

燃煤电厂废烟气脱硝催化剂处理利用技术探讨

王乐乐,姚燕,王丽朋,杨晓宁,何川,孔凡海
(西安热工研究院有限公司 苏州分公司,江苏 苏州 215153)

摘要:随着国内脱硝技术的普及,废烟气脱硝催化剂作为固体危险废弃物的产生量逐年增加,其处置利用问题日趋突出。通过分析废烟气脱硝催化剂的产生途径和危害,提出了“减量化、无害化及资源化”的处置利用原则,根据该原则总结了可能的处置利用技术途径,并对相应的无害化处置和资源化利用方法优缺点进行了分析。相关技术的介绍与探讨,可为国内废烟气脱硝催化剂的后续处置利用及产业化发展提供参考。

关键词:燃煤电厂;废烟气脱硝催化剂;无害化处置;资源化利用

中图分类号:TK 16 **文献标志码:**B **文章编号:**1674 - 1951(2017)09 - 0067 - 04

1 概况

近年来,随着氮氧化物减排工作的推进,选择性催化还原(SCR)烟气脱硝工艺在国内火电厂得到广泛采用。在氮氧化物排放大幅度削减的同时,也产生了大量含有有毒有害物质的废烟气脱硝催化剂。环办函[2014]990号文《关于加强废烟气脱硝催化剂监管工作的通知》,首次明确将废烟气脱硝催化剂(钒钛系)列为危险废弃物,并指出“鉴于废烟气脱硝催化剂(钒钛系)具有浸出毒性等危险特性,借鉴国内外管理实践,将废烟气脱硝催化剂(钒钛系)纳入危险废弃物进行管理”。因此,为防止其对人体健康和生态环境造成危害,应进行废烟气脱硝催化剂的无害化处理和资源化利用^[1]。

当前,国内针对不具备再生价值的废烟气脱硝催化剂普遍交由具有相应危险废弃物经营许可资质的单位以安全填埋的方式进行处置,未能实现危险废弃物的资源化循环利用。本文通过对国内外现有废烟气脱硝催化剂处置、利用技术总结,分析其各自的优点和不足,探讨后续相关技术实现工业化运用的可行性。

2 废旧催化剂的产生

为满足国内严格的环保排放标准,“十二五”期间,火电厂 SCR 烟气脱硝设施集中上马。按照催化剂的生命周期,“十三五”期间,废旧催化剂的产生量将逐年增加,其面临的处理处置难题也日益突出。火电厂废旧 SCR 催化剂的产生主要有以下几个来源^[2]。

(1) 催化剂物理结构破损。催化剂的物理结构破损伴随其运输、安装及使用过程,如图 1 所示。物理结构破坏的催化剂将不具备再生条件,其作为危险废弃物,不允许随意储存、处置。



图 1 催化剂物理结构破坏

(2) 催化剂烧结。催化剂使用过程中,烟气温度过高时会造成催化剂烧结。烧结会导致催化剂表面的活性成分团聚及载体晶型的变化,因此烧结后的催化剂无法通过再生方式使恢复其活性,只能作为废弃催化剂进行处置。目前,由于火电厂 SCR 运行烟气温度通常可控制在 300 ~ 420 °C,催化剂出现烧结的案例较少。

(3) 多次再生使用的催化剂。催化剂再生通常包括清灰、清洗、负载、煅烧等环节,多次再生及长期运行后的催化剂比表面积呈逐渐下降的趋势,且再生过程中易出现催化剂内裂的风险,如图 2 所示。多次再生后的催化剂最终将出现催化剂几何结构不完整、机械强度下降严重而不具备再生条件。根据国外实践经验,部分脱硝催化剂再生次数多达 3 ~ 4 次,但最终需要报废处置。

废烟气脱硝催化剂除了 TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 外,还含有铬、铍、砷和汞等重金属。据中国环境科学研究



图 2 再生后催化剂出现内裂

院对我国部分燃煤电厂产生的废烟气脱硝催化剂的危险特性分析结果表明,废烟气脱硝催化剂的主要危险特性为浸出毒性,其废催化剂中的铍、铜、砷的浸出浓度普遍高于新脱硝催化剂;部分企业废烟气脱硝催化剂中铍、砷、汞的浸出浓度超过 GB 5085.3—2007《危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别》的有关要求。如不能妥善进行资源化、无害化处理,易造成环境污染。

3 废旧催化剂处置利用技术

3.1 废旧催化剂分类

火电厂 SCR 废旧催化剂处理处置之前首先要对其进行分类,不同产生途径和使用环境所产生的废催化剂毒性不同,故其处理处置方式也应有所差异。就当前火电厂 SCR 废催化剂的产生,主要将其分为以下 3 类。

(1) 催化剂生产、运输及安装过程中产生的废旧催化剂,此类催化剂的主要成分与新催化剂相同,没有经过烟气冲刷和粉尘聚集。

(2) 对于燃油、燃气发电厂所使用的催化剂,锅炉烟气中未含有飞灰及其他重金属等有毒有害成分,因此长期服役后的废催化剂成分也与新催化剂接近。

(3) 对于燃煤、生物质及垃圾发电厂等,烟气粉尘中含有一定量的重金属成分,因此废旧催化剂中可能含有砷、汞、镉等有毒成分,其具体种类、含量与锅炉燃料有关。燃烧不同煤种的锅炉,SCR 废催化剂的毒性亦有区别,在开展废催化剂的处理和处置之前,应先进行废催化剂的毒性鉴别和分类。

3.2 废旧催化剂处理利用

参照环发[2012]123 号《“十二五”危险废物防治规划》的指导原则,废旧 SCR 催化剂作为危险固体废物,其处理处置亦应遵循“减量化、无害化及资源化”的模式,以不断提高危险废物的防治水平,降低危险废物环境风险。

3.2.1 减量化

SCR 废旧催化剂的减量化应从源头上减少废旧催化剂的产生量,针对 SCR 催化剂的生产、使用及废催化剂的产生过程,主要的控制手段有以下几点^[3]。

(1) 根据《火电厂氮氧化物防治技术政策》,火电厂氮氧化物控制宜优先采用锅炉低氮燃烧技术,通过低氮燃烧器改造或锅炉燃烧优化运行降低 SCR 脱硝催化剂使用量。

(2) 加强行业自律,催化剂生产商自身应严格把关,避免不合格产品进入流通环节;催化剂使用者应及时进行催化剂安装使用前质量检测,严禁不合格催化剂投入使用,以免出现 NO_x 排放不达标、催化剂使用寿命过短导致的催化剂提前报废等问题。

(3) SCR 脱硝设备运行过程中,应加强设备运行优化和催化剂寿命管理,改善烟气流动,防止催化剂运行事故的发生,尽可能延长催化剂使用寿命,减少废催化剂产生总量。

(4) 对于废旧催化剂,在满足再生的条件下,宜优先采用再生方式恢复其活性,循环利用,延长使用寿命,推迟催化剂报废。

3.2.2 无害化

危险废弃物的无害化处置是通过各种技术手段,对其脱毒或将其转变成低毒性废物,使危险废弃物对人类生存环境造成的威胁降至最低。危险废弃物的无害化处置是危险废弃物管理中最重要的一环,常用的无害化处理方式有焚烧法、固化/稳定化及安全填埋法等,下面简单介绍几种主要的危险废弃物无害化处置方法,并探讨对废旧 SCR 催化剂的适用性。

(1) 焚烧法。对于医疗垃圾等危险固体废物,焚烧法是目前广泛采用。处理效果较好的 1 种方法,其采用高温热处理技术使危险废弃物和空气中的氧气反应,在焚烧炉内转化成气体和不可再燃的固体残留物。经过焚烧,固体废弃物的体积可减少 80%~90%,新型的焚烧装置可使焚烧后的体积只有原来体积的 5% 甚至更少。危险废弃物的有害成分在高温下被氧化热解,以达到解毒除害的目的,焚烧产生的热量在余热锅炉中被回收利用,用来发电或供热。因此,焚烧法是 1 种可以同时实现危险废弃物处理减量化、无害化和资源化的技术。但对于 SCR 废弃催化剂,作为相对致密的危险固体废物,采用焚烧法无法有效减少其体积,也无热量产生加以利用。因此,采用焚烧法大规模处理 SCR 废旧催化剂的可能性不大。

(2) 固化/稳定化技术。固化/稳定化即是通过某种技术或方法使 SCR 废催化剂中的重金属及其他污染组分呈化学惰性或被包覆起来,以便运输和处置,以降低其毒性,减小污染物到生态圈的迁移率。固化与稳定化技术是国际上处理有毒有害废物

的主要方法之一。目前常用的固化方法主要有:采用水泥及沥青固化、熔融固化、化学药剂固化等。经过固化处理的 SCR 废旧催化剂,若其浸出毒性满足环保要求,则可按照普通固体废物处理或安全填埋,降低处置成本。

(3)安全填埋。环办函[2014]990号文《关于加强废烟气脱硝催化剂监管工作的通知》指出,不可再生且无法利用的废烟气脱硝催化剂(钒钛系)应交由具有相应能力的危险废物经营单位(如危险废物填埋场)处理处置。针对 SCR 废旧催化剂,安全填埋法是最终处理手段,经过回收、无害化处置后所剩下的危险废弃物大部分都采用该方法处理,危险废物填埋应执行 GB 18598—2011《危险废物安全填埋污染控制标准》。该方法虽然可以实现废旧催化剂的有效处置,但存在占用大量耕地、长期存放易出现二次污染的风险,且无助于资源化利用。

3.2.3 资源化

随着 SCR 脱硝工艺的普及,废催化剂的产生量呈逐年增长趋势,探索符合我国国情、经济有效的废催化剂资源化利用技术迫在眉睫。作为固体危险废物,SCR 废催化剂的综合利用须从环境影响、资源利用及经济性等方面综合考虑。国内 SCR 技术引进较晚,对于废催化剂的研究和资源化利用技术研究则刚刚起步,尚未有明确、有效的处理利用方法或技术路线。参考发达国家 SCR 废弃催化剂的处理利用经验,主要有以下几种方式,这几种处理方式在实施之前,均可先将废催化剂模块的金属框架拆除,加以回收利用,在减少废催化剂处理量的同时,获得一定的经济收益。

(1)钒钛钨回收利用。采用湿法冶金的方式,将 SCR 废催化剂中的钒、钛、钨等有效成分回收利用,降低废 SCR 废催化剂的最终产生量。国内攀枝花市天钛业有限公司的曾瑞等人^[4]对 SCR 废弃催化剂中钒、钛、钨的回收处理工艺进行了研究,并发明了相关专利。其将 SCR 废催化剂经高压水冲洗除灰、破碎、湿磨、用工业液碱高温加压浸取,固液分离后得到浸出液和滤渣,滤渣用工艺水洗涤,洗涤液可并入滤液中,滤渣用于金红石型钛白粉的生产,滤液用于仲钨酸铵和偏钒酸铵的生产。产品中钒、钛、钨的回收较高,其中 TiO_2 的回收率达到 89.95%, WO_3 回收率达到 85.00%, V_2O_5 的回收率达到 87.72%。但该工艺为避免造成二次污染,增加了废气、废液的回收处理系统,工艺相对复杂。由于 SCR 废催化剂中钒、钨等的含量较低,SCR 废催化剂采用该回收工艺的成本较高,成为该技术大规模工业应用的瓶颈。

针对上述问题,朱建兵等人发明了 1 种新型的提取废弃 SCR 催化剂中钒钛钨的方法,该方法是将催化剂经过初步处理后,与偏钛酸浆液混合共同制备钛钨粉,去除废弃催化剂中的有害成分,保留催化剂中的有效成分,从而得到 1 种低成本环保的回收再生方法,并通过试验证明其产品性能可达到制备 SCR 催化剂的要求。该方法成本相对较低,利于废催化剂的规模化处置利用,具有较好的市场应用前景。但考虑其不同项目产品杂质含量、粒径及比表面积等与常规钛白粉或钛钨粉品质差异,需对其制得催化剂性能、寿命做进一步跟踪研究。

(2)掺烧利用。废 SCR 催化剂与燃煤掺烧,燃烧所产生的飞灰、炉渣可作为工业原料,实现资源化利用。这种方式在欧洲国家应用较多,其主要在液态排渣燃烧锅炉中实施,与常规煤粉锅炉相比,液态排渣锅炉的燃烧室温度较高,炉渣成液态流动,冷却后形成致密硬质颗粒,因此其对有毒物质起到一种固化、包裹和稳定作用^[5]。废催化剂与燃煤掺烧过程中,需考虑废催化剂中重金属在炉膛内的气化释放,以及形成炉渣、飞灰中有毒物质的浸出特性,有带来二次污染的风险。因此,其与燃煤的具体掺配量需根据废催化剂中有毒物质的种类和含量确定。总之,该资源化利用方法有着处理简单、投资和运行成本低等优点,重点应结合国内相关法律法规,关注其对环境带来二次污染的程度。根据该技术原理,当前国内已有部分水泥厂实现了利用水泥窑协同处置危废技术取得了 HW50 废烟气脱硝催化剂处置利用经营许可证^[6]。

(3)作为新催化剂原料。国内外亦有尝试采用 SCR 废催化剂作为辅助原料制备新催化剂的资源化利用方法,该方法因成本较低,对废催化剂资源化利用有较好的前景。但作为新催化剂制备的辅助原料,其掺配量受到废催化剂的组分及其中有毒物质含量的影响,掺入量较大时,会对制成的新催化剂性能造成影响,国外对采用废旧催化剂制备新催化剂的方法有一定研究,但未明确给出掺配比例的数据。国内某催化剂厂尝试将催化剂生产中的不合格催化剂和催化剂废料回收用于制备新催化剂,并发明了相关专利。因其使用的催化剂未经过烟气冲刷,其组分与新催化剂相同,不含有其他重金属有害成分,因此在试验过程中掺配比例较大,试验过程中的最高掺配比例达到 45%,试验结果表明制成的新催化剂产品性能未受到明显影响。

(4)钢材原料。SCR 废催化剂作为钢铁厂的原料加以资源化利用,此法在日本应用广泛,这可能与日本平板式催化剂使用较多有关。针对平板式催化

剂,除了催化剂模块金属框架可回收外,催化剂的金属丝网亦可以作为冶炼钢铁的原料,此法的优点在于可有效减少废催化剂的体积,同时回收催化剂中的钢材,获得一定收益。废催化剂在钢铁原料回收利用的过程中将催化剂模块直接吊装进入钢铁熔炉中,催化剂模块框架和金属丝网在高温下转化为铁水,催化剂表面沉积飞灰及催化剂本身的组分变成炉底渣,炉渣作为固体危废再做进一步的无害化处理或利用。当然,此法也存在一定的废气、废渣等二次污染的风险,该资源化利用方法的使用需综合考虑经济效益及其处理过程对环境的影响。利用该技术原理,国内王王玉等人发明了 1 种利用 SCR 废旧催化剂制备耐磨合金钢球的处理利用方法,其核心是将 SCR 废旧催化剂加入铁水在 1 300 ~ 2 100 °C 下进行造渣,将渣系倒出得到铁水,利用催化剂中的钒、钛、钨等成分调整铁水成分,浇注入模,经热处理后得到耐磨钢球,并通过造渣将钒元素转化为稳定、无毒的钒酸钙,减少废旧 SCR 脱硝催化剂对环境的污染。该技术处理成本低,资源化利用前景较好,但该方法较适用于平板式催化剂,对于蜂窝催化剂,由于仅使用其中少量的钒、钛、钨等有效成分,实际工业化过程中可能消耗废催化剂的量较小。

(5) 建材原料及其他。除了以上资源化利用方法外,危险废弃物作为建筑、水泥及陶瓷^[7]等原料加以资源化利用的方法也有较多研究。针对 SCR 废弃催化剂,采用该法重点是探索废催化剂的掺配比例,研究其作为原料辅料时,催化剂中有毒物质的浸出率及不同掺配比例对产品性能的影响。

本文作者也进行了利用废 SCR 催化剂制备混凝土的试验研究,结果表明当掺入混凝土中的废催化剂掺量不大于 5%,粉煤灰掺量不大于 10% 时,可保证混凝土的流动性、力学性能、抗渗性能及浸出毒性等综合性能,可实现失效催化剂作为建筑原料加以资源化利用。但由于试验过程中采用的废催化剂具有一定典型性,而国内废催化剂的组成及重金属含量与 SCR 的运行环境有较大关系,因此,针对不同的 SCR 废催化剂其掺配应用比例应具体研究确定。

4 结论

根据废旧 SCR 催化剂的产生与危害,通过对当前主要处理、利用技术的介绍与分析,得出以下结论。

(1) 总结了废旧 SCR 催化剂产生的原因及危害,如不能妥善进行资源化、无害化处理,易造成环境污染。

(2) 废旧 SCR 催化剂处置应遵循“减量化、无害化、资源化”的原则,延长催化剂的使用寿命,减少废旧催化剂的产生量是关键,对于不具备再生条件的催化剂首先实现无害化处理,并积极采用相应的资源化利用技术。

(3) 通过分析及试验验证,无害化处理方法中,采用水泥固化稳定化技术是实现废旧 SCR 催化剂无害化处理的有效途径。

(4) 传统将废旧催化剂中钒、钛、钨分离提取方法存在工艺复杂、处理成本高等问题,而采用清洗处理后的废旧 SCR 催化剂研磨料与偏钛酸浆液混合共同制备钛钨粉,保留催化剂中的有效成分而加以资源化利用的方法成本相对较低,利于规模化处置,有望成为工业化处置利用废旧催化剂的有效资源化利用技术。

(5) 试验研究结果表明,掺入未经处理的 SCR 催化剂废料制备新催化剂,对产品的性能影响较大,且随着掺入比例增大,副作用明显。

(6) 废旧 SCR 催化剂掺入原料制备合金钢、陶瓷、混凝土等技术亦可实现其资源化利用,但处理量有限,其工业化应用尚需相关政策支持和市场的培育。

参考文献:

- [1] 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,2014,39(1):17-18.
- [2] 李俊华,杨桐,常化振. 烟气催化脱硝关键技术研发及应用[M]. 北京:科学出版社,2015.
- [3] 王乐乐,杨晓宁,何川,等. 燃煤电厂废旧 SCR 催化剂无害化掺烧试验研究及可行性分析[J]. 华电技术,2017,39(5):7-11.
- [4] 曾瑞. 有关我国 SCR 废催化剂回收产业的思考[J]. 中国环保产业,2013(4):55-61.
- [5] 段景卫,尚小林,王学涛,等. 火电厂旋风炉掺烧铬渣后铬迁移规律研究[J]. 热力发电,2017,46(1):81-87.
- [6] 向丛阳,何永佳,吕林女,等. 水泥窑协同处置危废生产熟料的性能研究[J]. 环境科学与管理,2013,38(9):81-86.
- [7] 张陆文,金江,张华. 利用废弃 SCR 脱硝催化剂产品制备瓷质砖[J]. 中国陶瓷,2013,49(5):50-53.

(本文责编:刘炳锋)

作者简介:

王乐乐(1984—),男,河南洛阳人,高级工程师,工学硕士,从事 SCR 烟气脱硝及催化剂检测、再生、资源化利用技术等方面的研究(E-mail:wanglee003@163.com)。