

Hg
Mercury



含汞废物无害化处置技术

李金惠 于可利

清华大学环境学院/ 巴塞尔公约亚太地区协调中心

2011年3月

内容提要

1

含汞废物的类型及危害

2

国际含汞废物的环境无害化管理要求

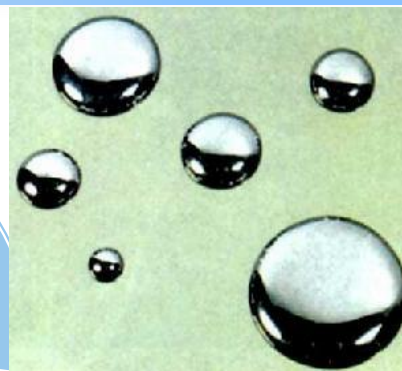
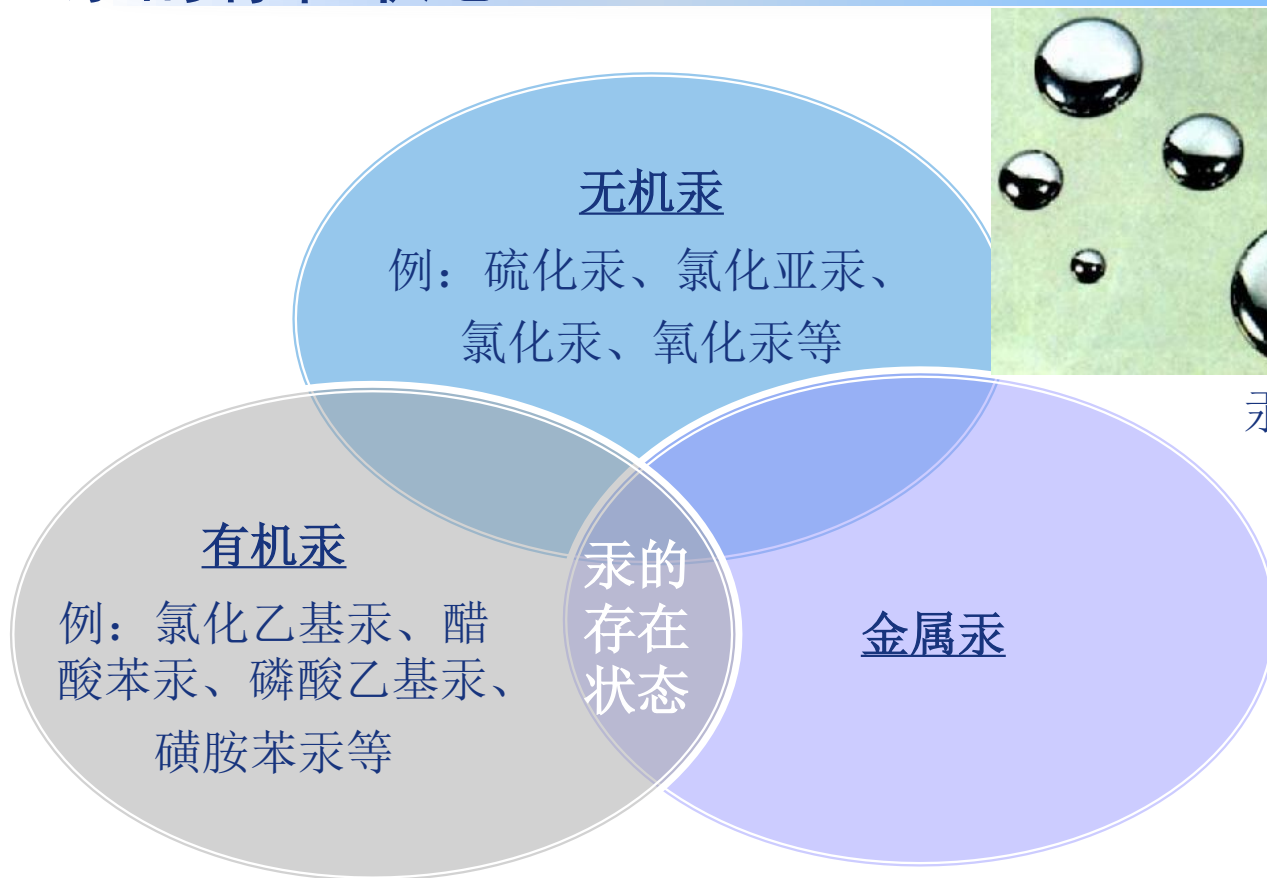
3

发达国家含汞废物典型处理处置技术

4

我国含汞废物的管理与处理处置实践

汞的存在状态



汞



硫化汞



氯化汞



氧化汞

有机汞农药是含有汞元素的有机化合物农药。过去常用的包括赛力散、西力生、谷仁乐生、富民隆等，主要用于种子处理机防治稻瘟病。

含汞废物来源

来源

工业制造

如，电器厂、氯碱工厂、颜料油漆制造等

生活垃圾

如，温度计、压力计、荧光灯、电器组件、水银灯管、水银电池等

医疗

如，齿科材料、泻药、利尿剂等

其他

如，金矿开采、有机汞农药等

水银法制碱排放的含汞盐泥中含汞的含量为300mg/L；从电解槽扫除室定期打捞出的汞渣中含汞的含量约为90%以上；合成氯乙烯工业定期更换下来的触媒含 HgCl_2 约4%~5%。



废弃荧光灯管的产生状况

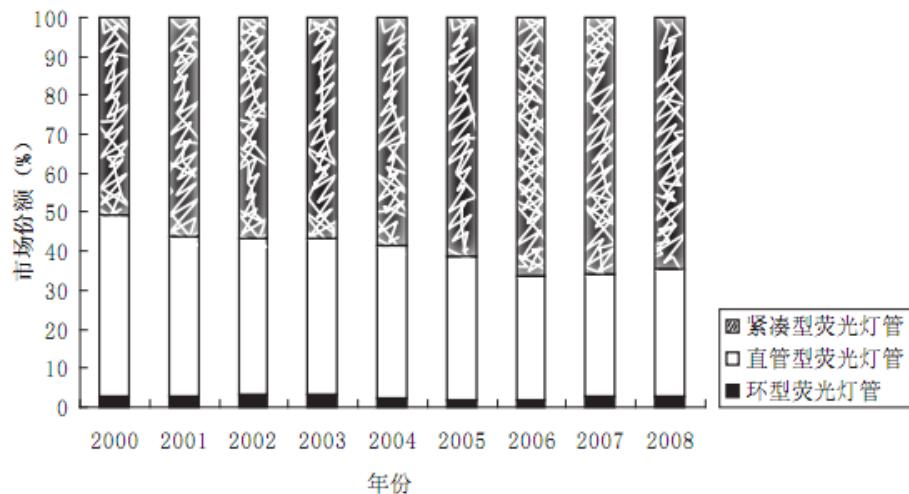
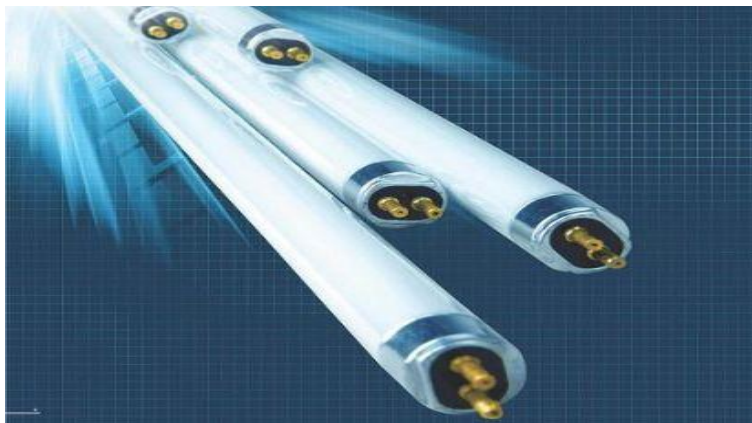


图2 2000-2008年我国荧光灯管市场结构变化趋势

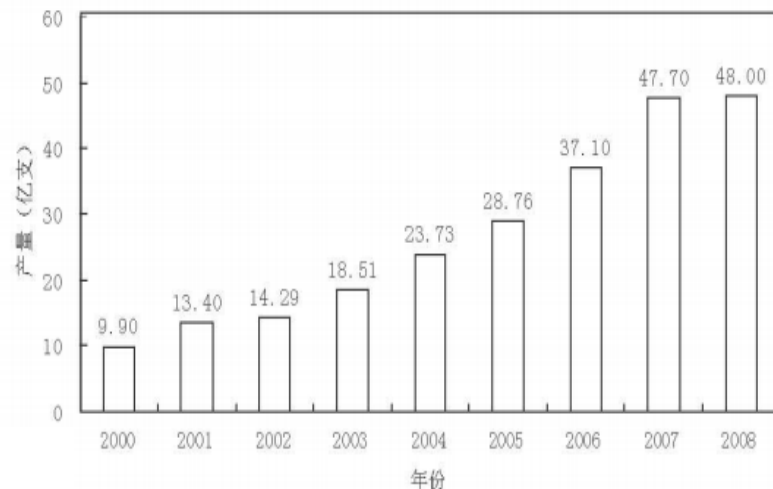


图1 2000-2008年我国荧光灯管产量增长趋势



- 目前，我国的荧光灯管的产量和用量均居世界首位。废弃荧光灯管，如果不进行有效回收，不仅会造成汞资源的巨大浪费，同时也会造成环境的严重污染。

含汞电池的生产状况

表 3 2004年电池生产行业的用汞总量

电池产品	用汞量 (吨)	用汞比例
糊式锌锰电池	34. 65	22. 574%
纸板锌锰电池	10. 35	6. 743%
圆柱型碱锰电池	5. 358	3. 491%
扣式碱锰电池	98. 65	64. 269%
氧化银电池	0. 022 78	0. 014 8%
锌空气电池	4. 32	2. 814%
氧化汞电池	0. 147	0. 095 8%
合计	153. 5	100%



结果表明, 2004年电池生产行业总用汞量达**153.5**吨, 其中, 扣式碱锰电池的用汞量约 **98.65**吨, 占总用汞量的 **64.269 %**, 居全行业首位; 其次是糊式锌锰电池和纸板锌锰电池。扣式碱锰电池、 糊式锌锰电池和纸板锌锰电池的合计用汞量占总用汞量的 **93.586 %**, 是电池行业用汞量削减的主要对象。2009年我国电池行业汞用量有所减少, 但是也达到**140**吨, 占全国总使用量的**15%**。

汞中毒危害

汞是全身性毒物，可引起中枢神经系统、肾脏及口腔病变、生殖功能异常、汞毒性皮炎、汞毒性免疫功能障碍等；

汞的毒性是多方面的，可引起急性中毒或慢性中毒。

其中，**无机汞**中毒主要影响肾脏，引起尿毒症。而甲基汞中毒主要影响神经系统和生殖系统；**有机汞**中毒最突出的

症状是神经精神症状。其他亦可表现消化道刺激症状、肾脏损害及心、肝受损害等。



汞污染特点与典型事件

汞污染特点

汞作为一种典型的全球污染物，通过迁移转化及累积威胁全球的环境安全。汞的释放有三个重要渠道:大自然、煤的燃烧和工业的使用。汞及其化合物毒性都很大，特别是汞的有机化合物毒性更大，而且具备潜伏性和长期性的特点

日本的水俣病

水俣病是直接由汞对海洋环境污染造成的公害。水俣病的遗传性也很强，孕妇吃了被甲基汞污染的海产品后，可能引起婴儿患先天性水俣病，就连一些健康者(可能是受害轻微，无明显病症)的后代也难逃恶运。许多先天性水俣病患者，都存在运动和语言方面的障碍，其病状酷似小儿麻痹症，这说明要消除水俣病的影响绝非易事。

据2002年UNEP的评估报告，中国是全球范围内汞污染最为严重的地区之一，大气中汞的平均值为5—22t/a，平均沉降值大于70ug/m³。

内容提要

1

含汞废物的类型及危害

2

国际含汞废物的环境无害化管理要求

3

发达国家含汞废物典型处理处置技术

4

我国含汞废物的管理与处理处置实践

巴塞尔公约中的要求



- ❖ **控制危险废物越境转移及其处置的巴塞尔公约** (Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal) 简称巴塞尔公约 (Basel Convention)，1989年3月22日在联合国环境规划署于瑞士巴塞尔召开的世界环境保护会议上通过，1992年5月正式生效。1995年9月22日在日内瓦通过了《巴塞尔公约》的修正案。已有174个国家签署了这项公约，中国于1990年3月22日在该公约上签字。

ANNEX I

含汞 废物 分类

- ❖ Y 1 从医院、医疗中心和诊所的医疗服务中产生的临床废物
- ❖ Y 1 7 从金属和塑料表面处理产生的废物
- ❖ Y 1 8 从工业废物处置作业产生的残余物 含有下列成分的废物
- ❖ Y 2 9 汞；汞化合物

巴塞尔公约中的要求

ANNEX VIII

含汞 废物 分类

- ❖ A1010, 金属废物和由含有汞的合金构成的废物
- ❖ A1030, 其成分或污染体为汞或其化合物的废物
- ❖ A1170, 未分类的废电池（含有汞的）
- ❖ A1180, 含有汞的废电气装置和电子装置或碎片，附有名录A所列蓄电池和其他电池、汞开关、阴极射线管的玻璃和其他具有放射性的玻璃和多氯联苯电容器
- ❖ A2010 阴极放射管的废玻璃和其他具有放射性的玻璃
- ❖ A4020, 医疗及相关废物
- ❖ A4100, 工业污染控制设施废物
- ❖ A4140, 成分为或含有相当于附件一类别的并具有附件三危险特性的不合格或过期 15 化学品的废物

含汞废物 工作项目

开发含汞废物环境无害化导则，草案准备完毕，COP10将审议

与其它国际组织及BCRC合作，开展示范工程及区域能力建设

发达国家对于含汞废物的环境无害化管理要求

国际/国家	对含汞废物环境无害化管理要求
欧盟于2005年正式发布“ <u>欧盟汞控制战略</u> ”	要求减少汞的排放、削减汞的供应与需求、控制产品用汞数量、防止汞的暴露、提高控汞意识、促进国际控汞
2008年10月 <u>欧盟</u> 颁布《关于禁止金属态汞和某些化合物、混合物出口及安全汞储存的EC1102/2008号条例》	规定从2011年3月起全面禁止各类商业目的含汞产品出口、并要求对现有汞行业实施安全的汞储存，力求减少全球的汞供应和需求。
1998年， <u>欧盟</u> 禁止出售部分含汞电池	禁止市场销售汞含量大于电池重量0.0005%的电池, 禁止销售汞含量超过电池重量开始 2 %的扣式电池
1993年底， <u>日本</u> 将停止生产汞电池	停止生产汞电池，扩产镍氢和锌空电池

发达国家对于含汞废物的环境无害化管理要求

国际/国家	对含汞废物环境无害化管理要求
1996年， <u>美国</u> 颁布实施《电池法》	规定禁止销售有汞碱锰电池 (扣式碱锰电池允许含汞量为每只电池不超过 25mg); 禁止销售含汞碳锌电池;禁止使用扣式氧化汞电池;禁止销售任何氧化汞电池。
瑞典全面禁止引入汞，并敦促新的汞公约的制定	2009年1月通过引入汞的全面禁止；由于长距离的来自欧洲其他地区的空气传送等造成大量的汞沉积在瑞典。因此，瑞典敦促新的汞公约的制订。

汞公约-谈判中

- ❖ 国际社会正在努力在未来2年内谈判达成一项全球性汞控制公约。结合分析发达国家间已签署协定和全球汞控制公约谈判的动态,欧美在1998年拟定的《关于重金属的奥胡斯议定书》很可能成为全球性汞污染控制公约的基础蓝本,全球性汞污染控制公约将可能以控制措施加附件的框架形式,由严格限定汞生产、使用和排放的基本控制条款、国家履约战略、信息交流、资金和技术援助、豁免条款等构成全球性汞控制公约的基础内容。

内容提要

1

含汞废物的类型及危害

2

国际含汞废物的环境无害化管理要求

3

发达国家含汞废物典型处理处置技术

4

我国含汞废物的管理与处理处置实践

发达国家对于含汞废物典型的处理处置技术

不同浓度含汞废物

US EPA推荐技术

低浓度汞固体废物
(低于260mg/kg)

萃取技术或固化技术

高浓度汞固体废物
(高于260mg/kg)

热修复（比如焙烧/蒸馏）、
固化/稳定化技术

含元素汞固体废物

固化 (solidification) 是指添加固化剂于废弃物中，使其变为不可流动性或形成固体的过程，而不管废弃物与固化剂间是否产生化学结合；
稳定化 (stabilization) 是指将有害污染物转变成低溶解性 低毒性及低移动性的物质，以减少有害物质污染潜力的技术。

发达国家对于含汞废物典型的处理处置技术

国外成熟的废旧

具体内容

工艺特点

灯管处理技术

湿法

通过水封保存的特点防止汞蒸气污染空气。

湿法工艺能洗脱玻璃上的残留荧光粉，汞回收率高，因此在荧光灯管回收利用法的早期处理中使用较多

气化法

高温气化

证明了高温气化法较能彻底有效地回收废弃荧光灯管中的汞，且比水洗法费用降低10%~15%，由于不用建含汞废水处理装置，投资减少1/2。

发达国家对于含汞废物典型的处理处置技术

国外成熟的废旧	具体内容	工艺特点
灯管处理技术		
直接破碎分离	先将灯管整体粉碎洗净干燥后回收汞和玻璃的混合物, 然后经焙烧、蒸发并凝结回收粗汞, 再经汞生产装置精制后供荧光灯用汞。	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。建立直接破碎分离处理中心适合我国一些经济发展落后城市。
切瑞吹扫分离	先将灯管的两端切掉, 吹入高压空气将含汞的荧光粉吹出后收集, 再通过加热器回收汞, 其生成汞的纯度为99.9%。	可有效地将可再回收利用的稀土荧光粉分类收集, 但投资较大。建立切瑞吹扫分离处理中心适合我国一些经济发展较好城市。

垃圾焚烧汞污染防治

研究发现,,垃圾焚烧过程中汞排放量的 10 %~20 % Hg^0 ,75 %~85 %为 $\text{Hg}(\text{II})$ 。并且,烟气中元素形态和二价形态比例的划分主要依赖于烟气中炭颗粒、 HCl 以及其它污染物的浓度。

汞污染防治方法

干喷吸收剂法: 飞灰和反应产物物可以被过滤器 (200 °C 以下) 除去。 $\text{Hg}(\text{II})$ 在150 °C 以下大部分被转换为固体形式并被过滤器去除。

吸收剂主要采用活性炭、石灰或硫化钠,缺点是较难达到反应所需时间。

湿洗法: 可有效地脱除 $\text{Hg}(\text{II})$ 化合物,然而 Hg^0 却需要低温和长停留时间。Braun 等人研究发现随pH值的升高, $\text{Hg}(\text{II})$ 可还原为 $\text{Hg}(\text{I})$ 和 Hg^0 , Hg^0 可能会随烟气离开清洗装置。而较高的氯浓度或强酸溶液可以抑制二价汞的还原,如果可能采用较低的温度。

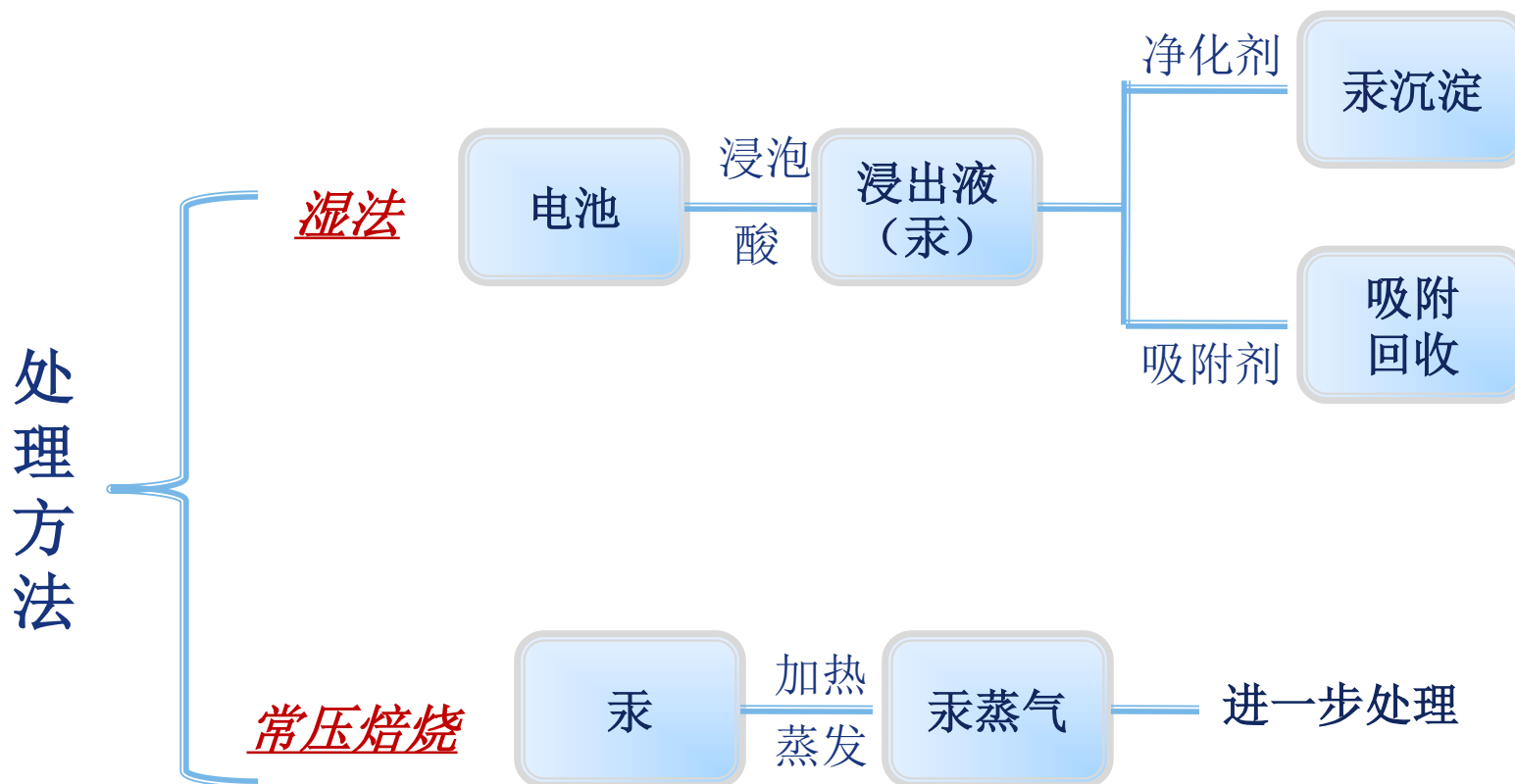
废干电池的主要处理方法

表 1 含汞电池的种类及含汞标准

含汞电池品种		含汞标准 ^[3-4] (重量百分比)	电 池 用 途
普通	糊式锌锰电池	Hg < 0.025%	手电筒、收音机等
锌锰电池	纸板锌锰电池	Hg < 0.025%	手电筒、收音机、遥控器、电子钟等
碱性	圆柱型碱锰电池	Hg < 0.0001%	收录机、电动玩具、遥控器等
锌锰电池	扣式碱锰电池	Hg < 2%	礼品、玩具、计算器等
锌-氧化汞电池		禁止产销	照相机、助听器等
锌-氧化银电池		Hg < 2% (扣式)	照相机、手表等
锌-空气电池		Hg < 2%	助听器等

在上述七类含汞电池中,除锌-氧化汞电池已禁止产销外,扣式碱锰电池、锌-氧化银电池和锌-空气电池的含汞标准最高,为 2%,其次为糊式锌锰电、池和纸板锌锰电池,含汞标准为 0.025%,含汞量最低的是圆柱型碱锰电池,仅为 0.0001 %。

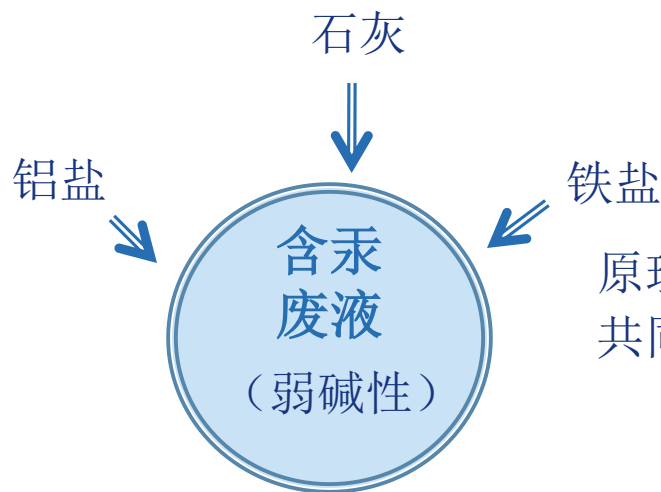
废干电池的主要处理方法



含汞废水的处理方法

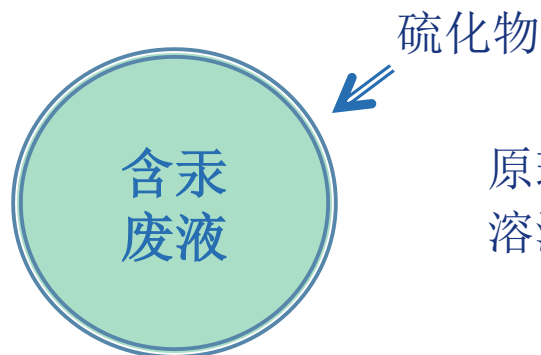
溶液中汞治理技术有絮凝沉淀法、硫化沉淀法、金属还原法、过滤法、离子交换法、活性炭吸附法、电解法、毛毡吸收法、微生物法等。

絮凝沉淀法



原理：形成氢氧化物絮体，对汞有吸附作用，共同沉淀下来。

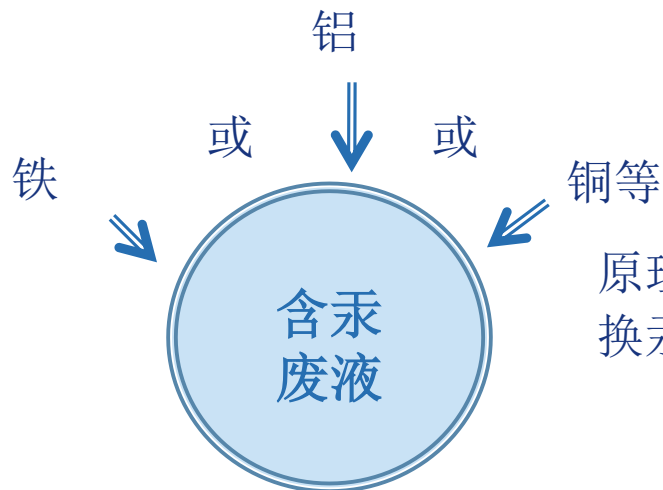
硫化沉淀法



原理：硫化物使汞离子形成硫化汞沉淀而从溶液中除去。

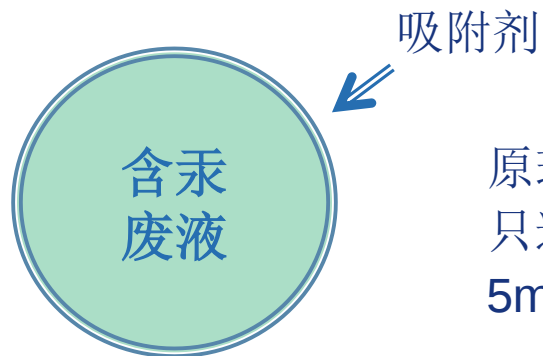
含汞废水的处理方法

金属还原法



原理：电极电位低的金属（屑或粉）从溶液中置换汞离子。

活性吸附法



原理：吸附作用。
只适用于含汞浓度较低的溶液（一般不超过5mg/L，处理后含汞量0.05mg/L左右）

内容提要

1

含汞废物的类型及危害

2

国际含汞废物的环境无害化管理要求

3

发达国家含汞废物典型处理处置技术

4

我国含汞废物的管理与处理处置实践

国家对于含汞废物的环境无害化管理要求

国际/国家	对含汞废物环境无害化管理要求
颁布并实施 《废电池污染防治技术政策》	规定：2005年 1月 1日起停止生产含汞量大于0.0001%的碱性锌锰电池。逐步提高含汞量小于0.0001%的碱性锌锰电池在一次电池中的比例；逐步减少糊式电池的生产和销售， 最终实现淘汰糊式电池。
颁布 《危险废物焚烧污染控制标准》 （GB18484-2001）	规定， 汞、镉最高允许排放浓度限值为0.1mg/m ³ 。
颁布 《污水综合排放标准》 （GB8978-1996）	规定含汞废水的排放标准为含汞量小于0.05mg/L
颁布 《地表水和污水监测技术规范(HJ/ T91-2002)》	规定在工业废水监测项目中将医院中的Hg 作为必测项目之一。

国际上和国家对于含汞废物的环境无害化管理要求

国际/国家	对含汞废物环境无害化管理要求
《危险废物污染防治技术政策》	明确指出:各级政府应制定技术、经济政策调整产品结构,淘汰高污染日光灯管,鼓励建立废旧日光灯管的收集体系和资金机制。加强废旧日光灯管产生、收集和处理处置的管理,鼓励重点城市建设区域性的废旧日光灯管回收处理设施。
《重金属污染综合防治“十二五”规划》(简称《规划》)	《规划》要求,到2015年,重点区域铅、汞、铬、镉和类金属砷等重金属污染物的排放,比2007年削减15%。

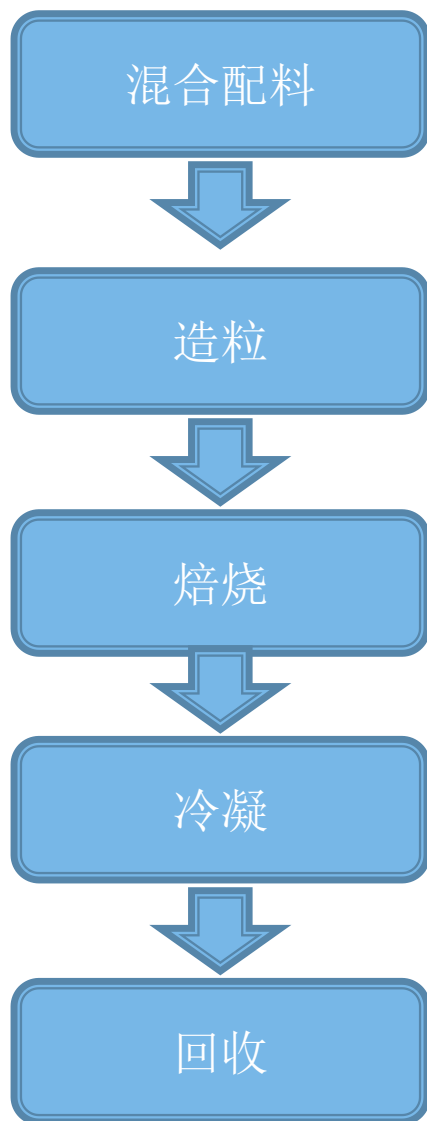
我国目前对于含汞废物的处理处置实践

重要实践	内容
我国经贸委等九部委于 1997年12月31日 发出文件制定了我国电池产品实现低汞、无汞化的日程表	2001 年达低汞水平（ $<2.5 \times 10^{-4}$ ）, 2005 年达到无汞水平 10^{-6} ），禁止销售高汞电池分别向后顺延一年，即 2002 年禁止销售高汞电池， 2006 年禁止销售有汞电池。
1999 年 8 月，兴建江苏省首座含汞灯处理装置	投入运行后，破碎的废旧灯管经过两道工序脱汞和两级漂洗，金属汞和硫酸汞被全部回收利用。
1999 年 1 月 20 日发布，中华人民共和国经济贸易委员会令 第 6 号，《淘汰落后生产能力、工艺和产品的目录》（第一批）	目录分三大类： 一、落后 生产能力；二 落后生产工艺装备；三、落后产品。 其中，有关电池工业的中只有《 汞电池》 ,列入第三大类，淘汰期限 至 1999 年。

我国目前对于含汞废物的处理处置实践

重要实践	内容
2004年1月1日起，推行干电池的低汞化	推行干电池的低汞化；低汞的含义为电池中的汞含量小于电池重量的0.025%
2005年1月1日起，推行干电池的无汞化	推行干电池的无汞化；无汞的含义为电池中的汞含量小于电池重量的0.0001%。
2008年8月，厦门市政府采用MRT公司的“直接破碎”与“汞分馏”工艺	采用此工艺，选址环东海域进行两期建设，一期年处理废弃节能灯管4800吨，主要服务于荧光灯管生产企业；二期满足企业的同时兼顾处理回收民用废弃荧光灯管
2009年，上海电子废弃物交投中心有限公司投资605万元，引进MRT公司的破碎、蒸馏组合工艺兴建废弃荧光灯管环保处置工程	工程目标年处理废弃荧光灯管1728吨（约540万根），2010年上半年将投入运营。

焙烧法回收汞



- ❖ 对金属或玻璃含汞废物，首先需破碎加工处理，并用药剂进行洗涤处理；然后添加适量的碱液，通过混合、调湿进行造粒；再把制得的粒状物料送入焙烧炉焙烧，焙烧温度为400~800℃，产生的汞蒸气除尘后送入冷凝器冷凝，对冷凝物精制后，则可得纯度较高的汞。

我国吉林化工厂等单位也采用焙烧法处理含 HgCl_2 的废触媒并回收汞。上海医用仪表厂用焙烧法处理含汞玻璃渣，每月处理400kg,回收3~4kg 99.9%的汞。

- ❖ 焙烧后的**尾气成分**因焙烧废物的种类不同而不同，对于其中含有的 SO_2 、 Cl_2 粉尘等有害物质，一般需通过除尘器、洗涤室、吸附器等一系列净化装置处理，达标后排放。
- ❖ 对于焙烧系统产生的**废水**，根据其所含有害物质的成分和浓度，选择适当的方法处理后达标排放。
- ❖ 对于焙烧后的**废渣**，需先进行汞溶出试验，不合格的需返回焙烧，合格的残渣送填埋场进行填埋处理。

我国荧光灯管的主要处理方法

我国主要采用干法作为荧光灯管回收利用的处理方法。由于我国生产的荧光灯管中常以卤磷酸钙作为荧光粉的原料，回收价值不高，因此较多采用了“直接破碎分离”的干法工艺，但随着节能灯在荧光灯市场中的份额越来越大，而节能灯管大多采用了照明效率高的稀土荧光粉原料，考虑到稀土的利用价值较高，“切端吹扫分离”工艺的应用也逐渐增多。

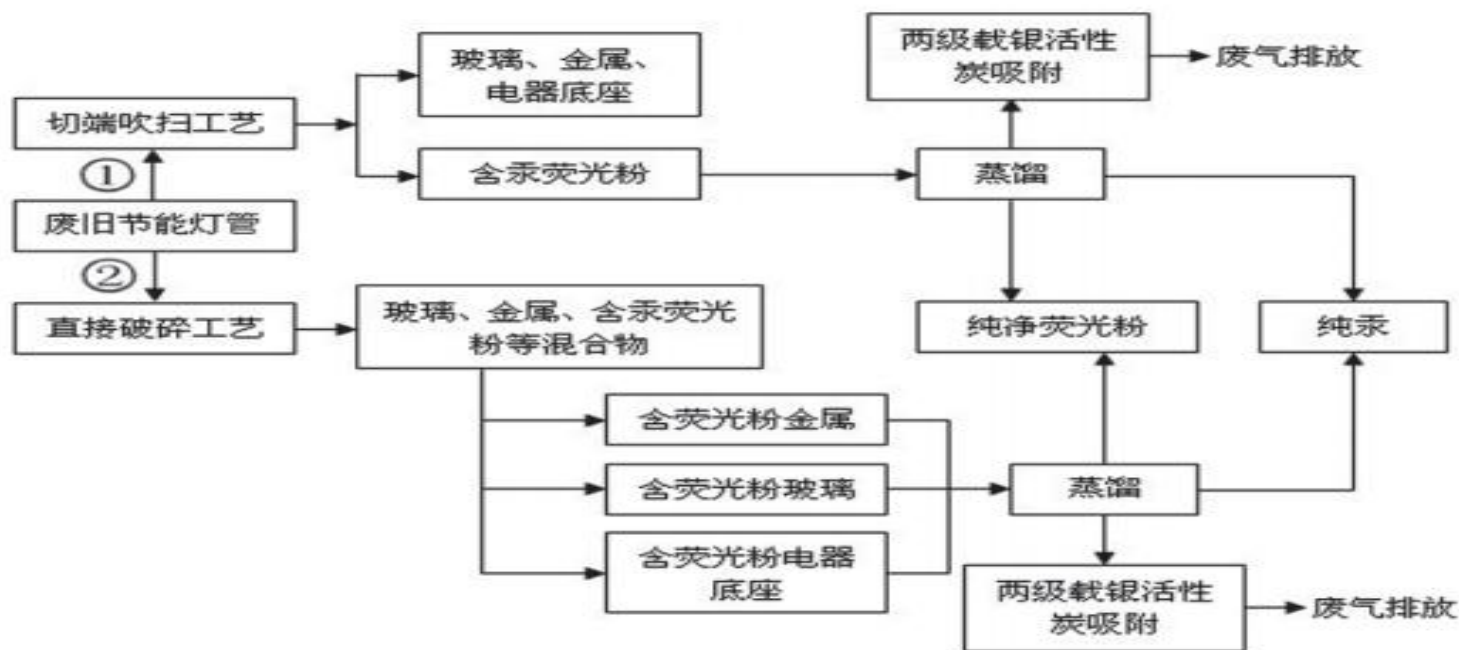
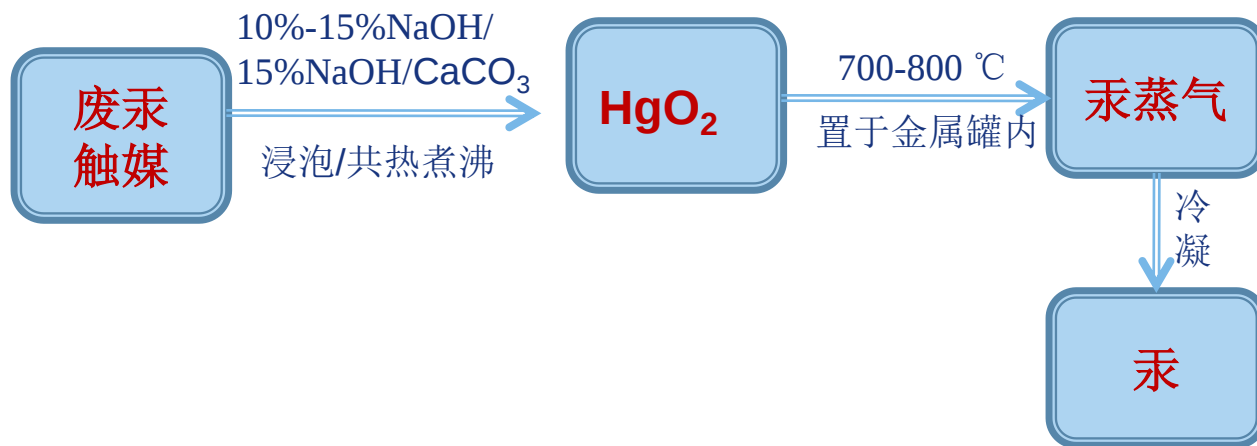


图3 MRT公司节能灯管回收处理系统

废汞触媒回收汞生产工艺

传统工艺



新工艺

新工艺与传统方法几乎完全相同，只是增加了对废触媒的粉碎，以确保废汞触媒中的氯化汞与石灰乳煮沸时，能够完全反应转化为氧化汞。

我国含汞废物处置设施建设

表：环境保护部危险废物经营许可证颁发情况（含汞废物）

企业名称	年处理能力 吨/年
宜兴市苏南固废处理综合利用厂	1500
天津合佳威立雅环境服务有限公司	31500
新晃新中化工有限责任公司	1500
贵州省铜仁市鸿发含汞产品处置有限公司	4500
万山特区红菱汞业有限责任公司	3900
万山特区红晶汞业有限公司	2100
贵州省丹寨汞矿厂	600
长葛市九州化工有限公司	1000
天津燕捷荧光灯处理技术有限公司	484

（截至2008年底）

我国含汞废物处置设施建设

表：地方危险废物经营许可证颁发情况（含汞废物）

上海市危险废物经营许可证颁发情况	
企业名称	年处理能力 吨/年
上海新金桥工业废弃物管理有限公司	10800
广东省危险废物经营许可证颁发情况	
深圳市龙善环保科技实业有限公司宝安环保油污处理厂	8000
辽宁省危险废物经营许可证颁发情况	
大连东泰产业废弃物处理有限公司	74600
吉林省危险废物经营许可证颁发情况	
吉林省蓝天固废处理中心有限公司	6000
长春一汽综合利用有限公司	72000
山西省危险废物经营许可证颁发情况	
太原市狮头集团废物处置有限公司	2000
江西省危险废物经营许可证颁发情况	
江西环保股份有限公司	3500
江西康泰环保股份有限公司	25200
甘肃省危险废物经营许可证颁发情况	
西北矿冶研究院	1000

（截至2008年底）

Thank You !

