

# 环保大考:一场没有“硝烟”的战争



陶瓷企业的烟气和火电站烟气不同,因为陶瓷原料当中有很多铝、硅之类碱金属,这些对选择性催化脱硝非常不利,容易造成催化剂的“中毒”,缩短催化剂的寿命。摄影/肖海波

和正埋头于考场答题的考生一样,一份决定未来命运的答卷,摆在了中国陶瓷企业家面前——环保,而其中最难的一道试题是,脱硝问题,也就是氮氧化物的排放。

这场告别唯“GDP”论的环保大考,从2014年就已经开始。2014年1月7日,环境保护部与31个省(区、市)签署《大气污染防治目标责任书》,将“治霾”与地方政府考核挂钩,国务院每年对各省(区、市)环境空气质量改善和任务措施完成情况进行考核,对未通过考核的地区,环境保护部将会同组织部门、监察部门进行通报批评,并约谈有关负责人,提出限期整改意见。

在这场环保大考中,中国陶瓷企业面临的,是全世界最严苛的脱硝排放标准。在基准含氮量为18%的前提下,国家标准规定的氮氧化物排放限值为180mg/m<sup>3</sup>,而地方标准如广东佛山、山东淄博和临沂的氮氧化物排放标准,在国标的基础上,收严100mg/m<sup>3</sup>。

而根据欧盟 IPPC 指南—陶瓷工业的标准,温度高于1300℃时,氮氧化物为500mg/m<sup>3</sup>,温度小于1300℃时,氮氧化物为250mg/m<sup>3</sup>。德国标准为500mg/m<sup>3</sup>,意大利的标准为350mg/m<sup>3</sup>。中国的地方标准比国际最先进的陶瓷生产国排放标准,还要高2到5倍。

标准的收严,意味着企业在脱硝成本上的投入,要成倍地增加,日益抬升的环保成本,对应的是企业利润急剧压缩,不对等的投入产出回报比,倒逼不少企业退出。2015年,连续13年保持全国玻璃行业产销量第一,平板玻璃生产规模名列全球第五的玻璃巨头华尔润,18条生产线脱硝设施环保改造成本,成为压垮骆驼的最后一根稻草。而陶瓷行业,因环保退出的企业同样不在少数。“因为环保改造的投入,临沂每年都有一两家陶瓷企业干不下去了,没办法。”临沂市罗庄区经济运行办主任李继葆告诉记者。

在去产能、去库存、去杠杆、降成本、补短板的供给侧改革大背景下,产能严重过剩的陶瓷行业,不得不经历这一阵痛。

■ 本报记者 肖海波

## 工业脱硝是个世界难题

陶瓷行业关于脱硝标准,始于2010年修改的《陶瓷工业污染物排放标准》,此前使用的国家标准 GB 9078-1996,并没有关于NO<sub>x</sub>的规定。

时间回到三年前,一场关于排放标准的讨论,在行业中掀起。2014年5月20日,42家佛山陶瓷企业联名上书,称中国的国标要求远高于意、德、日、韩,不符合当前建筑陶瓷企业的特点,建议将基准废气氧含量由8.6%调整到与发达国家或地区相当水平即17%。

陶企联名上书,最终得到了环保部的反馈。2014年12月12日,环保部印发《关于发布国家污染物排放标准〈陶瓷工业污染物排放标准〉(GB 25464-2010)修改单的公告》,对陶瓷行业喷雾干燥塔、陶瓷窑烟气基准含氧量、颗粒物、二氧化硫、氮氧化物等重要排放指标限值进行调整,其中基准含氧量从原来的8.6%(基准过量空气系数为1.7),调整放宽至18%,颗粒物限值依然保持不变,为30mg/m<sup>3</sup>,二氧化硫限值为50mg/m<sup>3</sup>,氮氧化物限值调整为180mg/m<sup>3</sup>。

不过,放宽标准之后,佛山大部分陶瓷企业废气无须脱硝都能达标,因此脱硝设备多数闲置未投入使用,陶瓷企业氮氧化物排放总量仍然高企。根据佛山市2015年环境统计数据,陶瓷行业氮氧化物排放量为23255吨,占据了全市排放量的24.3%。2017年1月,佛山市环境保护委员会发布《佛山市2017年陶瓷行业大气污染深化整治方案》(征求意见稿),提出将修严排放标准,2017年10月1日起,全市陶瓷行业大气污染物氮氧化物排放限值收严为100mg/m<sup>3</sup>,并要求企业实现自动化控制,提高脱硝效率,避免二次污染(如氨逃逸)。

而山东省从2017年1月1日起,实施大气污染物排放标准第三时段限值,氮氧化物排放限值,就收严为100mg/m<sup>3</sup>。为了保证正常稳定的生产,临沂不少陶瓷企业已经按照山东省第四时段的标准来进行环保改造。

“我们现在的设备都按照山东生第四时段的标准来做,我们产区的企业已经具有超前意识。”佳宝陶瓷董事长于孝胜表示,过去进行环保改造时,因为没有成熟的技术,投入的环保设备不合适,又得重新更新换代,重复投资导致浪费,给他带来的损失超过50万元。

5月13日,记者在临沂产区采访时发现,一陶瓷企业工厂门口竖立的污染物排放信息LED屏上显示的氮氧化物排放量,为352mg/m<sup>3</sup>,其时,氧气含量为17.2%。自2015年起,临沂经过两年的环保改造,在污染物排放方面,已经走到了全国的前列。

“关于粉尘和二氧化硫的问题,很好解决,最难的是氮氧化物的问题,目前还没有一项成熟稳定的脱硝技术,能够解决。”李继葆说,他从2012年就开始带领临沂(罗庄)产区的陶瓷企业到全国各地去考察,除了参观陶瓷行业的企业,水泥、玻璃等需要进行脱硝的行业,也在考察的范围之内。到2014年,临沂三家陶瓷企业在当地行业协会的带领下,进行环保技术测试,最终只有一家成功,但想达到长期稳定的排放,仍需要进行改进。

脱硝是控制氮氧化物污染的一个重要途径,陶瓷行业比较通用的是SCR和SNCR两种方式进行脱硝。SCR存在的问题主要是

催化剂产生的固废处理,由于采用的催化剂是钒类,含有剧毒五氧化二钒,对人体的呼吸系统和皮肤产生严重损害,长期接触可引起支气管炎、视力障碍、肾损害等。这种脱硝催化剂不仅在生产过程中会产生污染,而且废弃后也会形成二次污染。现阶段国内还没有一家有资质的企业能够对失效的钒钛体系催化剂进行无害化处理。因此,废钒触媒属于《国家危险废物名录》,在山东产区,地方政府禁止使用含有毒钒钛体系的催化剂。SNCR法虽然不需要借助催化剂,但使用的尿素或者氨气,会因为氨逃逸而造成二次污染,同时,因为使用SNCR脱硝,对企业的产品生产,会有一些影响。

“对(喷雾塔)这块还好,但是对(窑炉)这块,对气温、对砖面可能稍微会有点影响。”佛山市普蓝环境工程有限公司总经理官积猛表示,如果企业对产品质量要求比较高的话,未必敢用。

另外,SNCR脱硝的效率不高,也成为困扰企业的一大难题。“我们用的任何一个技术脱硝效率,没有高于60%的。”李继葆表示,从脱硝效益来看,投资大、原料消耗高、操作费用高,是一道世界性的难题。

## 窑炉每增加一级脱硝设施 一年运转费用不低于600万

当前形势下,环境成本越来越高,企业发展面临着很大的环保压力。

新连顺陶瓷是临沂(罗庄)陶瓷行业协会选中进行环保技术测试的三家陶瓷企业之一,“现在的标准越来越高,门槛越来越高。”新连顺陶瓷董事长张丙顺表示,2014年测试成功的脱硝设备,能达到的300mg/m<sup>3</sup>,但是现在要做到30mg/m<sup>3</sup>,因为未来政府对环保的标准会越来越严格。

从2014年到现在,新连顺在环保设备方面的累积投入,有5000多万元。而环保运营的费用,每年也在千万以上。张丙顺算了一笔账,新连顺一共有4条生产线,每条线每天光脱硝的用碱量就要2000多元,再加其他的脱硝除尘,以及电费、设备维修保养和人工费用,一天10000元都不够,这样算下来,一年的运营费用,也要1500万左右。

张丙顺的成本账,可以从环保公司方面得到侧证。官积猛表示,如果全面使用的话,按瓷砖的面积来算,大约每平方米增加的脱硝成本,在0.1元到0.25元左右之间。因此,如果按一条瓷片生产线日产能5万平方米计算,一年生产300天计算,年产能约为1500万平方米左右,一年脱硝的成本费用,在600万到1500万之间。

“陶瓷行业脱硝有个最明显的特点,烟气和一般的火电站的烟气不同,因为陶瓷本身成分中就含有K、Mg、Ca和Na等碱(土)金属元素,这就导致陶瓷在1000℃以上高温灼烧时产生的灰分中就含有大量的碱金属氧化物和盐类。这些对选择性催化脱硝非常不利的。”复旦大学环境科学与工程系教授、博士生导师唐幸福表示,目前SCR,即选择性催化还原氮氧化物,这种脱硝技术是效率最高的技术之一。如果这个技术从火电站借用到陶瓷行业来说,对陶瓷行业有明显不利的因素,是碱(土)金属对催化剂的“中毒”,导致催化剂的使用寿命缩短。

据了解,脱硝行业默认的脱硝催化剂使

用寿命一般为三年左右,而普通的催化剂只能维持一年左右的时间。基于陶瓷行业脱硝的特殊性,催化剂的使用寿命会更短,也就意味着陶瓷企业在脱硝方面的成本投入,会更大。据相关资料显示,SCR脱硝催化剂的生产成本一般是12万元/立方米,这是基于优质原料、优质产品的一个参照成本。

就算企业愿意在催化剂上进行大的投入,但脱硝的效率仍是一大难题。李继葆告诉记者,如果是不用催化剂的脱硝技术,效率都太低,目前临沂产区采用的是SNCR技术脱硝,效率不高于60%。“国家可以无限制的抬高门槛,让企业排放氮氧化物更少,那么为了达标,企业必须再增加一级脱硝设备,假如第一级脱硝效率是50%,第二级就变成了25%。”李继葆说,这仅是成本的增加,没有带来效率的增加。他算了一下账,每增加一级,一条窑炉一年的运转费用不低于600万。另外,李继葆还认为,脱硝造成的能源的损失也不可估算,能源发电厂还得有污染,用的燃煤有污染,所以造成其他污染,也远高于脱硝。

“预计下一步山东省还将收紧政策,把氨逃逸作为一个标准,要求企业解决氨逃逸的问题。”李继葆表示,陶瓷行业脱硝,不管是使用氨水,还是尿素,光挥发到空气中氨水,就远远超过脱去氮氧化物,在技术不成熟的情况下强调脱硝,很不划算。

氨逃逸是因为氨水没有反应完全,就造成了二次污染。官积猛表示,氨逃逸的问题可以通过自动化控制解决,不过自动化设备成本相对较高。企业如果为了节省成本采用人工控制,氨逃逸的量有时候就会比较大。

在李继葆看来,脱硝的标准限值,对陶瓷产业比较不公平。氮氧化物的温度低于1000度,氧化反应产生的氮氧化物很少,温度达到1100度才开始快速反应,超过1200度反应更剧烈,这恰好位于瓷砖产品的烧成温度之间。而相比火电行业的燃烧温度,控制在1000度以下,对火电的影响不大。陶瓷生产和水泥、玻璃有点类似,不过水泥行业氮氧化物的排放限值为400mg/m<sup>3</sup>,比陶瓷行业高出很多倍。

## 陶瓷行业期待新脱硝技术进入

不管行业对于标准的反应是否觉得不公平,或者不切合实际,陶瓷行业环保的准入门槛,正在一步步被抬高。

5月23日,环保部科技标准司司长邹首民表示,在“十三五”期间,环保部落实《国家环境保护标准“十三五”发展规划》,将抓紧出台一批急需的环境质量标准 and 污染物排放标准,以有效支撑水、大气、土壤环境管理和排污许可等重点工作。

随后,5月25日,四川省人民政府办公厅印发《四川省大气污染防治行动计划实施细则2017年度实施计划》,要求深化重点行业脱硫、脱硝、除尘改造,对全省砖瓦、陶瓷建材行业企业摸底调查,推进实施砖瓦、陶瓷建材行业企业环境污染综合整治,有效减少污染物排放。陶瓷企业在脱硝等环保改造方面的考验,变得日益严峻,已关系到企业的能否继续生存的问题。而行之有效的新技术引进,也同时变得更为迫切。从2013年开始,李继葆试图在全国各地寻找

一种既经济又能稳定解决脱硝问题的新技术,到目前为目,他并没有找到。

2015年广州陶瓷工业展期间,在全国陶瓷行业节能环保大会上,南京工业大学材料化学国家重点实验室教授祝社民,介绍了最新发的一项新型脱硝技术——稀土基脱硝催化剂技术。据祝社民介绍,该技术相比钒钛系催化剂技术更高效,无二次污染,活性温度窗口宽,失效催化剂无需危废处理。2016年12月26日,工业和信息化部、科学技术部、环境保护部联合发布《国家鼓励的有毒有害原料(产品)替代品目录(2016年版)》,稀土脱硝催化剂名列其中。

目前,山东天琛环保科技有限公司已成功将这一研究成果转化为工业化产品,建成了中国最大的脱硝催化剂生产企业,年产量为5万立方米。记者联系到该公司的销售人员崔波,据他介绍,该技术已应用于火电和玻璃行业,目前在陶瓷行业的应用还比较少,其成本相比于原来的钒钛系催化剂,要高2000元/m<sup>3</sup>左右。不过,行业人士对于稀土脱硝催化剂的使用,存在一定的观望态度。官积猛认为,用国家发展战略物资稀土来做脱硝催化剂,并非长久之计,企业投入几百万的设备,如果有一天国家限制不让用,就浪费了。

据了解,稀土现如今已成为极其重要的战略资源,在陶瓷行业主要应用于超导陶瓷、压电陶瓷、导电陶瓷、介电陶瓷及敏感陶瓷等。而中国的稀土储量,最多时占世界的71.1%,目前占比已在23%以下,只剩2700万吨。按现有生产速度,中国的中、重类稀土储备仅能维持15至20年,在2040-2050年前后,必须从国外进口才能满足国内需求。

唐幸福是复旦大学环境科学与工程学院教授、博士生导师,主要研究方向为氮氧化物(NO<sub>x</sub>)排放控制。2015年,在唐幸福带领下的催化课题组,研发出了一种新型脱硝催化剂,该催化剂同时抗碱金属和抗SO<sub>2</sub>,可以有效地控制PM2.5前体物NO<sub>x</sub>的排放。该研究成果于2015年12月发表在国际环境主流期刊《环境科学与技术》上,第一作者为复旦大学环境科学与工程学院2014级博士生黄志伟。美国化学会周知化学工程新闻 Chemical & Engineering News (C&EN) 和环保汽车协会 Green Car Congress (GCC) 转载报道了这项技术。

6月8日,记者联系采访了唐幸福。“陶瓷本身成分中就含有K、Mg、Ca和Na等碱(土)金属元素,这就导致陶瓷在1000℃以上高温灼烧时产生的灰分中就含有大量的碱金属氧化物和盐类。这对传统的钒钛系选择性催化脱硝催化剂非常不利。”唐幸福介绍,在碱金属和SO<sub>2</sub>浓度非常高的场所中,新型催化剂比传统催化剂寿命提高10倍以上;特别是在传统催化剂无法发挥作用的燃煤工业锅炉和特种锅炉的NO<sub>x</sub>排放控制,也依然可以保持较高的活性。“我们这个新型的催化剂是无毒催化剂,而催化剂的使用寿命,从2015年成功应用到现在,已经两年多,至今还没有失活。”唐幸福表示,新型催化剂的成本与传统钒钛系催化剂差不多,甚至要更便宜一些。预计该新型的催化剂在年底将用于陶瓷行业以控制氮氧化物的排放,使陶瓷企业能满足更加严格的国家排放标准。