

典型含汞废物处理处置污染防治 可选技术研究

The Optional technology research of typical mercury waste and disposal
pollution prevention

文 / 沈阳环境科学研究院 张正洁 刘舒 中国科学院高能物理研究所 陈扬 国家环境保护部对外合作中心 韩絮

摘要：汞及其化合物因具有生物毒性、生物累积性、持久性和长距离传输性等特征，已成为中国乃至全球的优先控制污染物。而含汞废物种类的多样性，使其在处理处置上面临技术瓶颈。如何妥善解决含汞废物安全处置问题，已成为我国重金属污染控制领域的新课题，而如何更好地规范含汞废物处理技术的选择和应用行为，已成为当前环境管理部门所面临的新问题。本文对含汞废物处理处置可选技术从工艺原理、工艺过程、工艺参数及污染物消减指标及经济性等方面进行了介绍，为含汞废物处置企业及环境管理部门提供参考。

近年来，尽管我国汞在工业和商业上的应用已经比过去有所减少，但含汞废物产量大且增长迅速、处置率低。以荧光灯为例，年产量近 66 亿只，废弃量每年约 1 亿只，处置率小于 10%，相对于欧盟的 30%，瑞典的 70%，我国与之相比，有较大的差距，烟道脱硫石膏产量也迅速增长，亟须进行环境无害化处理。我国是汞的生产、使用和排放大国，汞生产量和使用量分别占全球生产量和使用量的 60% 左右，汞的生产和使用造成含汞废物的排放。我国已将含汞废物列为 HW29 类危险废物，涉及天然原油和天然气开采、贵金属矿采选、印刷、基础化学原料制造、合成材料制造、电池制造、照明器具制造、通用仪器仪表制造和多种来源共 9 个行业、16 类含汞废物，包括工艺过程废气、废水处理产生的粉尘、残渣、废液和污泥等，部分使用后的废弃产品。

含汞废物种类多样，在技术应用的过程中，不同技术类型、不同处理效果和不同价位的处理设备差异较大，且我国目前含汞废物处理技术还不完备，部分含汞废物缺乏有效的处理技术。因此如何妥善解决含汞废物安全处置问题，已成为我国重金属污染控制领域的新课题，而如何更好地规范含汞废物处理技术的选择和应用行为，已经成为当前环境管理部门面临的重要挑战。因此有必要对含汞废物处理处置技术进行优化，以供有效选择。

一、含汞废催化剂处理处置可选技术

目前，可选技术有蒸馏法和化学活化法处理两种。

1. 蒸馏法

(1) 技术原理

蒸馏法是指将废汞触媒进行化学预处理，使 HgCl_2 转化为 HgO ，然后再将其置于蒸馏炉内，加热使之分离为汞蒸气，经冷凝回收金属汞。蒸馏炉包括燃气节能蒸馏炉和煤热列管式蒸馏炉。

该技术成熟度高，可有效回收废汞触媒中的金属汞。适用于任何形态、浓度废汞触媒中汞的回收处理。

(2) 工艺流程

蒸馏法处理废含汞催化剂工艺流程，如图 1 所示。

(3) 工艺参数

蒸馏法回收汞工艺最佳可行工艺参数：预处理反应时间大于 2 小时，反应温度 $80 \sim 100$ ；焙烧蒸馏反应时间大于 8 小时，燃煤列管式蒸馏炉温度控制在 $800 \sim 1000$ 之间，燃气节能蒸馏炉温度控制在 $700 \sim 800$ 之间。

(4) 污染物消减及排放

蒸馏法回收废汞触媒中的汞回收率可达到 97% 以上，含汞废气处理系统可回收废气中约 90% 的汞，可达标排放。处理后的废渣仍属于危险废物，需安全填埋处置。

(5) 技术经济的适用性

两家典型焙烧蒸馏法处理废汞触媒企业投资对比，如表 1 所示。

表 1 废汞处理蒸馏法处理技术经济的适用性

企业	工程总投资	设备总投资	处置能力	污染控制设备投资	运行成本
企业 A	1700 万元	860 万元	9000t/a	520 万元	10000 元 /t
企业 B	4500 万元	1500 万元	15000 t/a	大于 500 万元	10000 元 /t

2. 化学活化法

(1) 技术原理

化学活化法是指在不分离废汞触媒中的活性炭和氯化汞的前提下，用化学方法使活性炭重新活化，并消除积炭和催化剂中毒，再补加适量的助剂和活性物质氯化汞，使其实现再生。

该技术不改变废汞触媒中的 $HgCl_2$ 成分，可降低废汞触媒处理处置过程中的二次污染。

适用于形态、机械性能较好的废汞触媒的处理。

(2) 工艺流程

化学活化法处理废汞触媒工艺流程如图 2 所示。

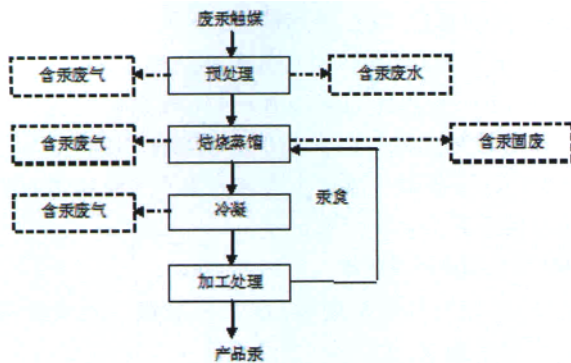


图 1 蒸馏法处理废汞触媒技术工艺流程

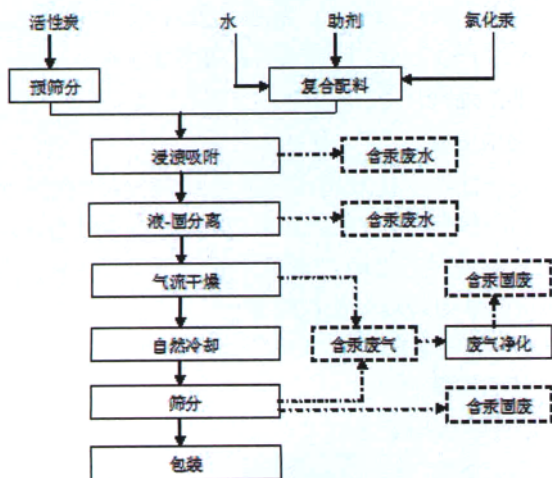


图 2 化学活化法处理废汞触媒的工艺流程

(3) 工艺参数

化学活化法浸渍时间约 24 小时，浸泡溶液氯化汞浓度按汞触媒生产要求而定。

(4) 污染物消减及排放

化学活化法可循环利用废汞触媒，筛分后可再利用率 50% 以上。

(5) 技术经济的适用性

该技术投资小，运行成本低。

二、含汞废渣处理处置

含汞废渣不仅包括金属冶炼含汞烟尘，含汞废活性炭等，而且还包括含汞温度计生产过程中产生的废渣、装置收集的粉尘等，可选技术为冶炼蒸馏技术。

(1) 工艺原理

含汞废渣处理技术通常采用蒸馏法处理，先将含汞废渣进行化学预处理，再将其置于蒸馏炉内，加热使汞挥发，经冷凝回收金属汞。

该技术成熟度高，针对废渣中汞的形态可采取不同的预处理方法，可高效地回收废渣中的金属汞。对于含有不同有价金属的废渣，可保留原渣中除汞外的其他金属成分，便于资源的综合利用。

该技术适用于金属冶炼含汞烟尘，含汞温度计生产过程中产生的废渣、装置收集的粉尘，含汞废活性炭等的处理处置。

(2) 工艺流程

冶炼蒸馏技术工艺流程，如图 3 所示。

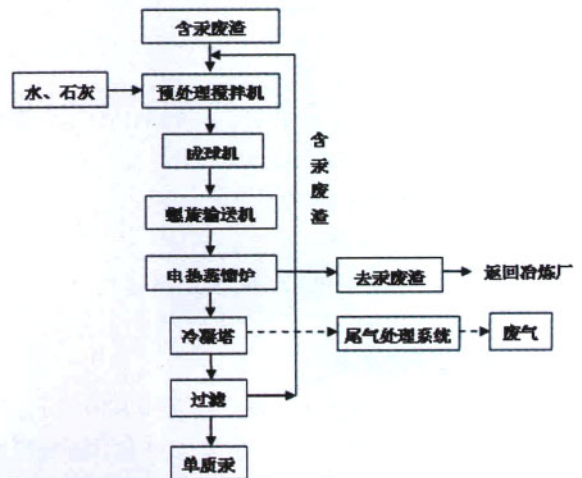


图 3 蒸馏法处理废渣最佳可行技术工艺流程

(3) 工艺参数

蒸馏过程中温度控制在 $650 \sim 700$ ，既保证废渣中含汞化合物的全部挥发，又保留铅、锌等成分基本不变。

(4) 污染物消减及排放

蒸馏法回收含汞废渣中的汞回收率可到 97% 以上，含汞废气处理系统可回收废气中约 90% 汞，可达标排放。

(5) 技术经济适用性

工程总投资 860 万元，设备总投资 320 万元，装置占地面积 3200m²，装置处置能力 1500 吨 / 年，污染防治设置投资 50 万元，运行成本 40000 元 / 吨废渣。

三、废旧荧光灯处理处置可选技术

废旧荧光灯处理处置可选技术分为火法处理技术和湿法处理技术，其中火法处理技术根据荧光灯形状的差异有切端吹扫技术和直接破碎技术。

1. 切端吹扫工艺

(1) 技术原理

切端吹扫分离技术是指先将直管荧光灯的两端切掉，再吹入高压空气将含汞的荧光粉吹出后收集，然后通过蒸馏装置回收汞。

该技术可有效地分类收集再回收利用稀土荧光粉，其生成汞的纯度为 99.9%，但投资较大。

该技术适用于直管荧光灯的处理处置。

(2) 工艺流程

切断吹扫技术处理废旧荧光灯工艺流程如图 4 所示。

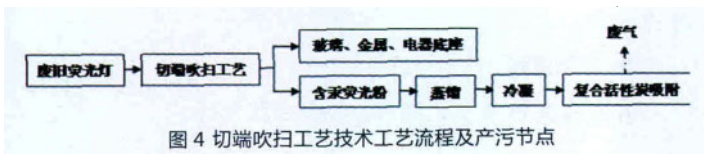


图 4 切端吹扫工艺技术工艺流程及产污节点

(3) 工艺参数

压缩空气 6.5×105Pa / 分钟，约 250L / 分钟；维持负压约 0.9 个大气压，蒸馏时间为 12~16 小时；蒸馏罐温度将维持在 350 ~675 。

(4) 污染物消减及排放

处理过程在负压下进行，废气经载银活性炭吸附后达标排放，无废水排放。

(5) 技术经济的适用性

该技术一次性投资大，设备总投入约 800 万元，处置能力 1500 支 / 小时。运行成本主要为电耗，每吨废物约 800Kwh。

2. 直接破碎工艺

(1) 技术原理

直接破碎分离技术是指将灯管整体粉碎洗净干燥后，经蒸馏回收汞。

该技术工艺结构紧凑、占地面积小、投资省，但荧光

粉纯度不高，较难被再利用。

适用于所有规格荧光灯的处理处置。

(2) 工艺流程

直接破碎技术处理废旧荧光灯工艺流程如图 5 所示。

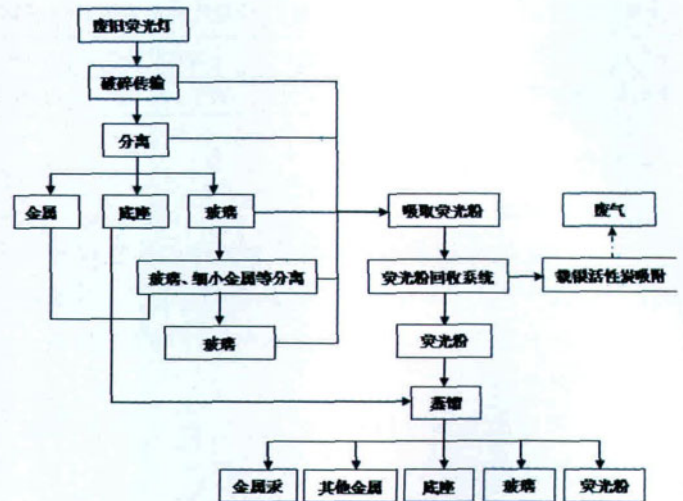


图 5 直接破碎分离技术工艺流程

(3) 工艺参数

蒸馏罐抽真空 10 百帕，脉冲注入氮气使蒸馏罐内压力增至 500 百帕；电加热室对蒸馏罐加热至 500 ，继续用氮气调节蒸馏罐压力至 700 百帕；蒸馏时间为 12~16 小时；蒸馏罐温度将维持在 350 ~675 ，加热室温度保持在 825 ；冷凝器冷凝液主要成分为乙二醇和水的混合液，冷凝温度为 -6 ~ 5 。

(4) 污染物消减及排放

处理过程在负压下进行，废气经载银活性炭吸附后排放，无废水排放。

(5) 技术经济的适用性

该技术一次性投资大，工程总投资约 2800 万元，设备总投入约 850 万元，处置能力 130 万支 / 年。

3. 湿法处理工艺

(1) 技术原理

湿法处置技术是利用水封防止汞蒸气污染空气的特点，通过水洗脱离玻璃上的残留荧光粉，对汞进行回收。

该技术需对产生的含汞废水进行处理，在荧光灯管回收利用的早期处理中使用较多。

适用于使用液态汞荧光灯的处理处置。

(2) 工艺流程

湿法处理废旧荧光灯工艺流程，如图 6 所示。

(3) 工艺参数

装置在负压下运行，约 0.9 个标准大气压。

(4) 污染物消减及排放

大气污染物主要破碎、蒸馏过程中产生的汞排放，可通过载银活性炭吸附后达到排放标准；水污染物主要为荧光灯破碎后水洗汞产生，废水硫化沉淀后回用，污泥交由有危险废物处置资质的企业处理。

(5) 技术经济的适用性

一次性投资相对较小，设备总投资约 250 万元，污染控制设备投资约 50 万元，处置能力约 5000 吨 / 年，运行成本约 2800 元 / 吨废物。按处理吨废物计，湿法处置技术消耗水 20~30kg、电约 50Kwh、硝酸 / 碳酸氢钠约 5kg，活性炭约 5kg。

四、废含汞化学试剂处理处置

固化填埋是废含汞化学试剂处理处置可选技术。

(1) 技术原理

废含汞化学试剂处理处置主要采用固化填埋技术，是以水泥固化为、药剂为辅的综合稳定化处理工艺。将化学试剂、稳定药剂（有机硫化物）以及水泥或焚烧残渣按比例混合，经混合搅拌槽搅拌后，砌块成型并进行安全填埋。

经固化处理后所形成的固体应具有较好的抗浸出性、抗渗性、抗干湿性和抗冻融性，同时具有较强的机械强度等特性。

适用于所有废含汞化学试剂的处理处置。

(2) 工艺流程

含汞废化学试剂固化填埋处理工艺流程如图 7 所示。

(3) 工艺参数

捣实新鲜混凝土出料量 1000L，干料进料量 1600L，最大骨料体积（碎石、圆石）40/60mm（直径），理论生产率 10m³/小时，搅拌时间 6~8 分钟。

成型砌块养护时间约 7~8 天，养护过程中洒水频率 1 次 / 4h。

(4) 污染物消减及排放

车间内配收尘系统及活性炭吸附设备对车间无组织排放气体进行净化，无废水产生。

(5) 技术经济的适用性

稳定处理、固化成型装置一次性投资较大：工程总投资 900 万元，设备总投资 485 万元，装置占地面积 950 平方米。运行已耗电为主，电耗约 136 度 / 吨废物，水耗约 2 吨 / 吨废物，砂子 20 吨 / 吨废物，水泥 4 吨 / 吨废物。如为单质汞需稳定药剂 1.5 吨 / 吨废物。

五、结论

本文分别从工艺原理、工艺过程、工艺参数及污染物消减指标及经济性等方面入手，对废含汞催化剂、含汞废渣、废旧荧光灯、废含汞化学试剂等几种典型含汞废物处理处置可选技术进行了介绍，以供含汞废物处置企业及环境管理部门借鉴和推广。

参考文献

[1] 曾华星, 胡奔流, 张银玲. 我国含汞废物的再生利用. 有色冶金设计与研究. 2012. (03):36 ~ 38.
 [2] 张亚雄, 邓晓丹, 吴斌. 我国氯化汞触媒生产和废氯化汞触媒回收利用技术进展 [J]. 聚氯乙烯, 2008, 36(10):24 ~ 27.
 [3] 官国雄. 废旧灯管汞污染危害与防治对策. 照明工程学报. 200933.20 (02):79 ~ 81.
 [4] 罗邦容. 含汞固废 (危废) 焙烧过程汞的迁移及治理技术研究. 四川环境. 2005.24(06):17 ~ 18.
 [5] 赖莉, 瞿丽雅, 刘鹏. 贵州省某汞冶炼厂电热焙烧回收含汞废弃物技术及其大气环境影响初探. 贵州师范大学学报 (自然科学版). 2008. (01):12 ~ 14
 [6] 申哲民, 马晶, 向飞. 活性炭负载催化剂去除燃煤烟气中单质汞的研究. 环境监控与预警. 2005(02):34 ~ 37.
 (资助项目: 2011 年科技部 863 项目《典型含汞废物风险控制及安全处置关键技术研究》、2012 年沈阳市科委专项《沈阳市典型含汞废物安全处置及污染防治技术对策研究》。)

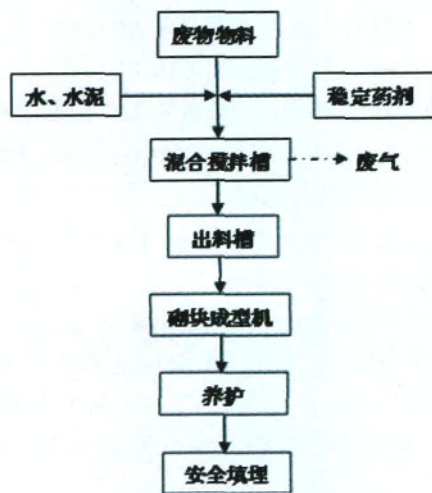


图 7 化学试剂固化填埋处理工艺

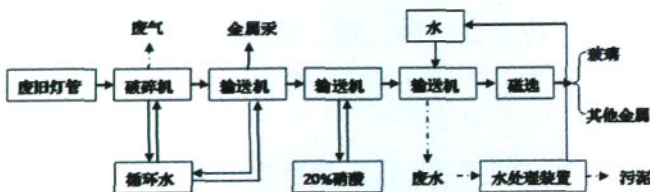


图 6 废旧荧光灯湿法处置技术工艺流程和产污节点