

汞污染治理及资源化技术研发 和应用进展

国家环境保护汞污染防治工程技术中心

陈 扬

2015年12月9日

内 容

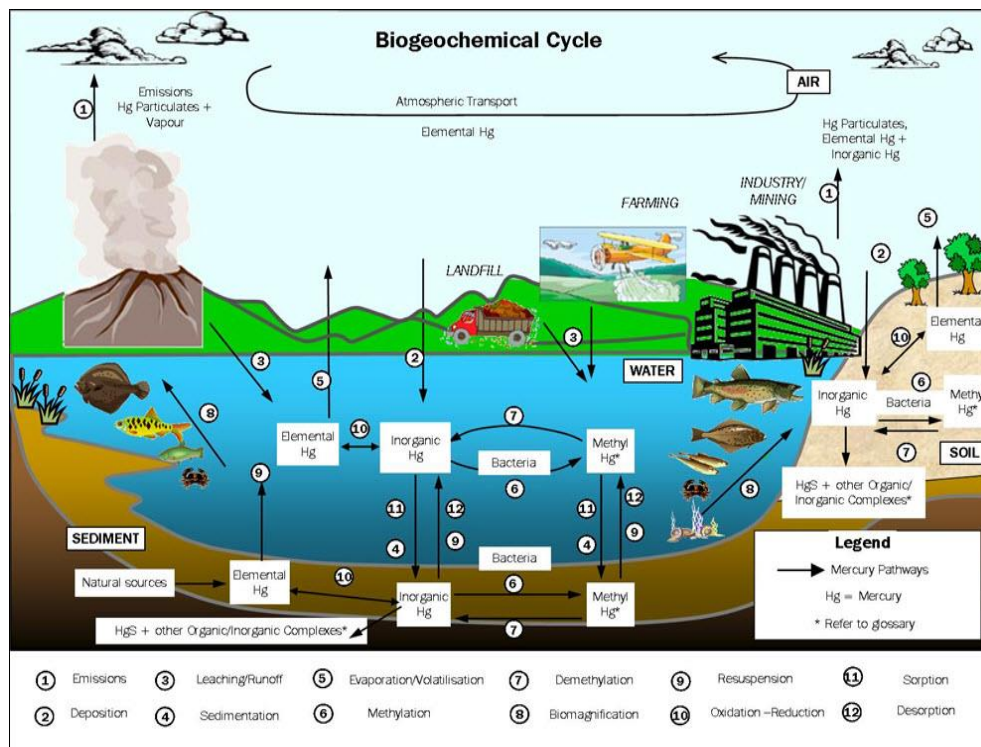
- 一、汞污染治理需求及汞中心定位
- 二、主要汞污染防治技术研发进展
- 三、下一步工作计划

一、汞污染治理需求及汞中心定位

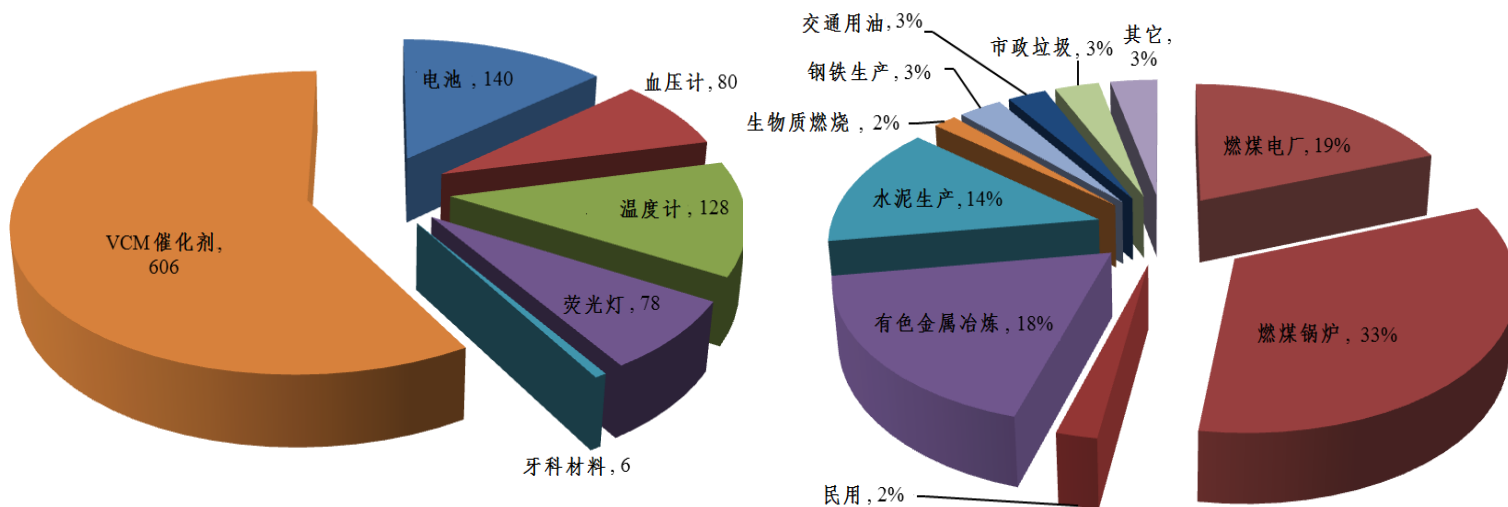
汞污染的特殊性

- 一种基本元素，唯一的室温液态重金属；
- 挥发性和全球迁移性；
- 生物聚集及高毒性。

- 必须通过特殊的技术、管理措施，遵循生命周期和全过程管理的原则，控制和解决其对环境所产生的风险。
- 污染控制和环境管理难度大，技术含量高。
- 现有的防控技术尚不成熟，处理效果不佳，不能满足无害化处置要求。



一、汞污染治理需求及汞中心定位



主要用汞行业及汞使用量

主要行业大气汞排放量

中国应优先关注的行业包括：

- (1) 主要排放源（燃煤、有色金属冶炼、水泥生产）
- (2) 用汞工艺（VCM生产工艺）
- (3) 添汞产品（电池、医疗器械、荧光灯生产）
- (4) 汞矿开采和冶炼
- (5) 含汞废物处理与处置

一、汞污染治理需求及汞中心定位

存在的技术问题和需求

- 污染严重、基础信息缺乏、基础研究相对薄弱
- 涉汞行业技术不成熟，缺少关键及共性技术
- 污染防治综合管理方案和政策标准体系缺乏

- ◆ 电石法PVC生产无汞触媒技术
- ◆ 电池生产无汞替代技术
- ◆ 医疗器械生产无汞替代技术

- ◆ 含汞烟气治理技术
- ◆ 含汞废物治理及资源化利用技术
- ◆ 含汞废水及含汞废酸治理技术
- ◆ 含汞污染场地/土壤治理和修复技术

源头控制技术

汞污染控制技术

生产过程控制技术

末端控制技术

技术发展需求

- ◆ 固定污染源排放烟气汞（气态）在线监测技术

◆ 电石法PVC生产分子筛固汞触媒技术、氯乙烯流化床反应器技术低汞触媒技术

- ◆ 铅锌冶炼废水分质回用集成技术
- ◆ 高炉煤气袋式除尘技术
- ◆ 燃煤行业燃烧前脱汞技术、燃烧中脱汞技术
- ◆ 水泥生产窑磨一体机技术

汞：污染物+资源

一、汞污染治理需求及汞中心定位

发挥自身专长、
体现国家贡献、
走向国际前沿的
综合性研究平台



环境管理

环境政策

结合履约及国家需求，为相关环境领域环境管理工作提供管理依据。

技术研发

技术研发

发挥高能物理技术在环境领域的应用，为国家汞污染防治及汞履约提供实用技术。

成果转化

成果转化及产业化

集成国内外核心技术单位，建立汞污染防治领域的技术创新和产业化基地。

基础研究

基础研究

研究不同污染源、区域/流域汞迁移转化规律，明确汞的环境问题，推进风险识别技术研究。

技术培训

国际合作和技术交流

推进国际交流，推进管理和技术培训，开展信息发布推广技术咨询和技术服务。

一、汞污染治理需求及汞中心定位

中心建设的“5-4-3-2-1”

联合国内优势单位（环保部外经办、中国环科院、沈阳环科院、贵州银星等），共同建设“国家环境保护汞污染防治工程技术中心”。

5个平台

- 履约及政策研究平台
- 技术研发平台
- 工程及成果转化平台
- 基础科学研究平台
- 国际交流及人才培养平台

4个面向

- 国际履约
- 国内汞管理
- 科技前沿
- 产业发展

3个核心领域

- 水
- 大气
- 固废/土壤（甲基汞）

2个优先行业

- 燃煤行业
- 氯碱行业

1个重点区域

- 贵州铜仁地区

国家环境保护汞污染防治工程技术中心

一、汞污染治理需求及汞中心定位

总体发展目标

1、几项自主核心技术得到广泛应用，并产生重要效果；

- 1) 低温等离子体技术
- 2) 含汞锑矿高效一体化资源回收技术
- 3) 燃煤烟气硫硝汞联合脱除技术
- 4) ■■■■■■

2、国内汞污染防治工作的顶梁柱；

- 1) 政策体系和技术标准的技术支撑作用
- 2) 污染防治技术评估检测体系的标准制定及实施者
- 3) 重要治理/修复工程的组织承担者

3、广泛的国际技术及话语影响力；

- 1) 长距离迁移检测系统的建立，以及重要成果的产出
- 2) 走出去—技术、工程、标准、规范和体系
- 3) 高水平的基础研究成果，以及国际专家组织的任职

4、形成国际一流的研究和技术人才队伍。

一、汞污染治理需求及汞中心定位

- ◆ 863项目：化工行业含汞废物安全处置关键技术研究（主持）
- ◆ 国合会项目：中国汞管理专题政策研究（主承担）
- ◆ 环境技术管理项目：汞污染防治技术政策研究（主持）
- ◆ 环境技术管理项目：含汞废物处置最佳可行技术指南研究（参与）
- ◆ 环保公益项目：含汞废物污染特征及污染风险控制技术研究汞废物处置（主持）
- ◆ 脉冲低温等离子体技术协同处理含汞废气及二恶英的机理及效果强化（2014年基金项目）
- ◆ 稻田生态系统中硫的生物地球化学循环对汞形态及生物可利用性的影响及机制
- ◆ 联合基金重点支持项目：同步辐射技术研究汞在土壤-植物系统中的迁移和转化
- ◆ 面上项目：纳米硒拮抗汞毒性
- ◆ 仅在中科院高能所和综合研究中心层面

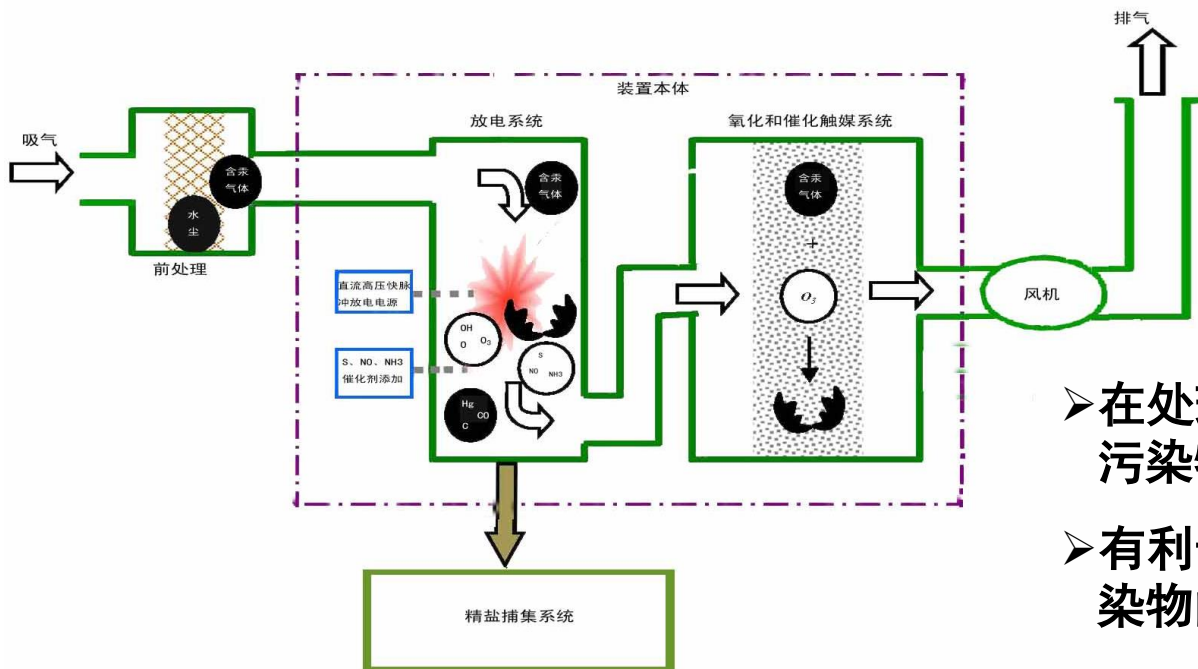
二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

主要研发推进的技术

- 一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成
- 二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用
- 三、含汞废物固相电还原资源化回收技术
- 四、电子辐照降解甲基汞技术
- 五、汞污染场地/土壤治理和修复修复技术
- 六、含汞锑矿锑汞高效分离冶炼项目
- 七、燃煤烟气硫硝汞联合脱除技术
- 八、治理技术实验室评价能力建设

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

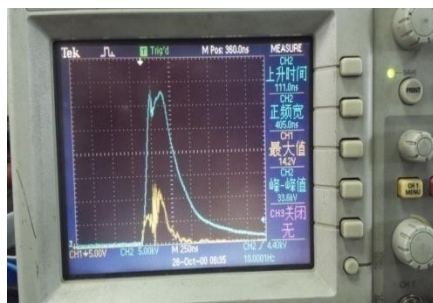


- 在处理二恶英和汞等单一及复合污染物方面具有独特功效；
- 有利于解决NO_x、SO₂、VOCs等污染物的深度净化技术难题；
- 有利于在推进污染控制的同时实现废物无害化和资源化。

- ◆ 把电能压缩在一个百纳秒时间里释放出兆瓦级的能量
- ◆ 采用低温等离子体实现大分子破坏及价态转化
- ◆ 实现多污染物协同控制，并实现资源化

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成



科技部“863”项目、基金委、企业合作

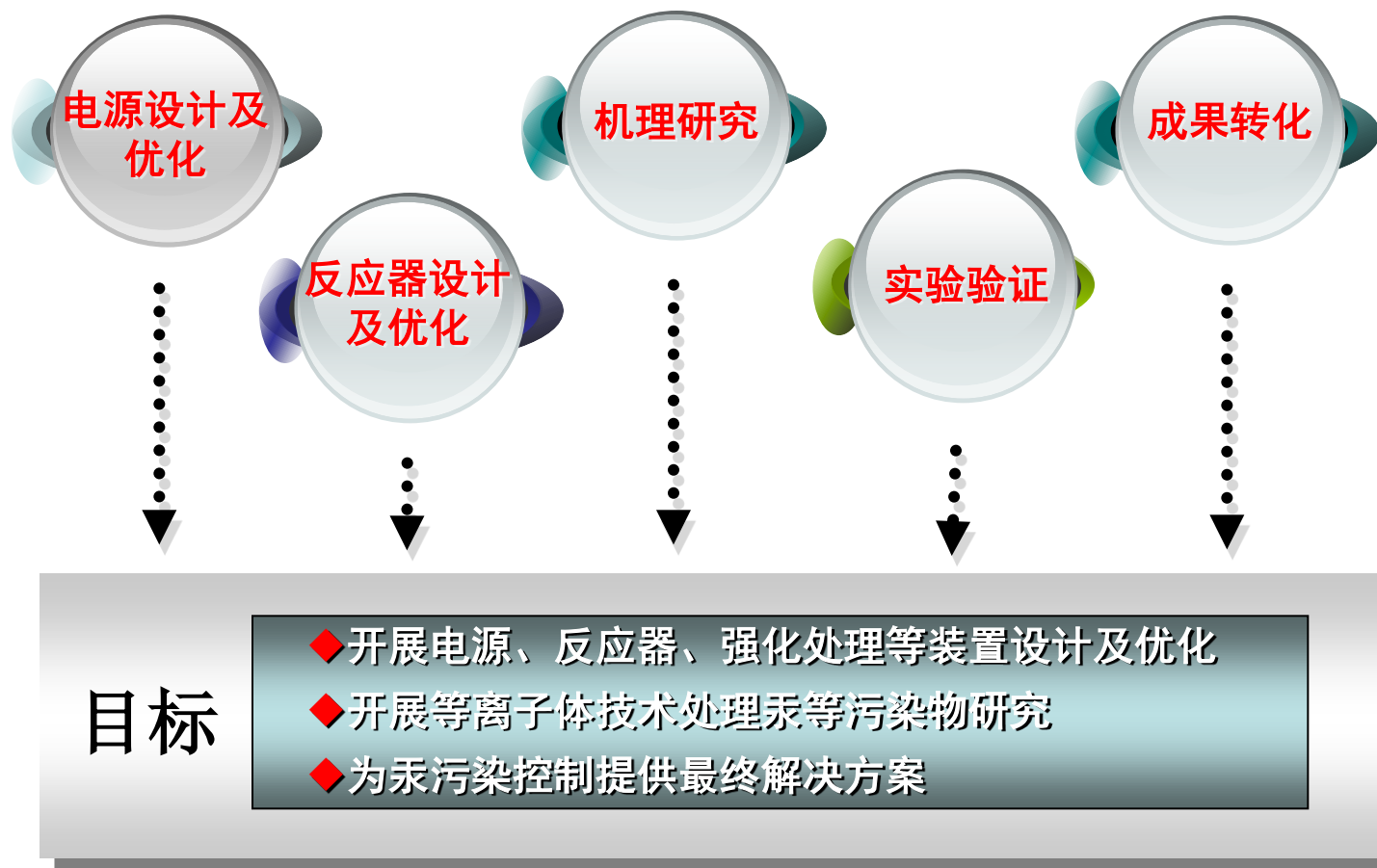
- ◆ 为解决汞价态转化及汞的捕集/资源化提供最佳途径
- ◆ 将汞污染控制关键性和共性技术与工程化与成果转化平台相结合，推进设备工业化应用
- ◆ 目前该技术在含汞废气处理方面已经申请专利3项

可为汞污染控制以及后续低温等离子体实现多污染物协同控制技术研究及申报项目提供实验研究平台及装备基础。

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

■ 等离子体集成技术设计及优化-总体目标



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

➤ 正在实施两种电源开发

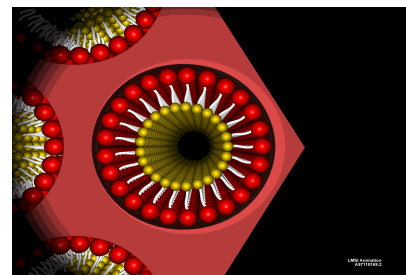
MARX (2500, 10000)、特种通用件 (10000)



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

- 完成实验电源Marx方案、实验电源Marx+二次脉冲压缩方案、实验电源通用件方案、上升沿（开关）、高压、电流优化的等离子体电源模式设计及优化；完成电路板排列模式、电路板显示及控制系统设计及优化；
- 完成与氧化触媒床、陶瓷纳米材料、金属多孔吸附材料、硫铁矿吸附材料的不同组合；
- 完成组盐含汞废物资源化再生系统开发和应用；
- 建设实验室研究装置、中试装置，建设示范工程。

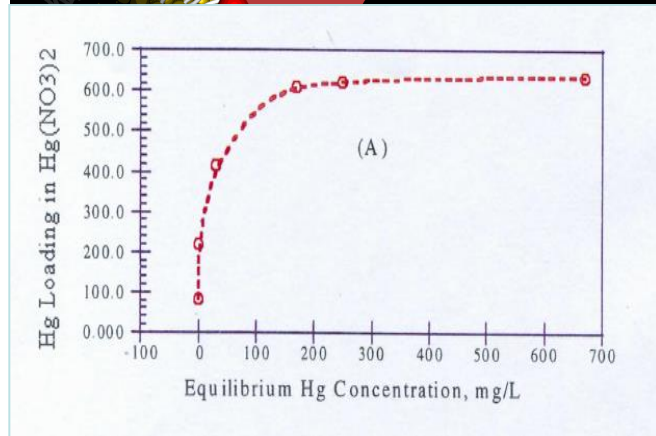
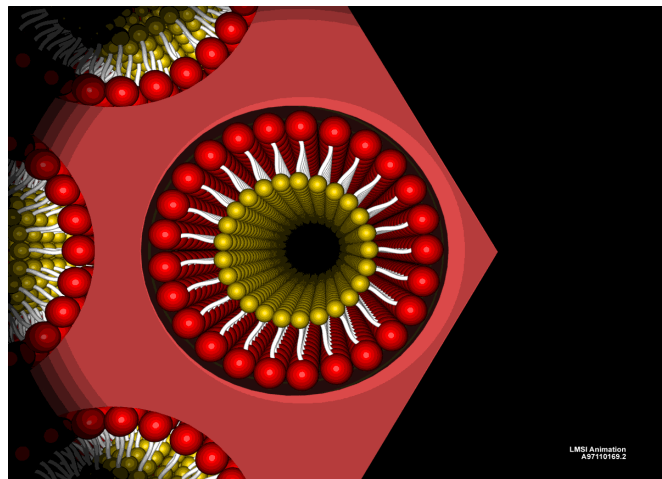


二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

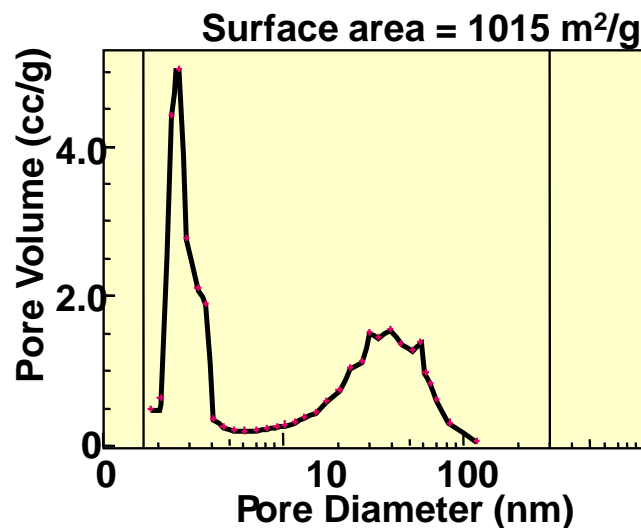


二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

➤ 陶瓷纳米吸附材料



对汞吸附性恒温曲线：600g Hg/公斤材料



孔径：15 -200 nm
表面积：1015 m²/g

特点

- ◆ 高吸附率
- ◆ 高选择性
- ◆ 广泛适应性
- ◆ 可重复使用
- ◆ 资源回收
- ◆ 安全
- ◆ 低成本

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

数据分析

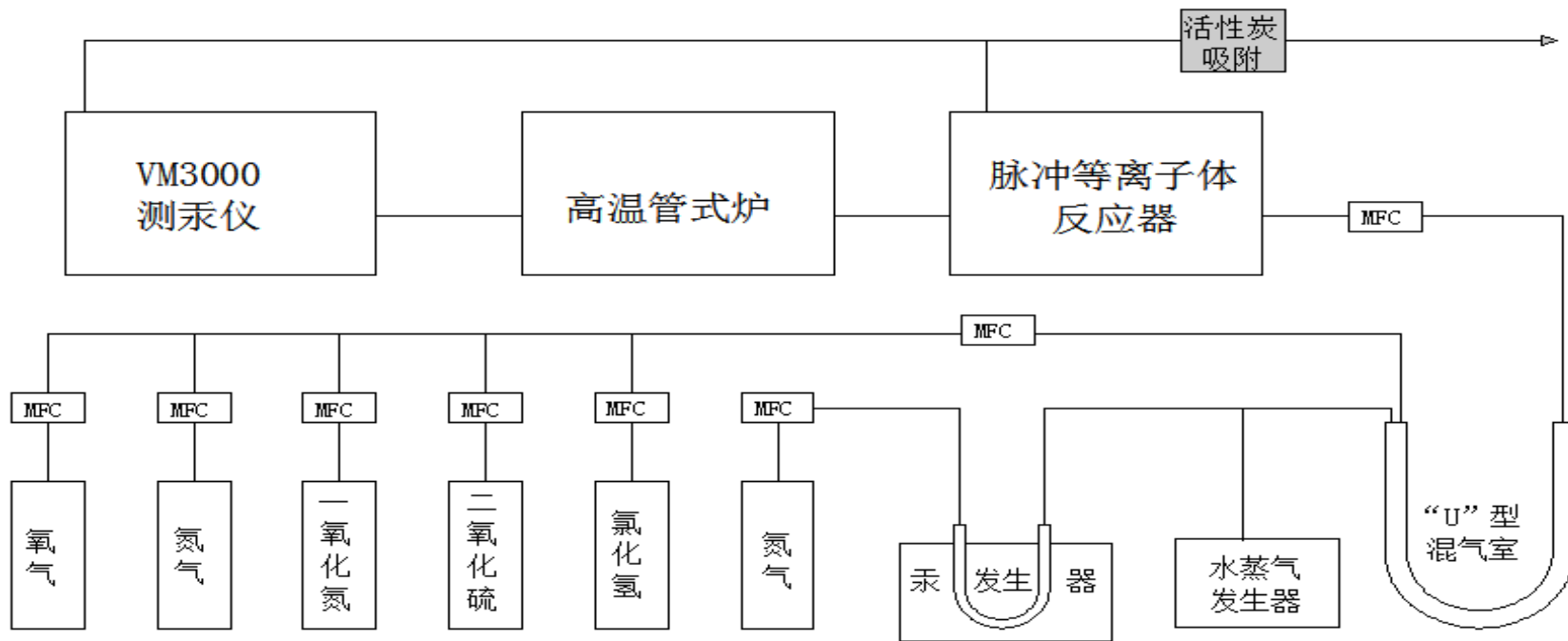
气体成分分析取样采用EPA-30B方法，取样点在低温等离子体反应器前、后，对分价态碳管的汞形态进行分析，得出进气气体成分与经过低温等离子体反应器后气体成分。

进气浓度	出气浓度	去除率	备注
0.334	0.01	97.01%	电压30KV，频率100HZ
0.499	0.024	95.19%	电压30KV，频率100HZ
0.629	0.0164	97.39%	电压30KV，频率100HZ
0.645	0.0385	94.03%	电压30KV，频率100HZ
0.655	0.008	98.78%	电压30KV，频率100HZ
0.691	0.012	98.26%	电压30KV，频率100HZ
1.087	0.178	83.62%	电压30KV，频率100HZ



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

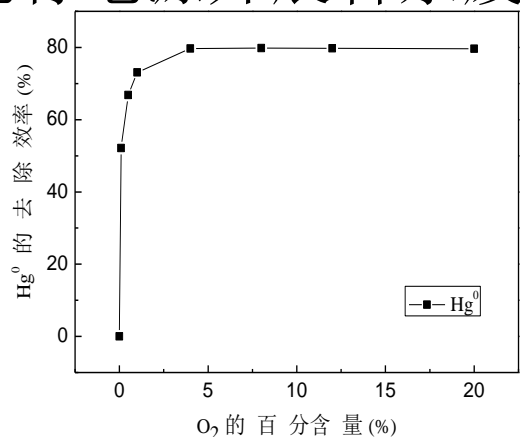
一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成



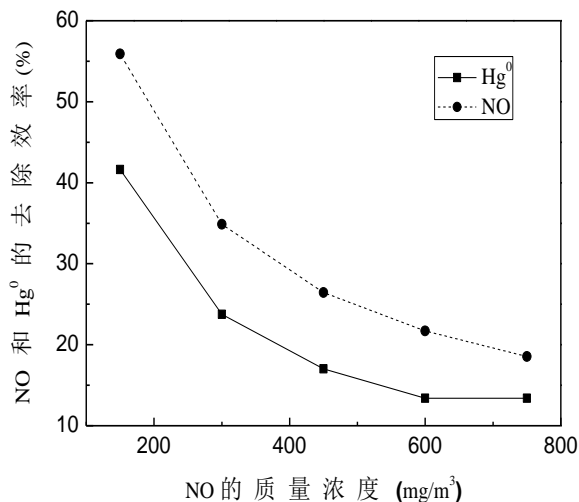
二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

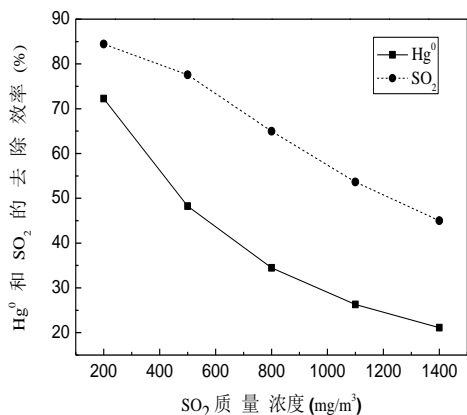
◆ 现有电源开展含汞废气处理研究



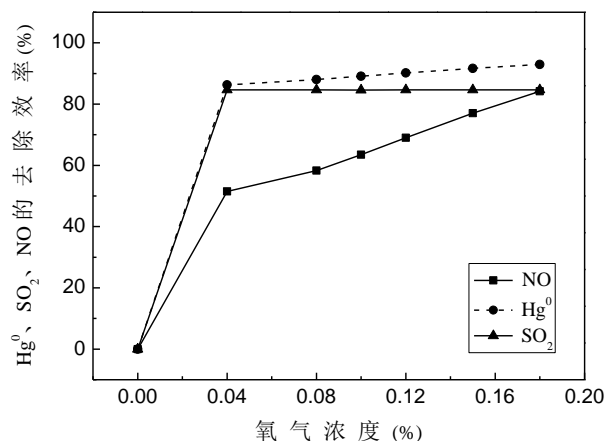
O₂浓度对Hg⁰去除效果的影响



NO浓度对Hg⁰去除效果的影响



SO₂浓度对Hg⁰去除效果的影响



氧气浓度对Hg⁰、SO₂和NO去除效率的影响

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

- ◆ 脉冲频率以**600-800PPS**为宜，电压继续增大至**12KV**，汞氧化率达**85%**以上。
- ◆ 随着单质汞初始浓度增加，处理效率先增后减， Hg^0 初始浓度为**125ug/m³**时，汞氧化效率最高。
- ◆ 无氧气时，单质汞氧化率在**80%**左右，氧气含量增大，处理效果变好。氧浓度**5%-10%**为宜。
- ◆ **NO**对汞的氧化有强烈的抑制作用，脱汞过程要严格控制**NO**的浓度。
- ◆ **SO₂**的加入对单质汞氧化影响较小。
- ◆ 有氧气时，**HCl**的加入会促进单质汞的氧化，同时影响放电前的汞初始浓度。
- ◆ 有氧气时，随水分含量增加，单质汞浓度先明显降低然后增加，水蒸气含量最好控制在**3%**以内。
- ◆ 在含多种成分的烟气中，可以通过控制水蒸气含量和添加**HCl**来提高汞氧化效率，同时需要严格控制烟气中**NO**浓度。

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

一、功率脉冲低温等离子体电源及技术集成

后续方向

- 等离子体处置含汞废气技术示范研究
 - ◆ 有色金属冶炼废气
 - ◆ 汞触媒生产过程产生的废气
 - ◆ 含汞废物处置过程产生的废气
- 热解析-等离子体处置含汞废物研究
 - ◆ 有色金属冶炼废渣
 - ◆ 废汞触媒
 - ◆ 汞污染土壤/场地

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用

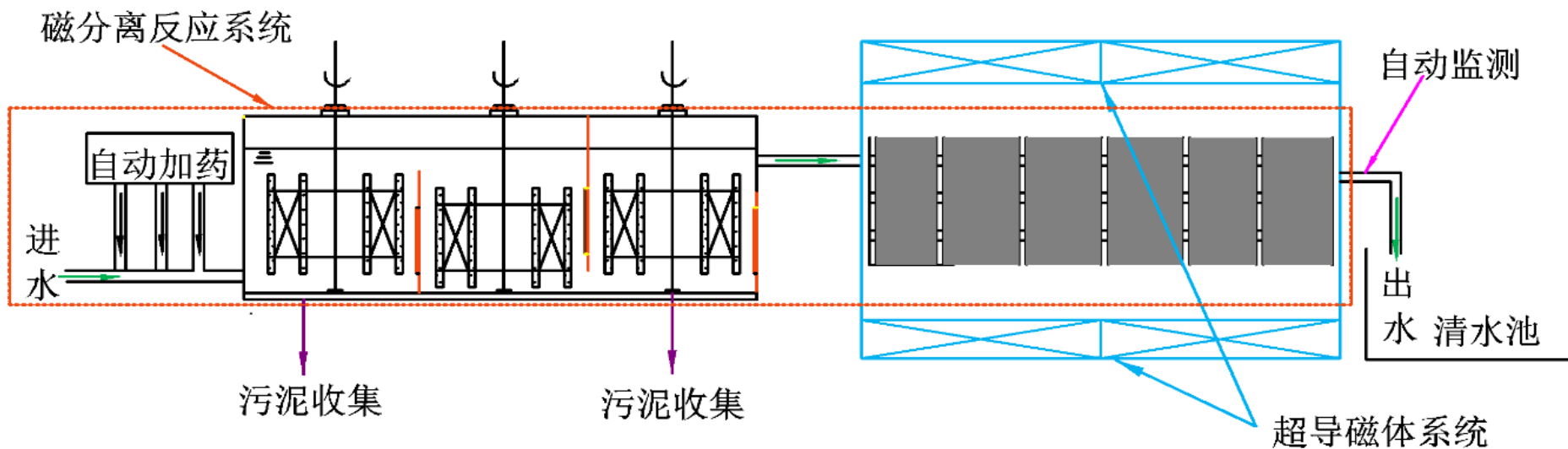
技术特点

- 超导高梯度磁分离法在较大的空间范围内提供强磁场及高磁场梯度，使废水中的弱磁性颗粒充分磁化，不需投加此种直接去除弱磁性颗粒；
- 利用带磁性的磁种，吸附非磁性污染物，再通过磁场移除；
- 具有占地少、处理周期短、节能、特效等优点，具有潜在的推广应用价值；
- 整机紧凑，特别适合中小小型企业的污水处理。

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用

工艺配置



- ◆ 将超导磁体技术与传统的混凝技术集成，实现技术的优势互补
- ◆ 应用范围广，可实现汞与其它污染物协同去除
- ◆ 磁分离反应系统可实现连续运行及处理过程实时监测

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用

磁种子制作



1、称取氯化铁



2、称取硫酸亚铁



3、混合溶解



4、配置氨水



5、3和4混合



6、静置



7、磁力搅拌



8、静置



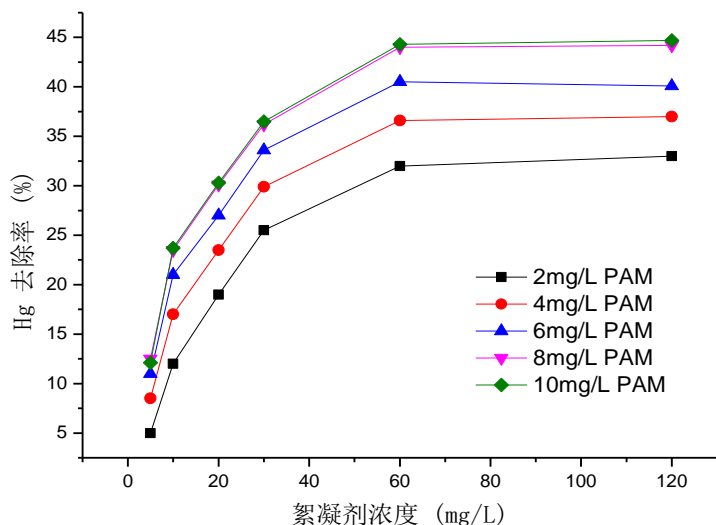
9、离心



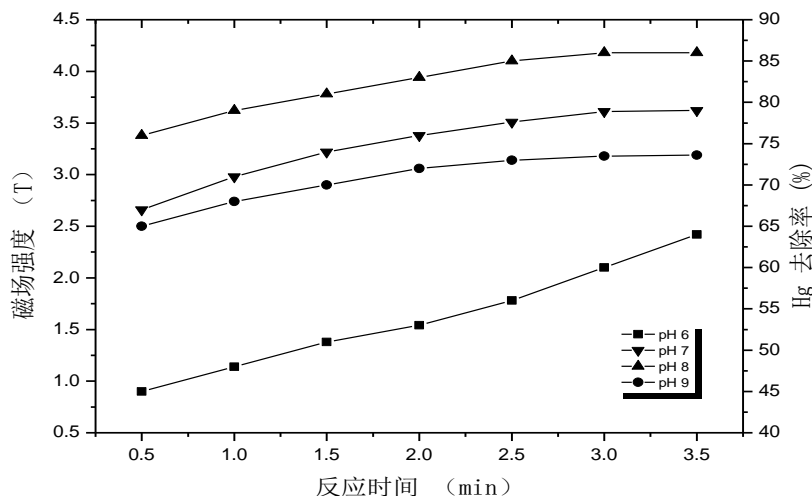
10、成品

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用



Hg去除率与絮凝剂和助凝剂浓度关系图

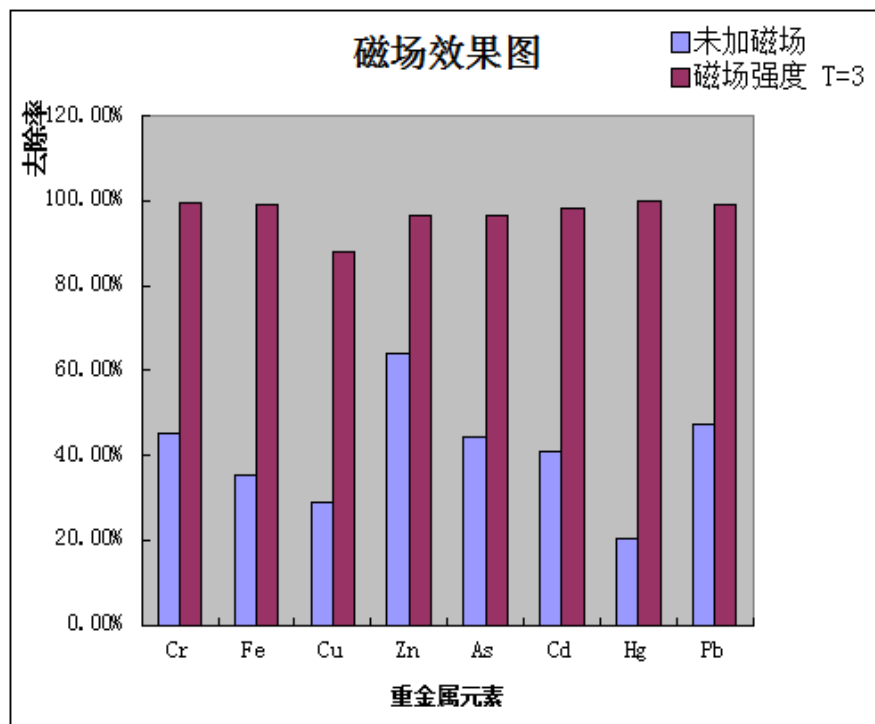
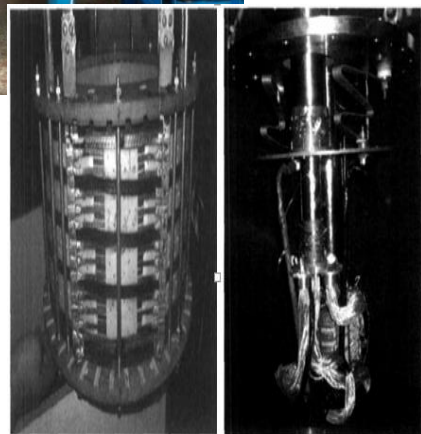


Hg去除率与反应时间、pH值、磁场强度关系图

对含汞废水，一定工况下，可使汞的去除率达85%以上

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用



实验室研究装置及对重金属废水处理效果

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

二、超导磁分离技术在重金属废水处理中的应用

后续发展方向

- ◆ 将超导磁体技术与传统的混凝技术集成，实现技术的优势互补；
- ◆ 可实现汞与其它污染物协同去除；
- ◆ 磁分离反应系统可实现连续运行及处理过程实时监测。

- VCM/PVC生产过程含汞废水处理技术
- 天然气生产过程含汞废水处理技术
- 黄金冶炼含汞废水治理技术
- 有色金属冶炼重金属综合废水治理技术

很干净、易控制、运行成本低，可以作为核心技术单元予以采用。

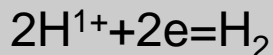
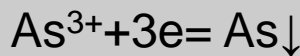
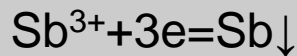
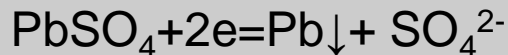
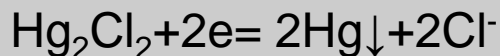
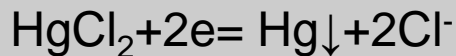
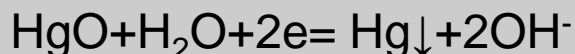
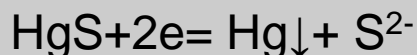
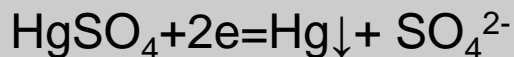
二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

三、固相电还原技术实施含汞废物回收技术

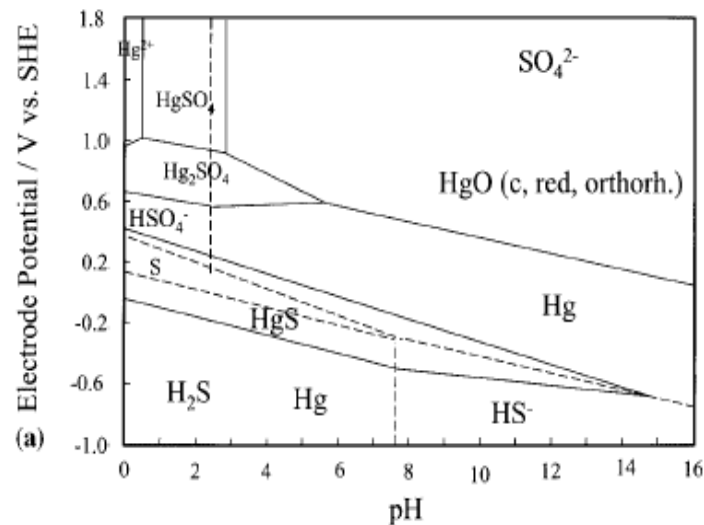
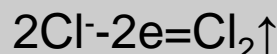
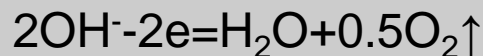
反应机理

➤ 固相电还原是利用汞和汞的化合物在电池充电和放电过程中被还原和氧化的原理

阴极上将发生如下反应：



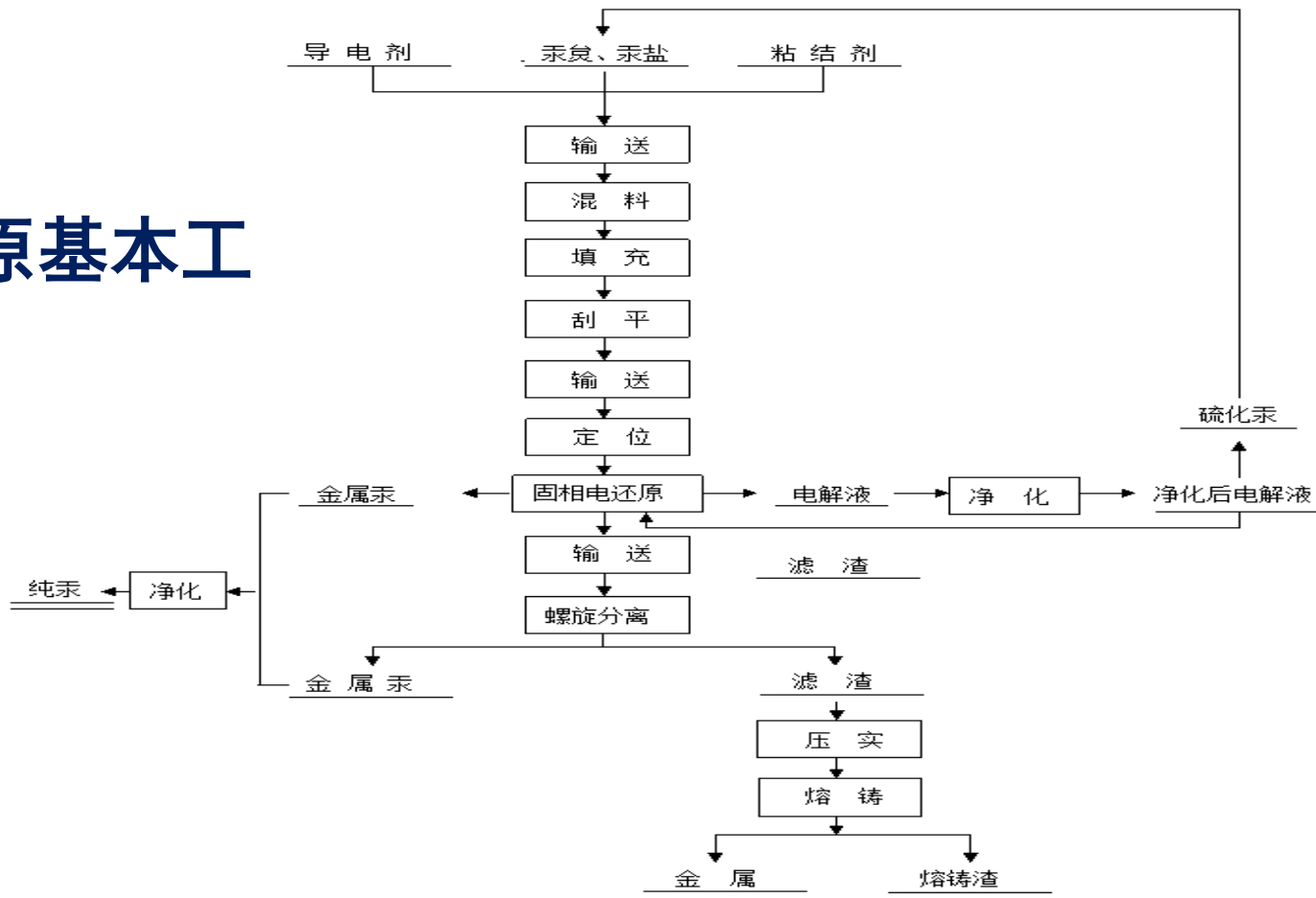
阳极上将发生如下反应：



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

三、固相电还原技术实施含汞废物回收技术

汞盐电还原基本工艺流程



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

三、固相电还原技术实施含汞废物回收技术

固相电还原工艺的最佳条件为：

电解液为氢氧化钠120-150g/L、碳酸钠23-28 g/L，硫化钠10-12g/L，其磷酸或磷酸钠添入量为1-1.5g/L电解液。电流密度为850-1000 A/m²，阴极厚度为40-50mm，电解液温度为9℃-30℃，同板距为120-130mm，电解周期为24-48h。

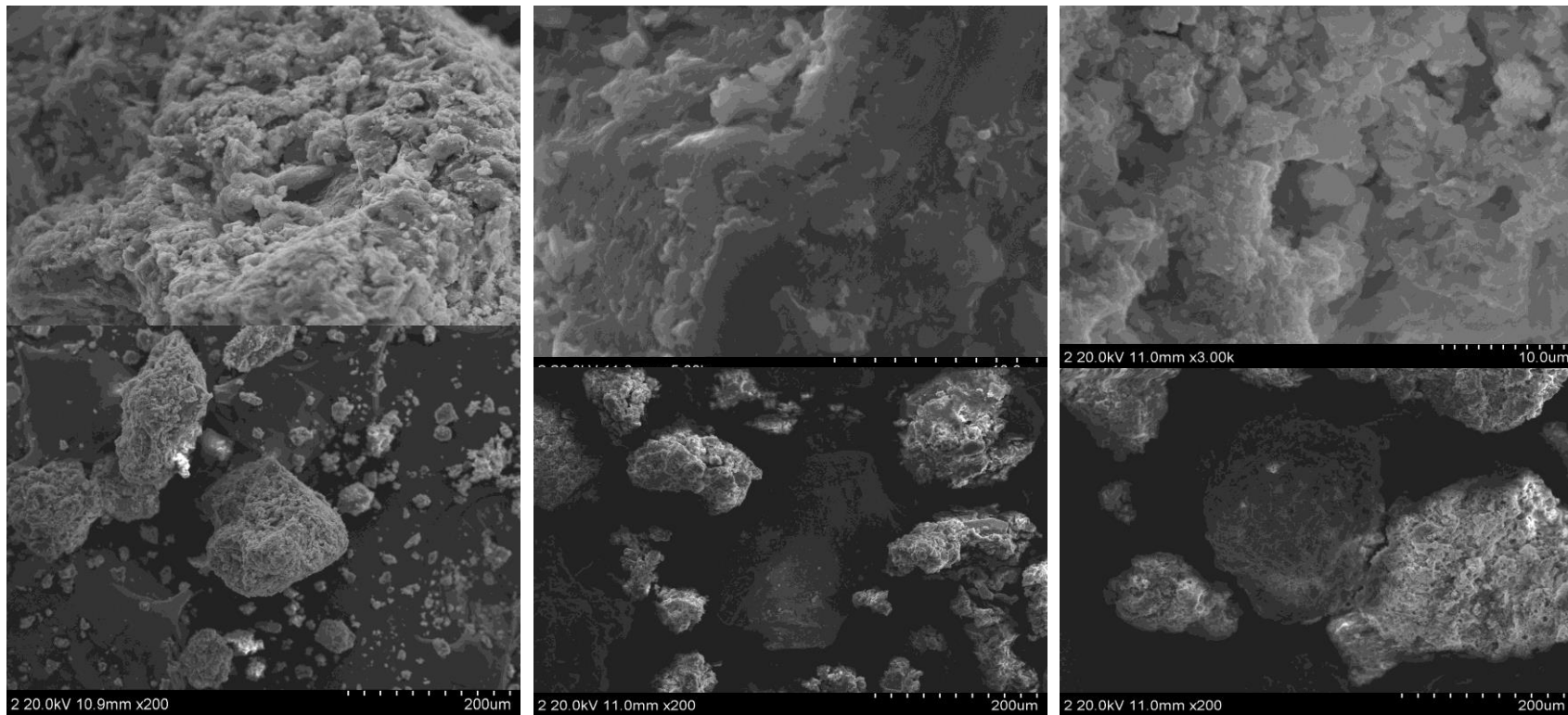
控制系统构成：

- 固相电还原传输系统控制单元
- 固相电还原定位系统控制单元
- 固相电还原通电延时系统控制单元
- 固相电还原螺旋分离系统控制单元



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

三、固相电还原技术实施含汞废物回收技术



电还原前形貌特征

过程形貌特征

残渣形貌特征

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

三、固相电还原技术实施含汞废物回收技术

设计特点

- 工艺流程较短，单位产能投资少；
- 工艺过程清洁，整个生产过程不产生汞蒸气，劳动卫生条件好，有效避免二次污染；
- 实现汞与铅、砷等有价值金属协同再生；
- 自动化程度高，有效避免对操作工人及周围环境的危害等特点。

创新性

- 集成了混料、输送、填充、刮平、定位、先恒流后恒压电还原、延时、螺旋分离等功能；
- 有效解决了在液下软性导电、液下延时等技术难题；
- 与竖式电解槽相比槽压低0.2-0.3V；
- 可实现有价值金属协同再生利用及有效分离；
- 可实现源头控污、达到清洁生产的目的。

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

三、固相电还原技术实施含汞废物回收技术 后续拟应用方向

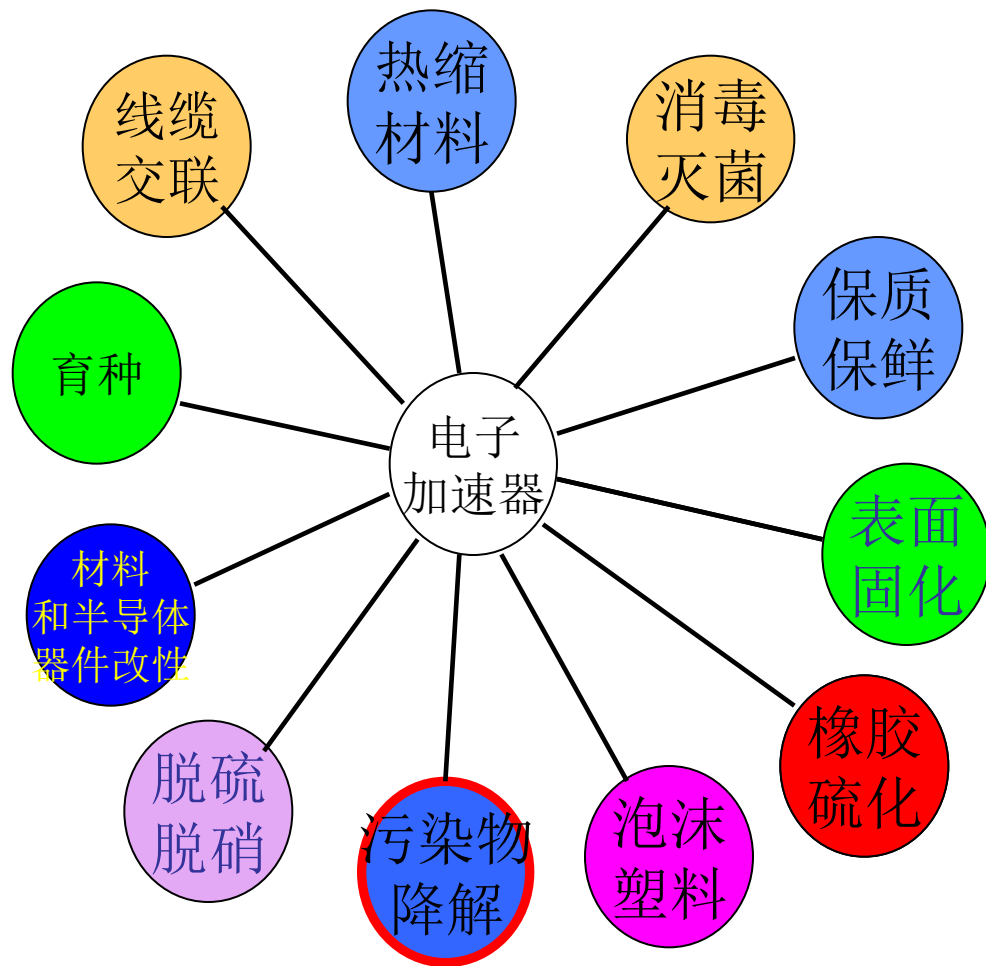
- 在有色金属冶炼汞贫、汞盐、化工PVC行业废氯化汞触媒、原生汞矿冶炼、在油气田含汞废水、含汞油泥、含汞凝析油及含汞乙二醇脱汞产物等领域，重点推进单一固相电还原技术示范；
- 在遗留含汞污染场地、高含汞污染土壤、燃煤行业等含汞收尘灰的安全处置等方面，推进低温热解析-固相电还原组合技术示范；
- 在含汞污泥、含汞活性炭的安全处理方面，逐步推进转化富集-固相电还原技术示范；
- 待技术示范成功后，加大与科研院所、企业等的合作，解决工程化应用的瓶颈，进一步推广技术先进、工装机械化、职业安全、规模化、集成化工程应用。

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

四、电子辐照技术降解甲基汞

电子辐照技术应用领域

- 已建和在建加速器162台
- 总功率超过9000KW
- 已建和在建钴-60源140座
- 设计装源14233万居里
- 实际装源量超过4000万居里



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

四、电子辐照技术降解甲基汞

加速器类型	S波段驻波电子直线加速器
束流能量	10 MeV
平均束流强度	1.5mA
平均束流功率	15 kW
电子束扫描最大宽度	0.8 m
辐照域内剂量均匀性	±5%
剂量稳定性	±5%
年稳定运行时间	大于6000小时

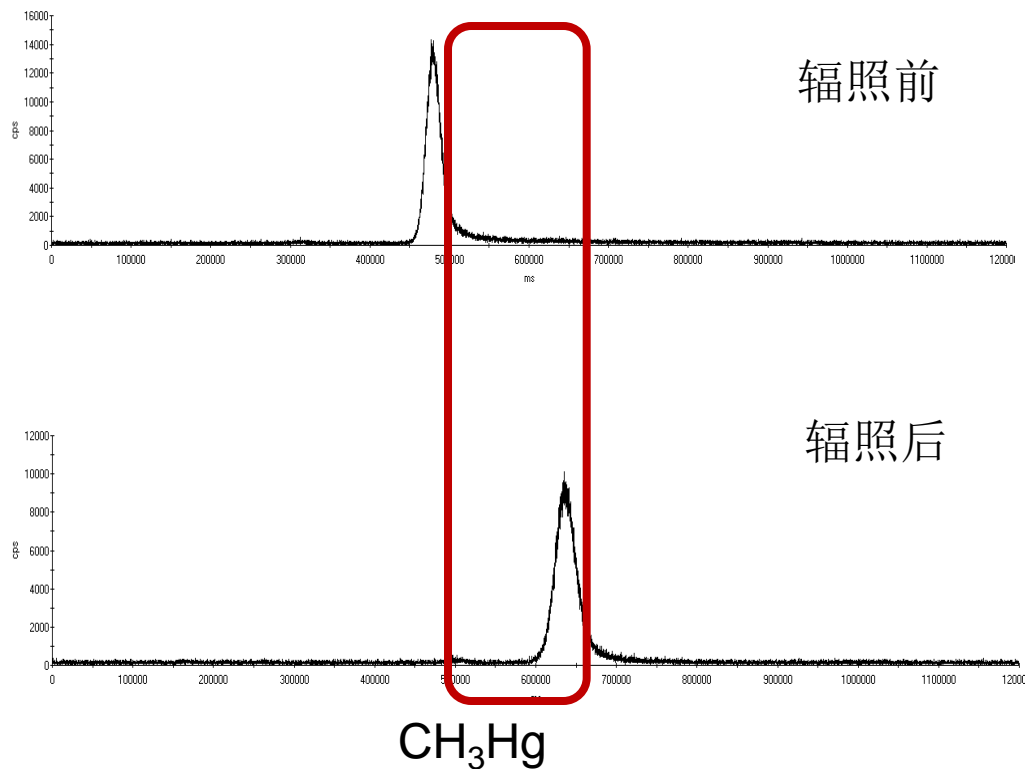
浓度剂量	50ppb	500ppb	5000ppb
5 kGy	96.86%	92.23%	97.57%
15 kGy	97.28%	89.79%	97.53%
30 kGy	97.90%	94.14%	98.18%



二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

四、电子辐照技术降解甲基汞

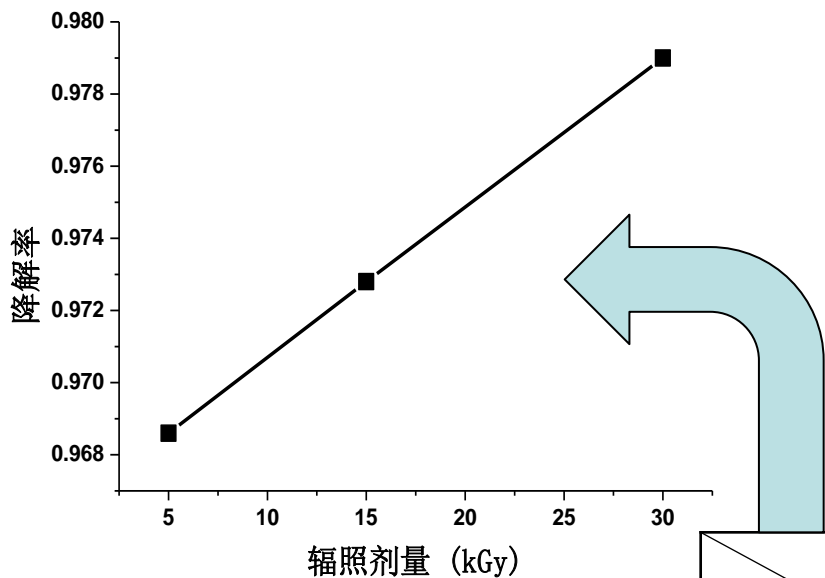
降解效率



- 可用于含甲基汞废水处理
- 稻米中甲基汞降解
- 含甲基汞污染土壤治理

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

四、电子辐照技术降解甲基汞



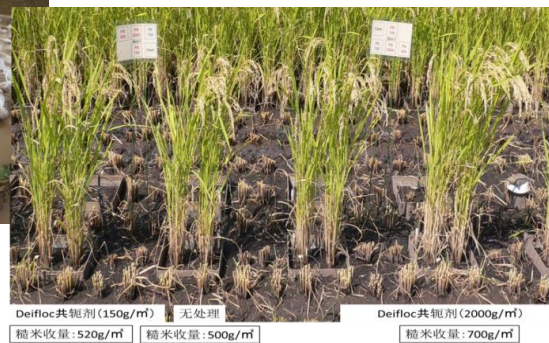
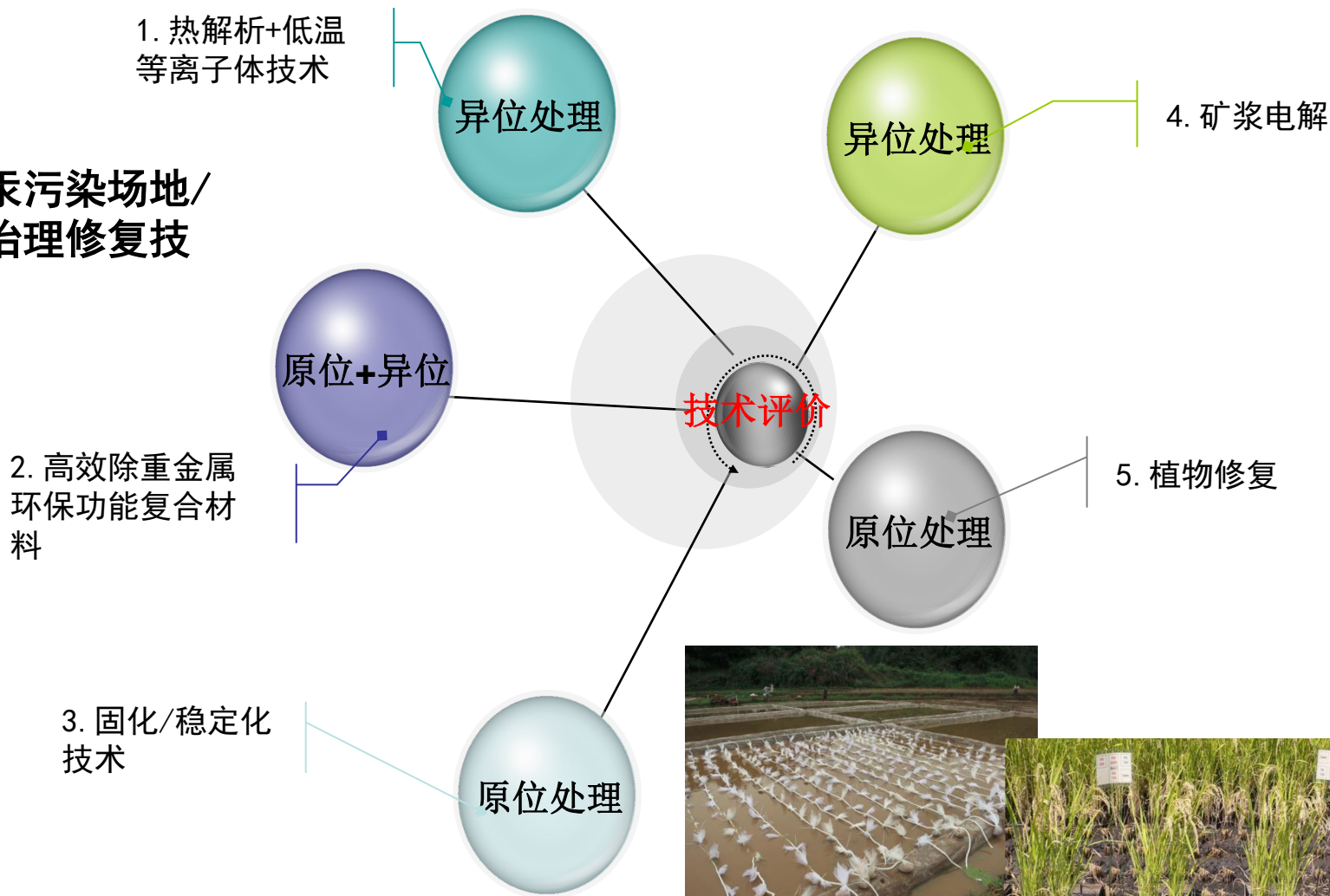
ICP-MS

降解效率

浓度 \ 剂量	50ppb	500ppb	5000ppb
5 kGy	96.86%	92.23%	97.57%
15 kGy	97.28%	89.79%	97.53%
30 kGy	97.90%	94.14%	98.18%

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

七、汞污染场地/土壤治理修复技术

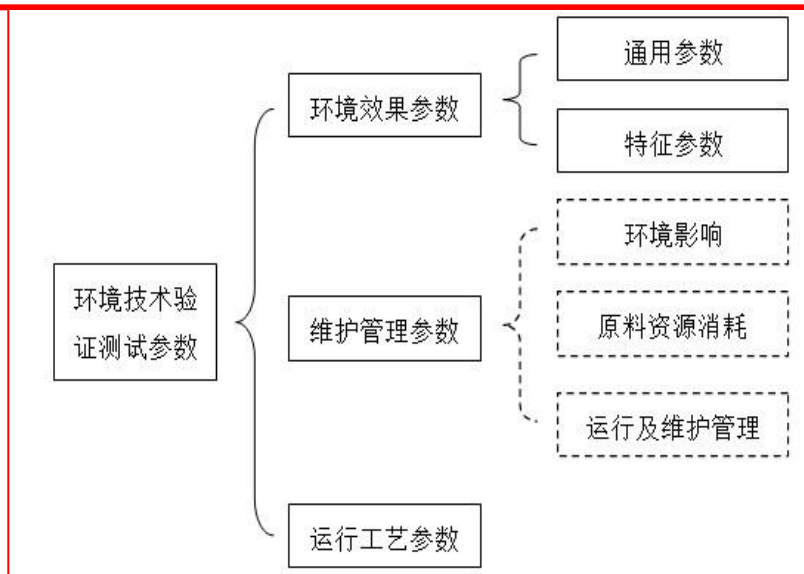


二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

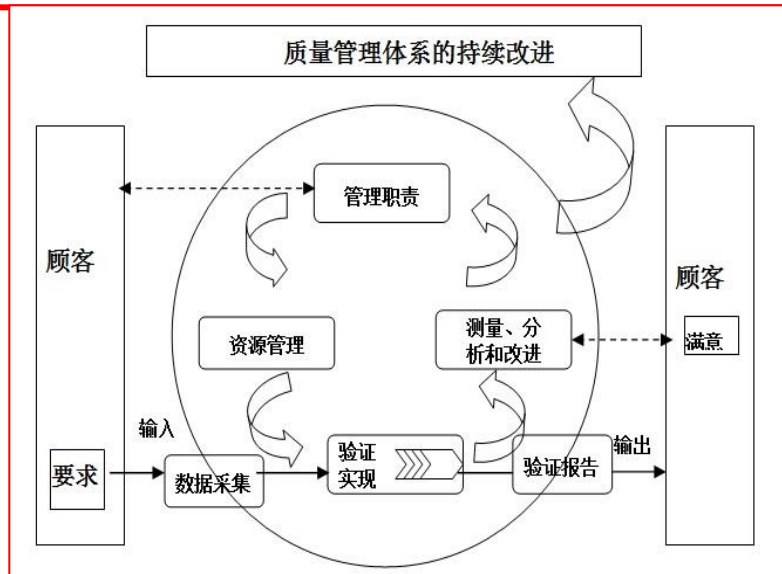
八、污染治理技术实验室评价能力建设

环境技术验证平台构建

◆以推动涉汞行业环境技术的创新发展为目标，研究汞污染治理技术实验室评价方法，建立验证评价导则及管理程序、质量保证标准，成为国内汞领域污染治理技术评价的依托单位。



环境验证测试的参数体系



ETV质量管理体系的模式

二、主要汞污染治理及资源化技术研究进展

八、污染治理技术实验室评价能力建设

低汞触媒、汞污染防治技术认证



- 以推动汞污染防治技术的创新发展为目标，研究汞污染防治技术评价体系发展模式；
- 扩大工程中心技术服务职能，提升工程中心的影响力；
- 为建立验证评价体系进行实践探索，为政府决策提供支撑；
- 推进在含汞危险固体废物资源化综合回收利用技术、含汞污染场地修复技术进行试点研究。

三、下一步工作计划

推进等离子体集成技术产业化应用

推进超导磁分离技术在含汞废水处理中的应用

推进固相电还原技术在废物资源化回收中的应用

开展纳米陶瓷低汞触媒的研发

开展电子辐照技术在含汞废水处理中的应用

开展汞污染防治技术验证评价

谢谢大家！

联系信息：

陈扬，中国科学院北京综合研究中心

电话：010-88236460，13146984286

邮箱：chenyang@basic.cas.cn