸引力，但在实践中，该过程可能是不经济的。这是因为在新的 SCR 催化剂的生产阶段不能严格控制材料的质量，可能会影响新生产的 SCR 催化剂的质量。此回收方案仅提高了废 SCR 催化剂利用率，可以减少部分原材料的投加。

4) 使用废催化剂作为钢厂的原料进料。由于目前典型钢厂的工艺不能将二氧化钛转化为钛金属，因此，此方法不是一个完整的金属回收过程。二氧化钛（也可能是其他金属氧化物）将被按照正常的炉渣处置或使用程序被收集、处理，由于此法具备大批量处理催化剂的能力，且能最大限度地减少物理处理过程和工人暴露时间，因而具有很大的应用推广价值。

6 环境管理思考

通过对废 SCR 催化剂的成分分析可知(表 3), 钒是废 SCR 催化剂的基本成分。虽然在 8 个主要的毒性特性溶出金属名单中不包括钒, 但 V_2O_5 是 EPA 列出的有害物质。同时, 不同的 SCR 催化剂配方中的钒含量的变化范围很宽(5%~10%), 钒的含量对废 SCR 催化剂的潜在判定影响较大。此外, SCR 催化剂用于燃煤机组时, 可能会吸附砷、汞、镉等重金属以及各种飞灰成分等物质从而增加了废 SCR 催化剂的化学成分, 对人体健康和环境存在风险, 在欧洲被定性为危险废物。美国 EPA 虽然未将废 SCR 催化剂纳入危险废物进行管理, 但某些州已经要求将废 SCR 催化剂按照危险废物进行管理, 不允许随意倾倒。

依据《国家危险废物名录》第二条的相关规定, 鉴于废烟气脱硝催化剂不排除具有危险特性, 且不处理或处理不当可能对环境或者人体健康造成有害影响, 且产生量巨大。基于此, 研究团队将烟气脱硝过程中产生的废钒钛系催化剂建议纳入危险废物统一管理。此建议被《危险废物名录(2016年修订)》采纳, 危险废物编码为 772-007-50。

6.1 处理/处置存在的问题

目前, 我国针对废 SCR 催化剂的处理/处置还处于初级阶段。于 2010 年 4 月 1 日公布执行, 目前仍在实施的《火电厂烟气脱硝工程技术规范-选择性催化还原法(HJ 562—2010)》中有关废 SCR 催化剂的无害化处理方式还不完善, 对废 SCR 催化剂的处理方式为压碎后填埋。事实证明, 填埋处置方式不是最好的废 SCR 催化剂处理方法, 既浪费资源又具有环境污染风险。

一方面, 废 SCR 催化剂的回收在国内属于新领域。国内缺乏专门从事废 SCR 催化剂回收的公司, 缺少针对废 SCR 催化剂特性制定的处理/处置规范, 缺乏对各个环节进行全周期、系统性检测的针对性的监管规范。另一方面, 在整个脱硝产业链中, 环保工程企业在脱硝工程的实施、运行、维护以及废催化剂的回收等环节都是最直接的参与者, 在废催化剂的回收渠道上具有绝对的优势。这些环保工程企业是否能够满足“废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南”中的相关规定还不太清晰。相关管理部门需要对这些环保企业进一步加强监管排查, 对废 SCR 催化剂处理/处置企业进行相关培训并开展资质认证。另外, 废 SCR 催化剂的产生量具有地区分布不均的特点。不同地区的燃煤电厂烟气脱硝的状况不一致, 被列入危险废物后也增加了废 SCR 催化剂大规模集中处理的难度。对于废 SCR 催化剂处理/处置的工厂的建设需要进行综合考虑。

6.2 处理/处置思考

为加强对废烟气脱硝催化剂的监管, 进一步规范废烟气脱硝催化剂(钒钛系)危险废物经营许可证审批工作, 提升废烟气脱硝催化剂(钒钛系)再生、利用的整体水平, 防止对环境造成二次污染, 国家环境保护部污染防治司组织环境保护部固体废物与化学品管理技术中心、中国环境科学研究院固体废物污染控制技术研究所及国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室于 2014 年初制定发布了“废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南”, 针对废烟气脱硝催化剂再生和利用过程存在的主要问题, 从技术人员、废物运输、包装与贮存、设施及配套设备、技术和工艺以及制度和措施等方面提出了相关审查要求。2016 年, 烟气脱硝过程中产生的废钒钨钛催化剂(废 SCR 催化剂)被列入危废名录。我国废 SCR 催化剂的管理工作开始逐步走上正轨, 同时也给我国的废 SCR 催化剂处理/处置提出了新的挑战。

废 SCR 催化剂是我国近期出现并将长期存在的一种脱硝固废, 目前尚缺乏符合国情的处理处置经验。因此, 需要在“废烟气脱硝催化剂危险废物经营许可证审查指南”的基础上继续探索, 细化规定可行的废 SCR 催化剂的监督管理措施, 完善各项标准和法规, 最终实现对废 SCR 催化剂进行有效的监管。

参考文献:

- [1] VAN AARDENNE J A, CARMICHAEL G R, LEVY H, et al. Anthropogenic NO_x Emissions in Asia in the Period 1990—2020[J]. Atmospheric Environment, 1999, 33(4): 633-646.
- [2] 国家统计局能源统计司. 中国能源统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2011.
- [3] GB 13223—2011, 火电厂大气污染物排放标准[S].
- [4] 孙洪民, 曲道志. 烟气脱硝技术发展综述[J]. 锅炉制造, 2013, 7(4): 30-33.
- [5] 郝吉明, 马广大, 王书肖. 大气污染物控制工程[M]. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [6] 夏怀祥, 段传和. 选择性催化还原法(SCR)烟气脱硝[M]. 北京: 中国电力出版社, 2012.
- [7] 郝永利, 孙绍锋, 胡华龙. 浅析废烟气脱硝催化剂环境管理[J]. 环境与可持续发展, 2014(1): 17-18.
- [8] 乔凯, 罗雯军, 王吉, 等. 新型高效 H_2 -SCR 尖晶石型 $NiFe_2O_4$ 催化还原 NO [J]. 环境化学, 2014, 33(8): 1385-1390.
- [9] LIAN Z, LIU F, HE H, et al. Manganese-niobium Mixed Oxide Catalyst for the Selective Catalytic Reduction of NO_x with NH_3 at Low Temperatures[J]. Chemical Engi-

- neering Journal, 2014, 250: 390-398.
- [10] XU C C, SUN W, CAO L M, et al. Highly Efficient Pd-doped Ferrite Spinel Catalysts for the Selective Catalytic Reduction of NO with H₂ at Low Temperature[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 289: 231-238.
- [11] KIM C H, QI G, DAHLBERG K, et al. Strontium-doped Perovskites Rival Platinum Catalysts for Treating NO_x in Simulated Diesel Exhaust[J]. Science, 2010, 327(5973): 1624-1627.
- [12] LI X, ZHU P, WANG F, et al. Simultaneous Catalytic Reductions of NO and SO₂ by H₂ Over Nickel-Tungsten Catalysts[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, 112(9): 3376-3382.
- [13] NAKATSUJI T, YAMAGUCHI T, SATO N, et al. A Selective NO_x Reduction on Rh-based Catalysts in Lean Conditions Using CO as a Main Reductant[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2008, 85(1): 61-70
- [14] 郝永利, 孙绍锋, 胡华龙. 浅析废烟气脱硝催化剂再生污染防治[J]. 中国环保产业, 2015(3): 48-50.
- [15] 中国电力企业联合会. 电力工业“十二五”规划研究报告[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2010.
- [16] YANG Y, LI L, LI W. Plasmon Absorption of Au-in-CoAl₂O₄ Linear Nanopeapod Chains[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(27): 14142-14148.
- [17] 邓文燕. SCR 脱硝废催化剂中有价金属的分离和回收工艺研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [18] 曾瑞, 郝永利. 废弃 SCR 催化剂回收利用项目建设格局的分析[J]. 中国环保产业, 2014(9): 41-45.