

2015年中国汞污染防治与履行国际汞公约国际研讨会

---



# 氯盐诱导含汞废渣热脱附 过程汞挥发技术

---

王兴润

中国环境科学研究院

2015年12月9日



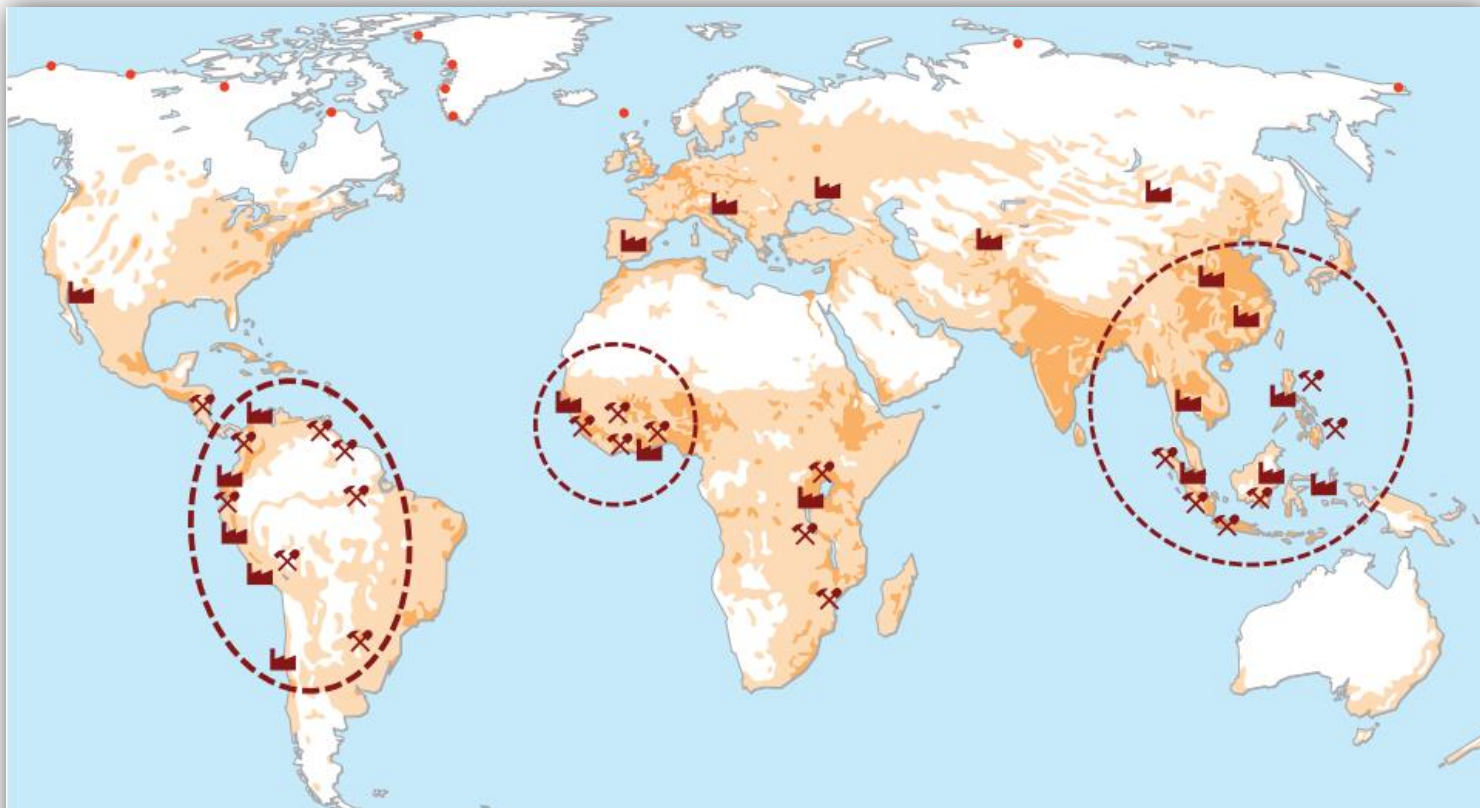
# CONTENTS

1. 国内外含汞废渣的概况
2. 常用废渣处理处置技术
3. 氯盐诱导汞热脱附依据
4. 氯盐诱导汞热脱附技术
5. 总结与分析

**[1]**

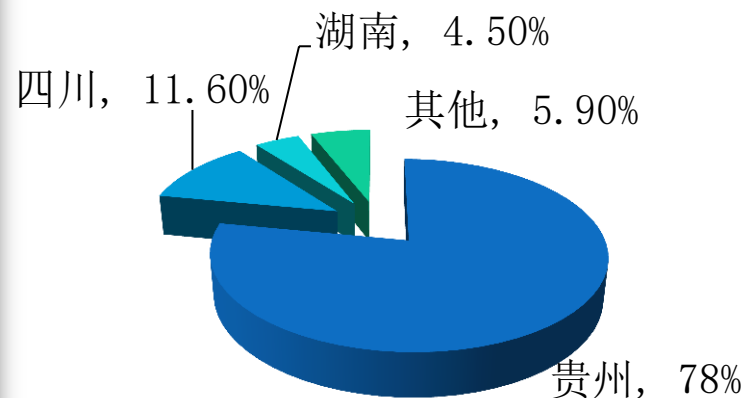
**国内外含汞废渣的概况**

# 1/全球汞矿分布



Population at risk from mercury contamination

- Mercury pollution from mining and ore processing
- Mercury contamination from artisanal and small-scale gold mining
- Key regions of affected people by mercury pollution
- Health risk by consumption of contaminated marine mammals in arctic communities
- Densely populated area
- Populated area
- Sparsely populated area



全球汞矿化带分布

□我国西南大部分地区处于环太平洋汞矿化带。

□我国汞矿主要集中在贵州、湖南、四川等地，贵州占78%。

# Mercury and human health

## GENERAL EXPOSURE



Large predatory fish



Vegetables from contaminated soils



Cosmetics, Soaps



Use and damage of products containing mercury (e.g. compact fluorescent lamps, batteries, medical devices)



Waste

## OCCUPATIONAL EXPOSURE



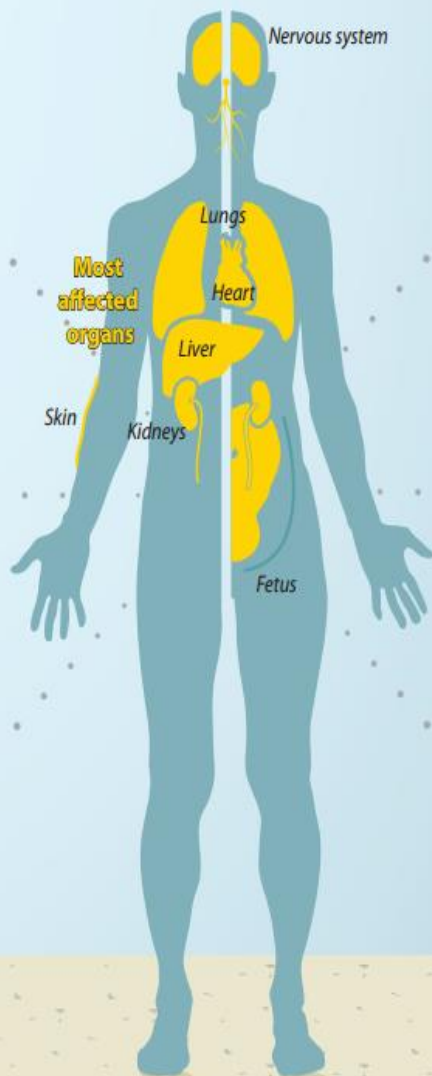
Manufacturing of products containing mercury (e.g. compact fluorescent lamps, batteries, medical devices)



Artisanal and small-scale gold mining



Industry (e.g. Chlor-alkali industry, cement production, metal production)



## 2/人体健康途径

□ 常温常压下以液态存在的金属。

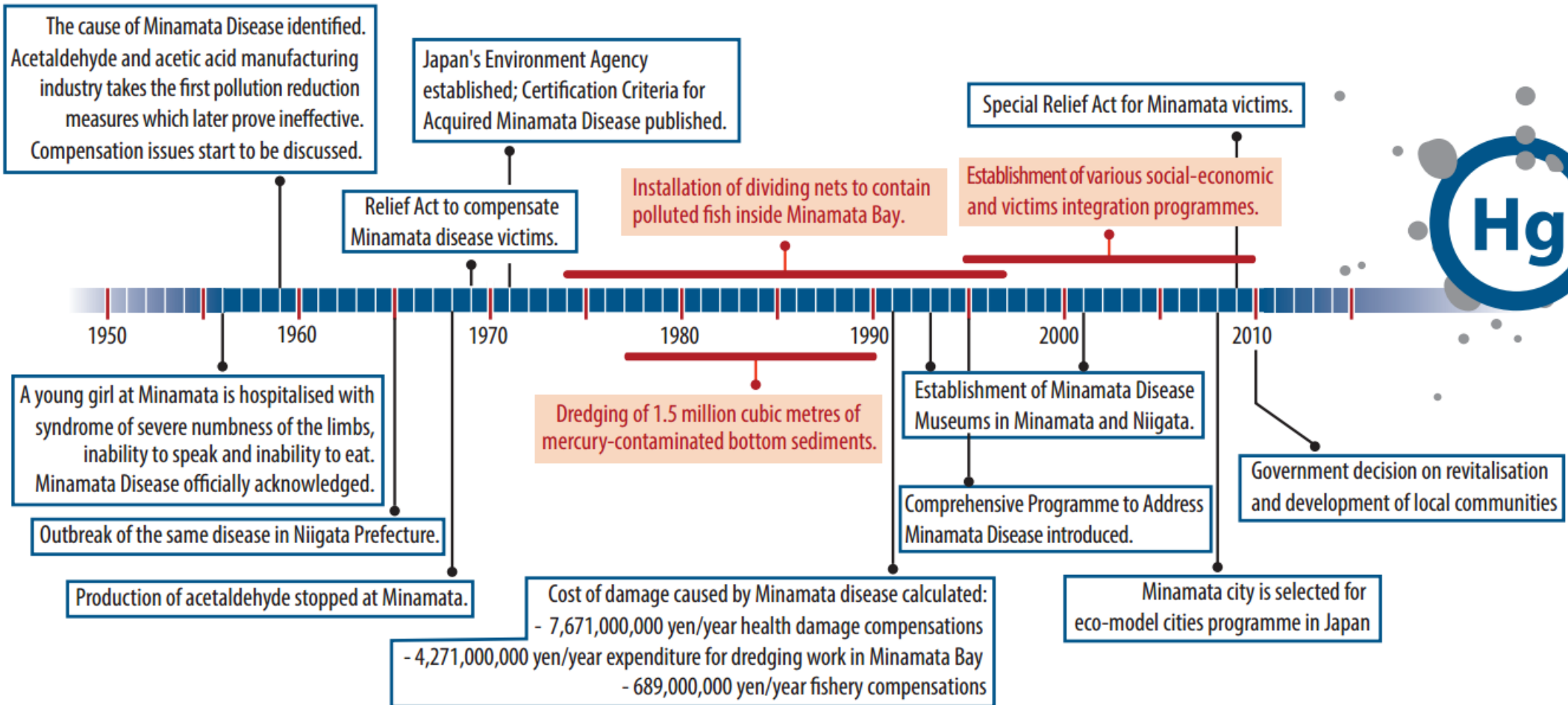
□ 常温下蒸发出汞蒸气，蒸气有剧毒。

□ 自然界中普遍存在，一般动物植物中都含有微量的汞。

□ 汞易通过食物摄入和空气吸入途径进入人体。

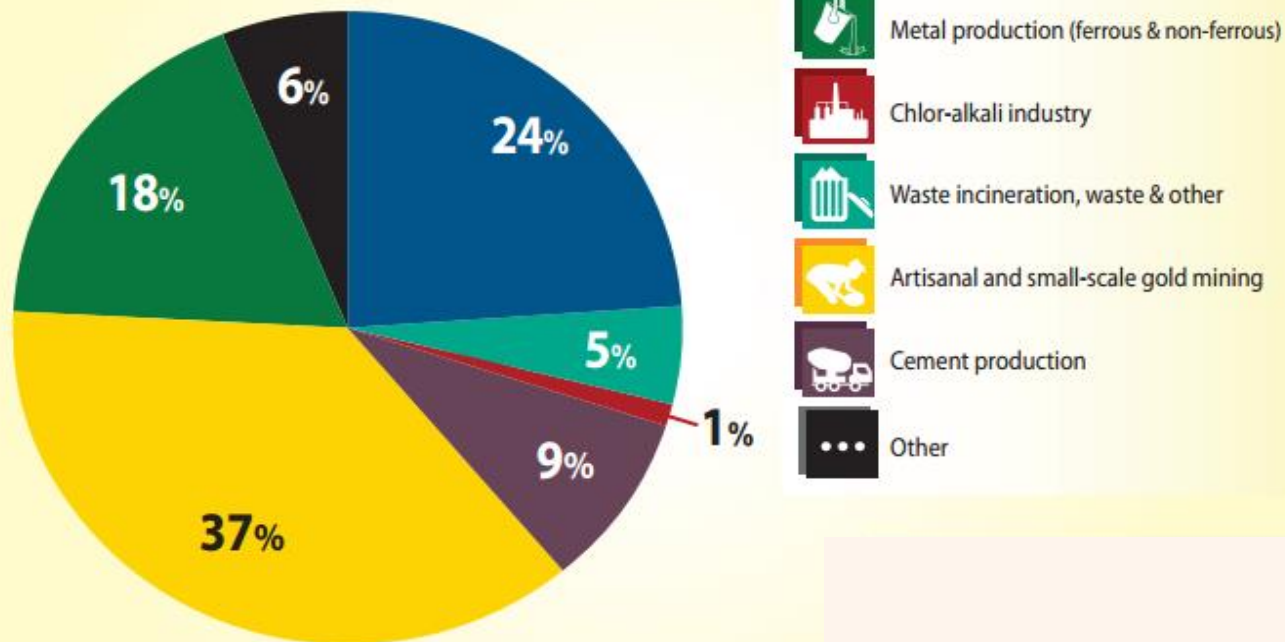
# 3/污染事件频发

## Minamata mercury events timeline



Source: Adapted from The lessons from Minamata Disease and Mercury Management in Japan, Ministry of Environment Japan, 2011. → [http://www.env.go.jp/en/chemi/mercury/experience\\_of\\_japan.pdf](http://www.env.go.jp/en/chemi/mercury/experience_of_japan.pdf)  
Designed by Zoï Environment Network / GRID-Arendal, December 2012.

## Global anthropogenic mercury emissions in 2010



Source: Adapted from UNEP, Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport, 2013.  
Designed by Zoï Environment Network / GRID-Arendal, December 2012.

## 4/含汞废渣来源

### 混汞提金废渣

将汞与金矿浆混合，形成汞齐而被提取，形成废渣，已禁止

### 汞矿开采冶炼

汞、锌，铜，铅，铝等金属矿开采和冶炼废渣

### 废汞盐泥和触媒

氯碱工业年产含汞盐泥和废含汞触媒 1.42万吨

### 其他涉汞行业废渣

水泥生产、制浆造纸生产，石灰和轻质聚合

## 4.1 混汞提金废渣

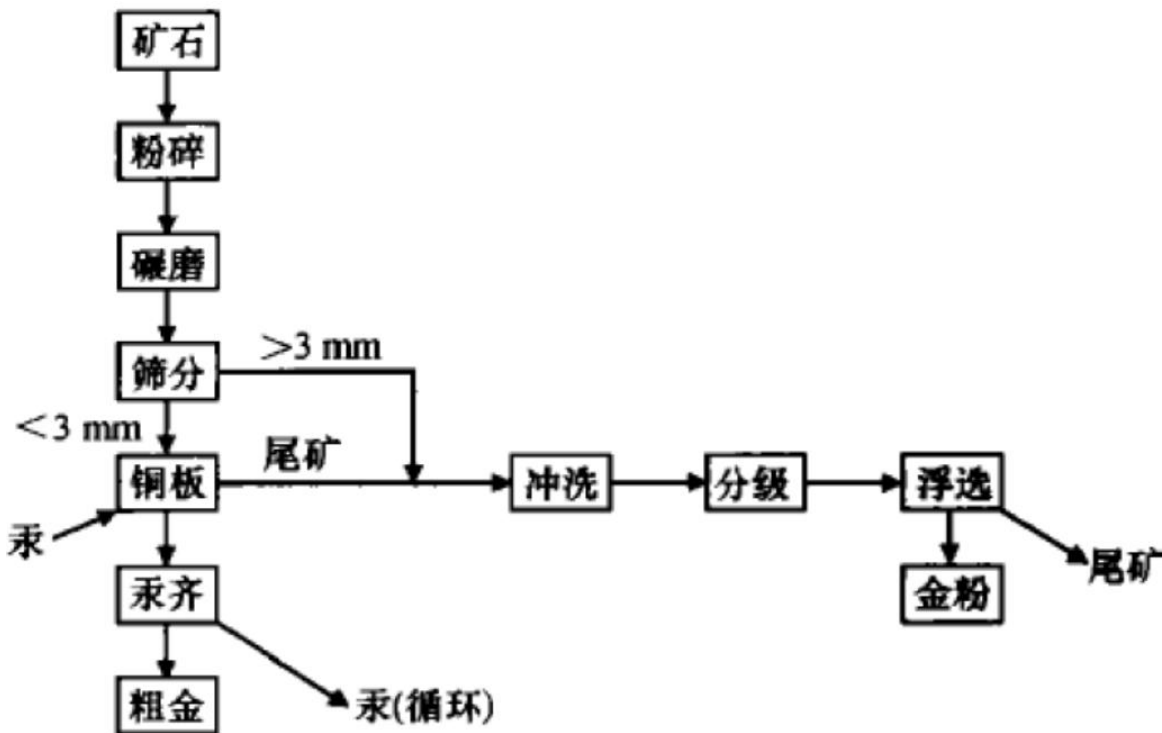


图 1 混汞法提金工艺流程示意图

□ 土法提金曾是西南一带普遍工艺，目前已淘汰。

□ 汞含量高达数百甚至上千 mg/kg。污染非常严重。

		平行样	Hg含量(mg/kg)	平均值(mg/kg)
废渣区域1	样品1	1#	326.8	452.35
		2#	456.5	
		3#	457.2	
	样品2	1#	421.4	110.18
		2#	124	
		3#	99.26	
	样品3	1#	1091	1075.92
		2#	1414	
		3#	1104	
废渣区域2	样品1	1#	263.8	152.95
		2#	164.1	
		3#	46.4	
	样品2	1#	412.6	337.40
		2#	280.9	
		3#	68.79	
	样品3	1#	414.8	347.50
		2#	252.2	
		3#	388.6	
	样品4	1#	219.8	619.31
		2#	525.0	



## 4.2 汞矿采选废渣

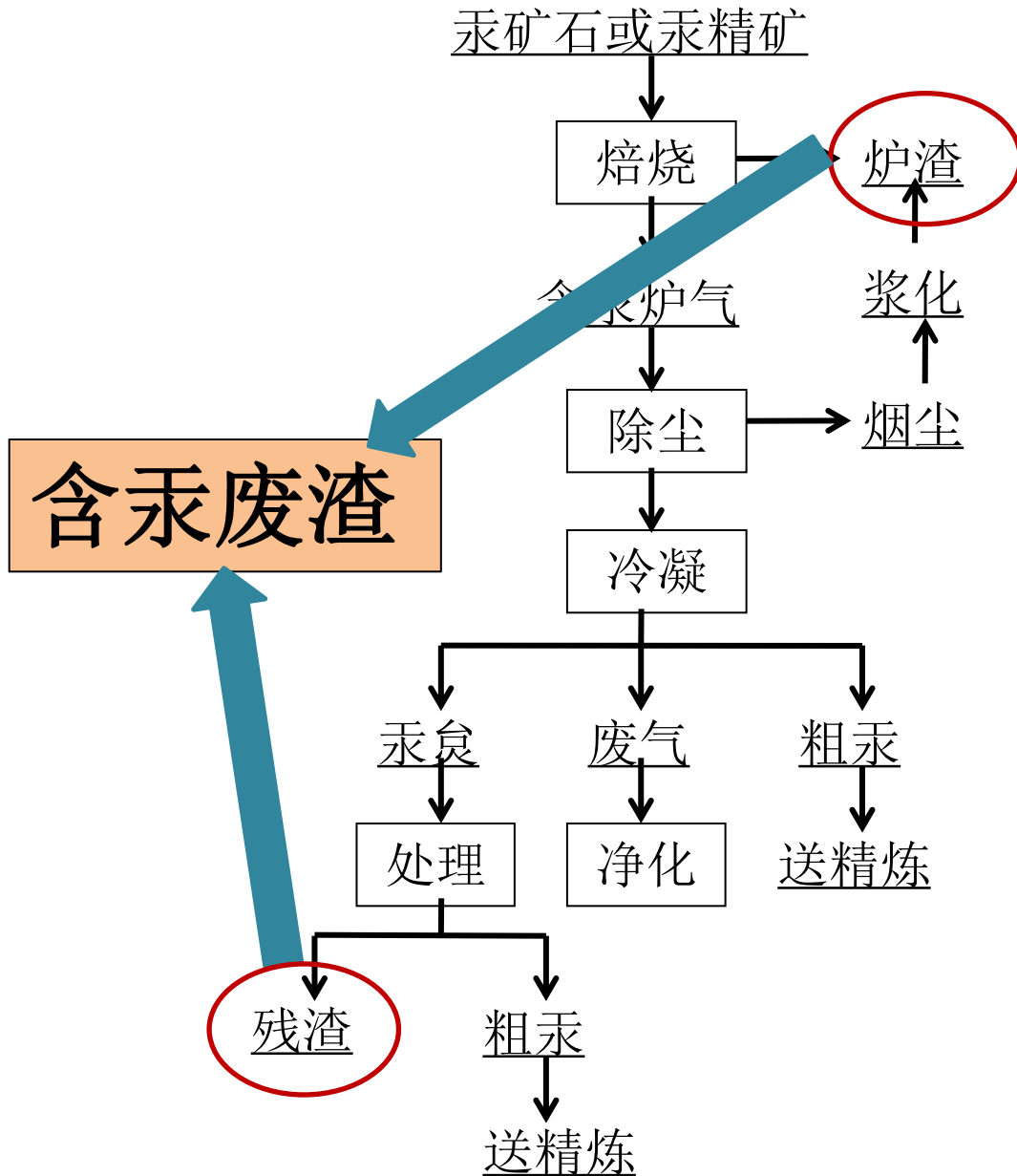


部分汞矿区土壤汞污染现状

研究地区	总汞 mg/kg
贵州万山汞矿	5.1-790
贵州务川汞矿	1.3-360
贵州滥木厂汞矿	8.4-950
贵州铜仁土法炼汞地区	0.18-47.5
贵州丹寨汞矿	0.67-20.9
陕西旬阳汞矿	1.3-750

资料来源: Horvat et al., 2003; Qiu et al., 2005, 2006a,b; 李平等, 2008; Li et al., 2008; 冯新斌等, 1996; 林齐维等, 1998; 刘鹏等, 2008; Zhang et al., 2009.

## 4.3 汞矿冶炼废渣



2009年全国汞产量约0.13万吨，汞精矿焙烧过程中产生大量的含汞炉渣。

2007年工业废水中排放的汞达1.21吨，含汞废水治理过程中产生的含汞底泥。

# 5 汞污染场地概况

**Table 1.2**  
**Number of Superfund Sites with Mercury as a Contaminant of Concern by Site Type**

Site Type	Number of Sites
Landfills	102
Chemicals and Allied Products	15
Groundwater Plume	14
Metals Fabrication and Finishing	12
Military	11
Batteries and Scrap Metal	9
Transportation Equipment	9
Primary Metals Processing	7
Ordnance Production	6
Mining	5
Electrical Equipment	5
Chemicals and Chemical Waste	5
Research and Development	5
Other	85 <sup>a</sup>

Source: Ref. 1.7 (data through 2000), 1.8, 1.9

填埋场、金属冶金、化学品制造等行业是主要汞污染土壤来源

[2]

常见废渣处理处置技术

# 1/常用治理技术

处理技术	优势	不足	应用进展	信息来源
固化/稳定化技术	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 工艺操作简单</li><li>2. 价格低廉</li><li>3. 固化剂易得</li></ol>	固化/稳定化体长期稳定性缺乏研究	蛭石、蒙脱石、高岭土、腐植酸作为污染土壤中汞的固定稳定化剂	Hou J, Lu R, Sun M, et al, 2012
热脱附技术	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 污染物处理范围宽</li><li>2. 设备可移动</li><li>3. 污染物彻底去除</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 脱附时间过长</li><li>2. 处理成本过高</li></ol>	目前欧美国家已将土壤热脱附技术工程化, 广泛应用于高污染的场地有机污染土壤的离位或原位修复	Randall P M, Chattopadhyay S. 2013.
药剂淋洗技术	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 处理费用低</li><li>2. 对土壤生态系统破坏较小</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 有二次污染风险</li><li>2. 适用修复种类少</li></ol>	较适用于可交换态和酸溶态的去除, 淋洗过程中两种形态的汞去除率在90%以上, 但对有机质结合态和残渣态汞的去除效果较差	Mulligan C N, Yong R N, Gibbs B F. 2009
植物修复技术	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 无二次污染</li><li>2. 污染物彻底去除</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 受待治理土壤地理条件限制</li><li>2. 治理周期长</li></ol>	对于汞含量在118 mg/kg 的污染土壤来说, 一般单季节植物羽扇豆、金盏菊、芥菜等在添加化学调控剂后对汞的吸附去除率在30%左右	Sorkhoh N A, Ali N, Al-Awadhi H, et al. 2010
电动修复技术	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 原位作业工程量小</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. 能耗高</li><li>2. 周期长</li></ol>	近年来, 中国也先后开展了铜、铬等重金属、菲和五氯酚等有机污染土壤的电动修复技术研究, 较适合污染严重、污染土方量少的地区	Rodríguez O, Padilla I, Tayibi H, et al. 2012

# 1.1 固化/稳定化技术

原理：利用稳定剂等将汞吸附，浇上沥青，然后添加固定剂，使混合物成为一种凝胶固化块。

S/S过程所用的试剂

- 水泥
- 多硫化钙
- 化学结合磷酸盐
- 磷酸
- 聚酯树脂
- 聚合物
- 聚硅氧烷化合物
- pH调节剂
- 二硫代氨基酸钠
- 偏硅酸钠
- 硫化钠
- 硫聚合物水泥

TCLP 淋滤汞浓度 (未处理)	TCLP 淋滤汞浓度 (稳定/固定化后)	稳定剂/固定剂
14.2mg/L	0.016mg/L (允许最大汞浓度为0.2mg/L)	巯基改性沸石/ 水泥
4.5mg/L	<0.2mg/L	活性炭/水泥

资料来源：Zhang and Bishop, 2002; Zhang et al., 2009.

## 1.2 药剂淋洗技术

**原理：**淋洗汞渣和污染土壤，使汞形成溶解性离子或络合物，然后收集淋洗液回收汞，并循环淋洗液。

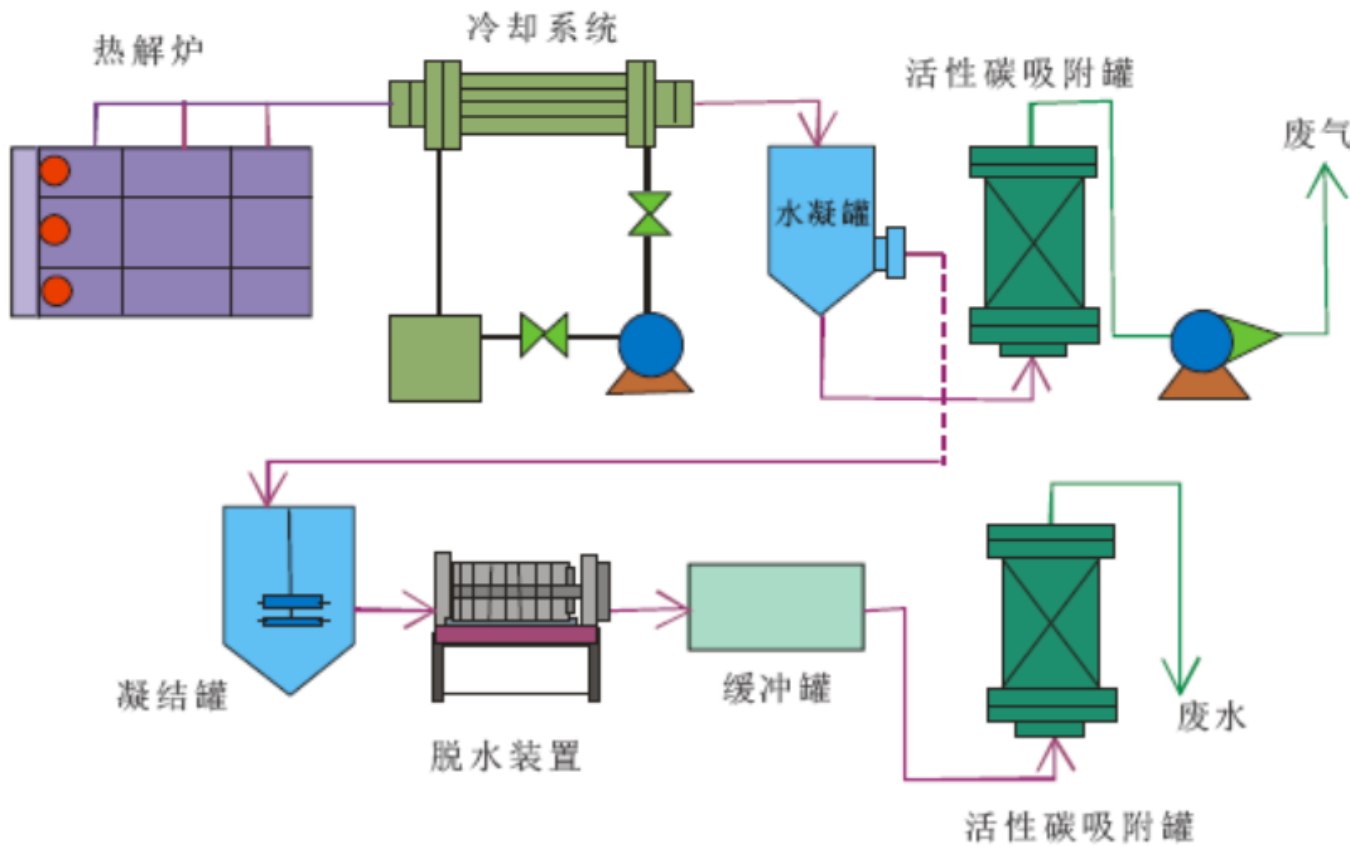
土壤淋洗试剂：

- 浸出药剂
- 表面活性剂
- 酸-盐酸
- 硫酸
- 螯合剂
- 氯化钠

提取剂	汞去除率 (%)
100mM碘化钾	30%
1000mM 硫代硫酸钠	30-40%
1M EDTA	30%
100 mM KI + 50 mM HCl (pH = 1.5)	77%

资料来源： Wasay et al., 1995; Subirés-Muñoz et al., 2011

# 1.3 热脱附技术



**原理：**对土壤加热，使汞从土壤内解吸，并对汞蒸气回收和处理。

热脱附系统类型：

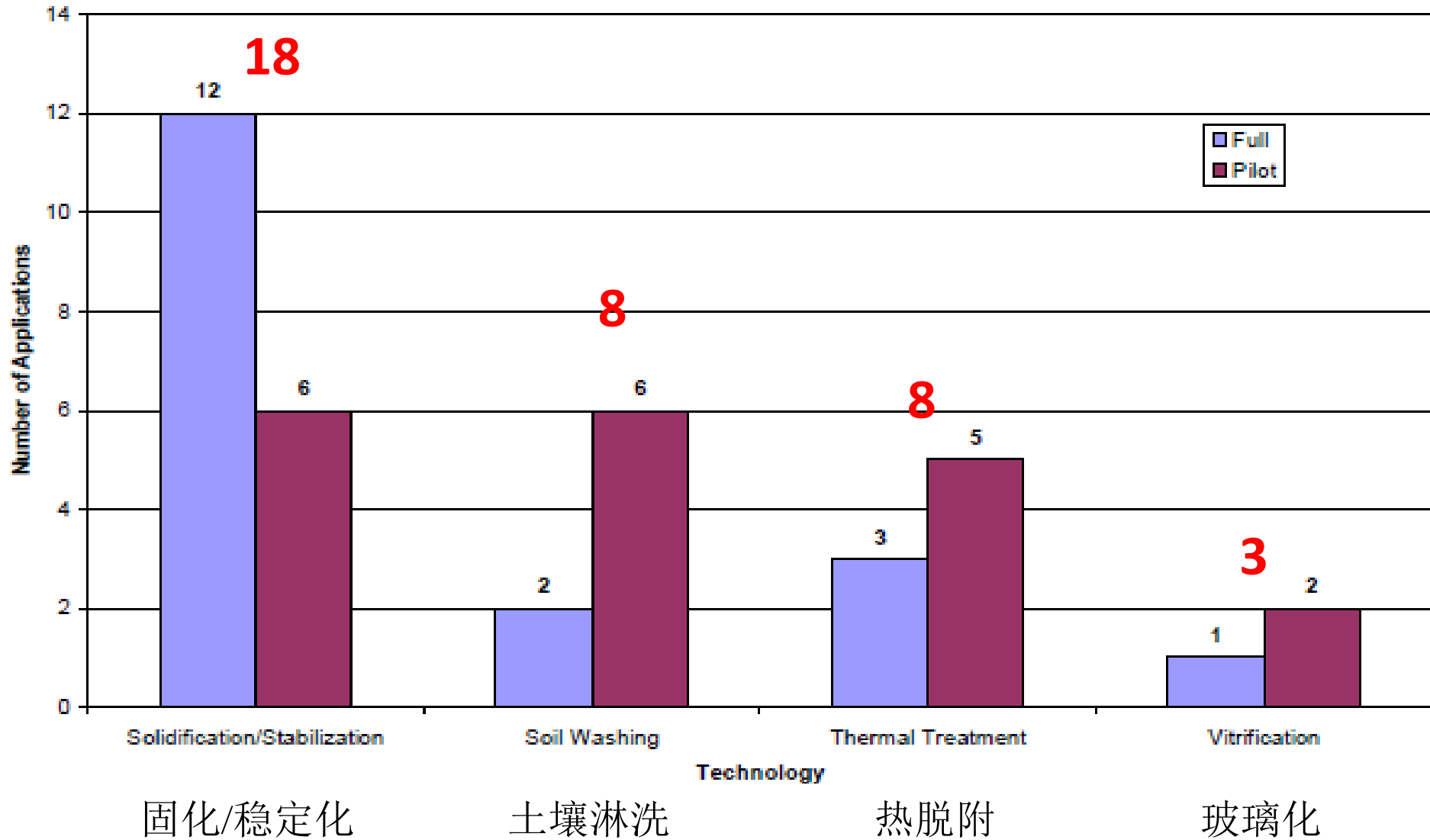
- 回转窑-燃烧
- 加热螺杆或钻-热油或蒸汽
- 加热-电加热或燃料加热
- 热脱附药剂

土壤汞浓度 (修复前)	土壤残留汞含量 (热脱附后)	温度
92.9mg/kg	0.99mg/kg	750 °C, 2 h
71.9mg/kg	0.18mg/kg	600 °C, 1 h

资料来源：Chang and Yen, 2006;  
Busto et al., 2011; Navarro et al., 2009.



## 2 技术应用概况

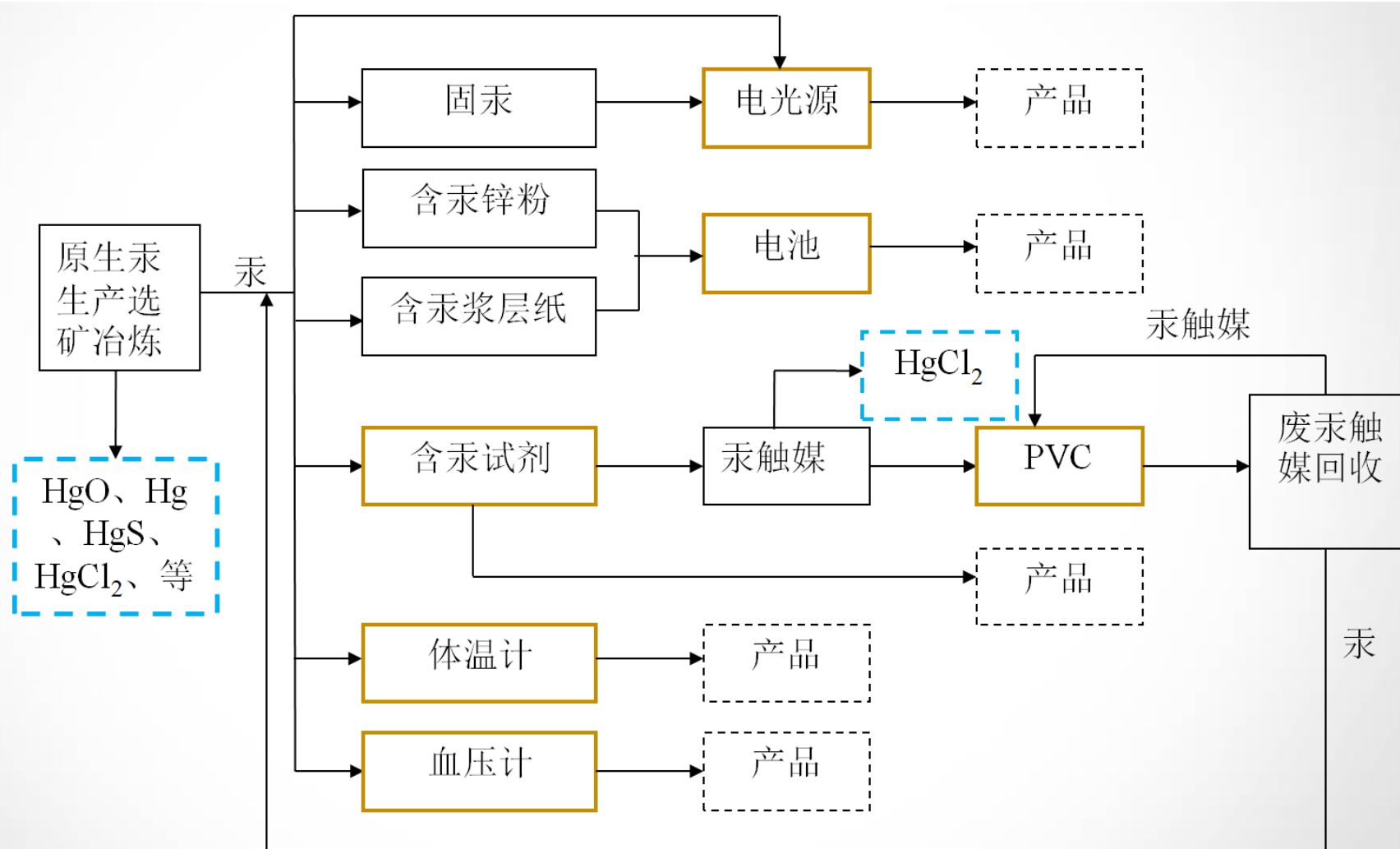


4种技术均有一定的比例

[3]

氯盐诱导汞热脱附依据

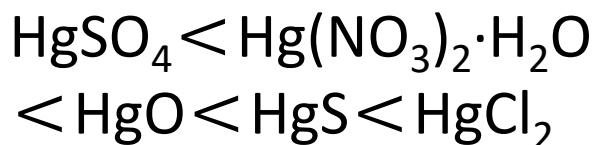
# 1 汞渣结构形态



汞矿渣中汞主要以HgO、HgS、HgSO<sub>4</sub>、HgCl<sub>2</sub>、Hg形态存在。

## 2/不同形态汞特性

自然状态汞挥发难易<sup>[1]</sup>:



Cl<sup>-</sup>对Hg而言是最易移动和最常见络合试剂，Cl<sup>-</sup>对Hg<sup>2+</sup>有很强亲和力<sup>[2]</sup>

Thermal dissociation temperatures corresponding to the pure mercury compounds.

Mercury compounds	High peak $T$ (°C)	Start $T$ -End $T$ decomposition peak (°C)
HgI <sub>2</sub>	100 ± 12	60-180
HgBr <sub>2</sub>	110 ± 9	60-220
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	119 ± 9	60-250
HgCl <sub>2</sub>	138 ± 4	90-350
HgS red	305 ± 12	210-340
HgF <sub>2</sub>	234 ± 42; 449 ± 12	120-350; 400-500
HgO red	308 ± 1; 471 ± 5	200-360; 370-530
HgO yellow	284 ± 7; 469 ± 6	190-380; 320-540
Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	295 ± 4; 514 ± 4	200-400; 410-600
HgSO <sub>4</sub>	583 ± 8	500-600
Hg(SCN) <sub>2</sub>	177 ± 4; 288 ± 4	100-220; 250-340
Hg(CN) <sub>2</sub>	267 ± 1	140-360
Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · H <sub>2</sub> O	215 ± 4; 280 ± 13; 460 ± 25	150-370; 375-520
Hg <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	264 ± 35; 427 ± 19	120-375; 376-500
HgCl <sub>2</sub> O <sub>8</sub> · H <sub>2</sub> O	273 ± 1; 475 ± 5; 590 ± 9	154-360; 380-510; 520-650

[1]. GILMOUR J T. Inorganic complexes of divalent mercury in natural water systems[J]. Environ. Lett., 1971, 2(3): 143 - 152.

[2]. ROGERS R D, MCFARLANE J C. Impact factors of mercury volatile from soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1979(8): 255 - 260

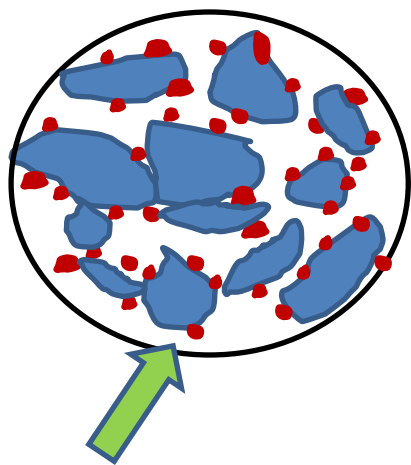
[3]. Rumayor Villamil M, Díaz Somoano M, López Antón M A, et al. Mercury compounds characterization by thermal desorption[J]. 2013.

含汞矿物	热解温度/°C
元素单质汞	<100
基质态汞	氧化为HgO
HgO	420-550
HgSO <sub>4</sub>	450-500
HgS	310-330
HgCl <sub>2</sub>	60-250

### 3 氯盐促进汞挥发

- HgO
- HgS
- HgSO<sub>4</sub>
- HgCl<sub>2</sub>
- 甲基汞等有机汞

汞污染土壤和废渣

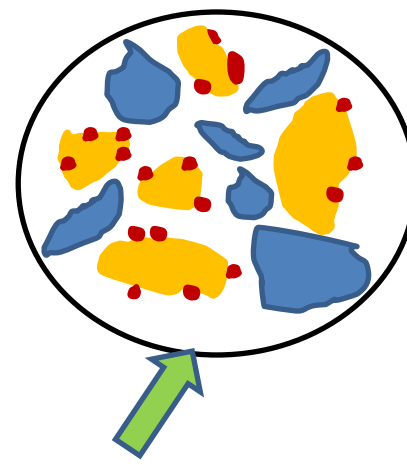


汞以各种形态、或络合吸附方式与废渣和土壤连接

氯盐添加剂



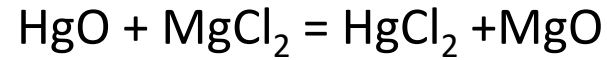
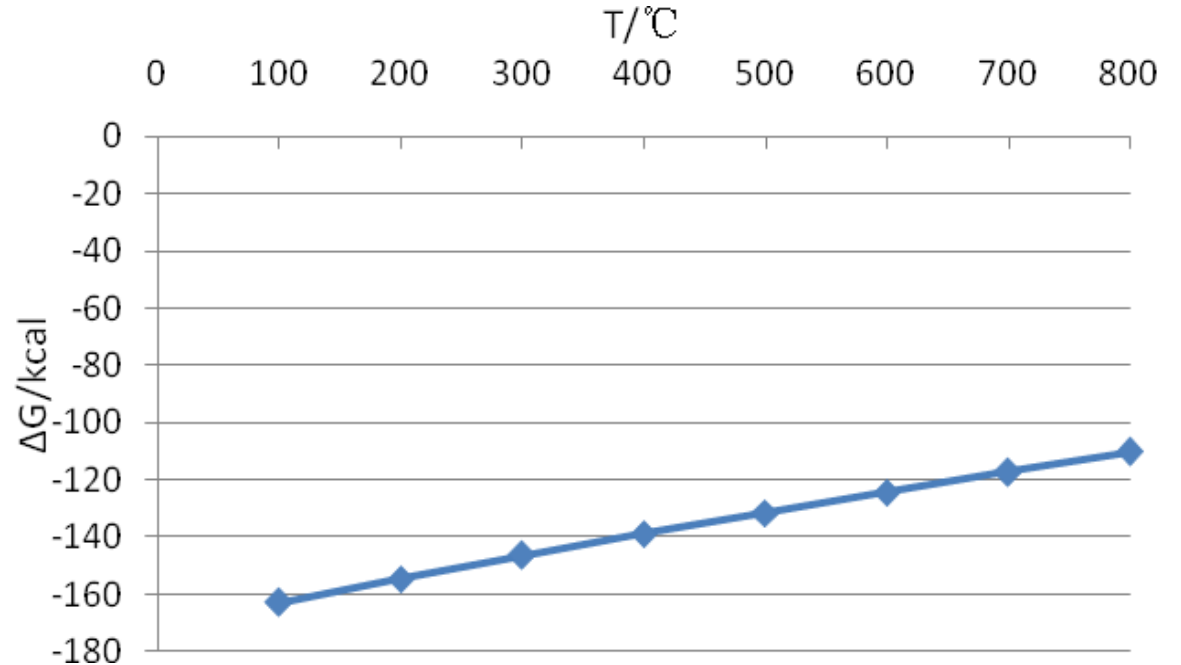
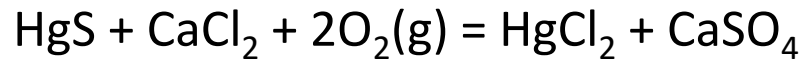
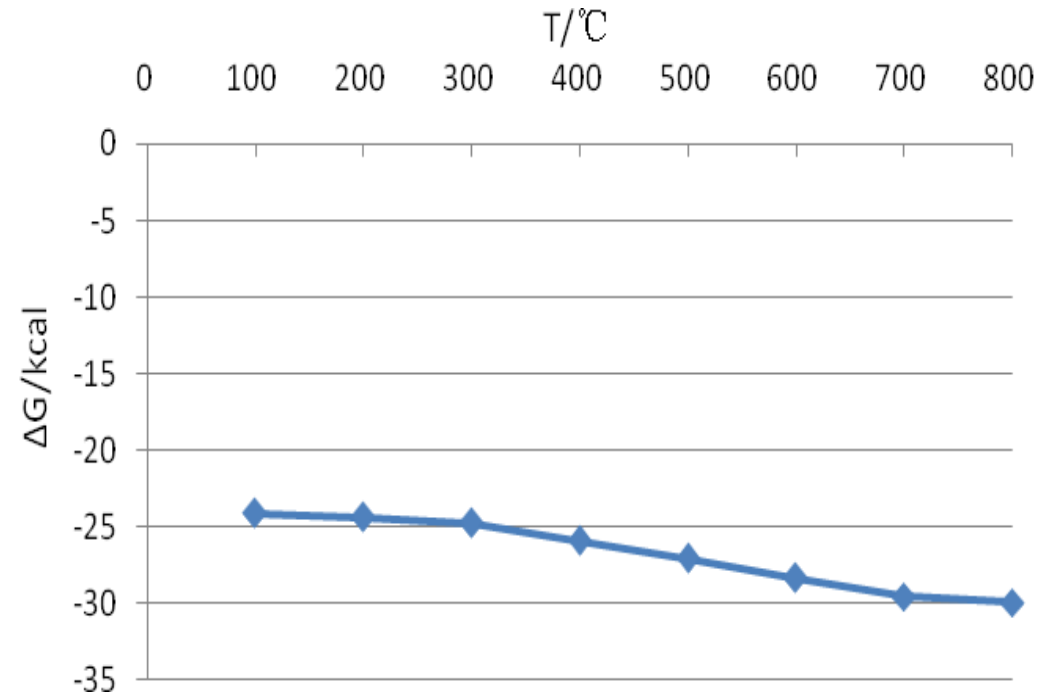
与汞络合，改变汞的结合形态



废渣/土壤中汞更易热脱附，热脱附温度更低

### 3 氯盐促进汞挥发

当废渣中有较多的氯离子时，可形成 $\text{HgCl}_2$ 和 $\text{HgCl}_3^-$ 等络合离子，从而使汞渣热脱附温度显著降低



[4]

氯盐诱导汞热脱附技术

# 1/ 氯盐促进汞渣热脱附研究

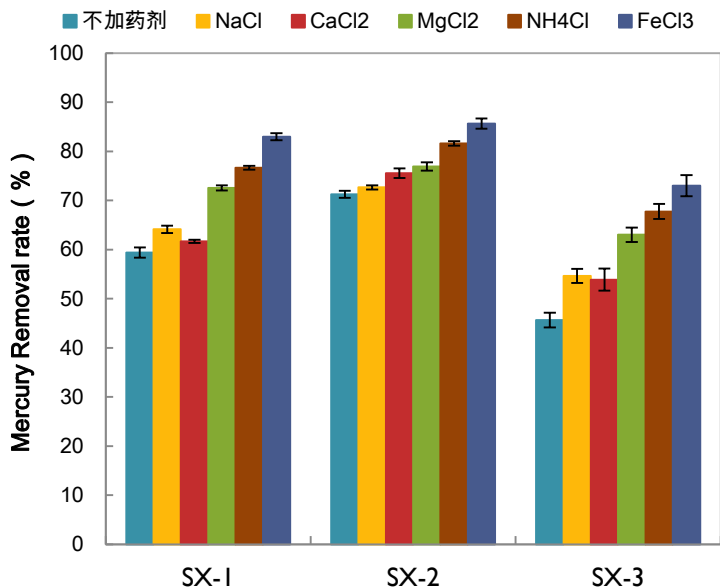
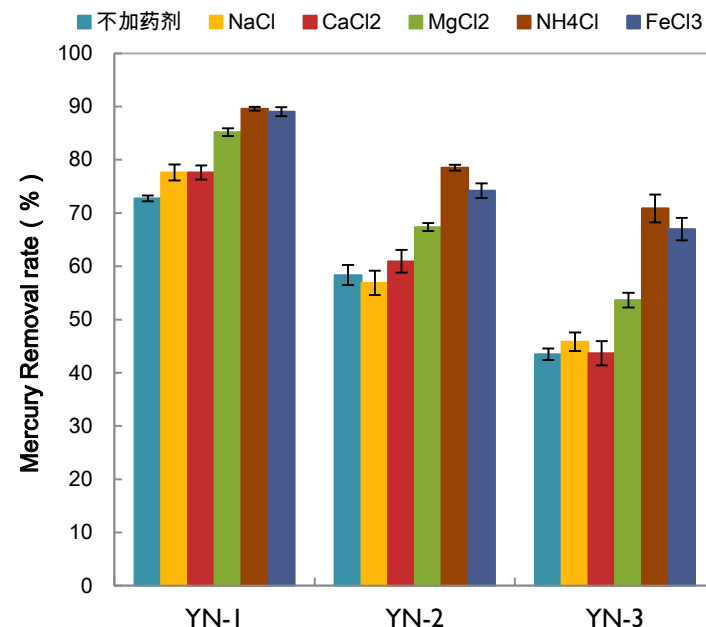
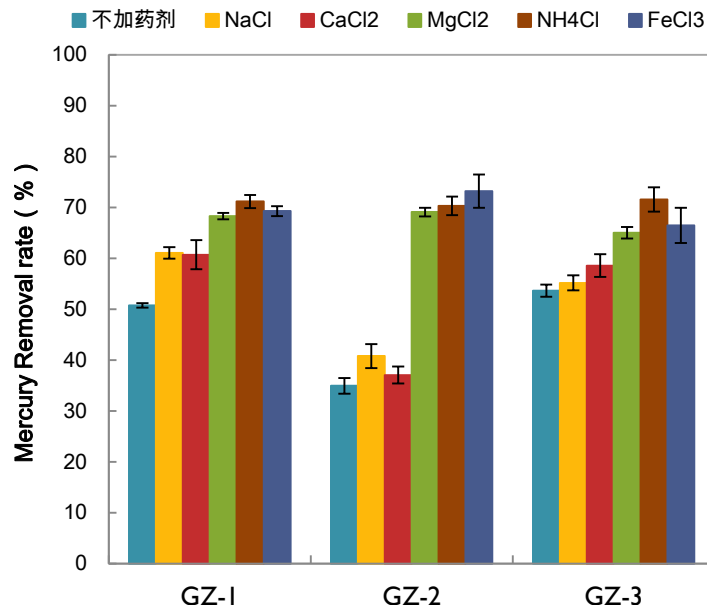
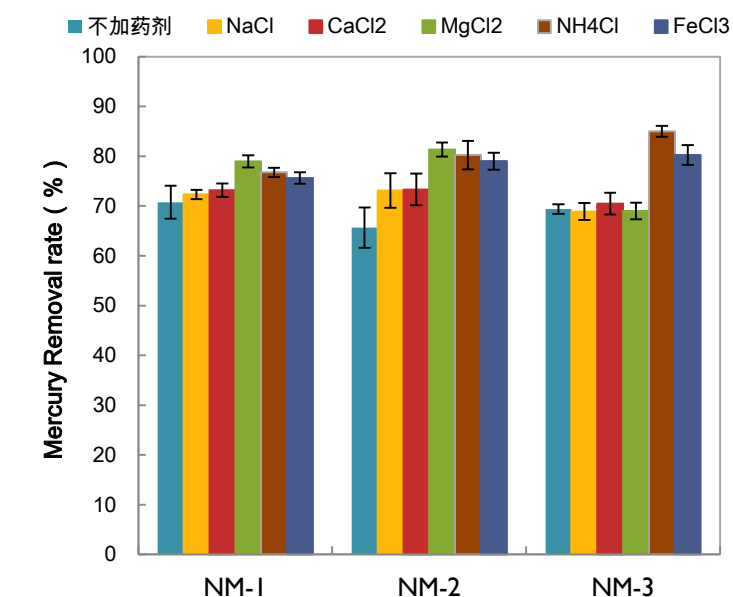
废渣来源与特性分析

编号	采样地点	汞排放来源	pH	含水率/%	Hg, mg/kg
NM-1	内蒙古乌海市	电石法PVC生产	7.2(0.2)	2.36(0.03)	<b>157.87 (0.79)</b>
NM-2	内蒙古达拉特旗		6.9(0.1)	0.99(0.04)	<b>22.51 (2.18)</b>
NM-3	内蒙古呼和浩特市		6.1(0.3)	3.49(0.02)	<b>60.14 (2.23)</b>
GZ-1	贵州铜仁市	废汞触媒	6.6(0.2)	3.66(0.05)	<b>180.27 (2.82)</b>
GZ-2			8.5(0.2)	2.34(0.03)	<b>61.70 (1.83)</b>
GZ-3			7.4(0.4)	1.45(0.04)	<b>78.42 (3.18)</b>
SX-1	陕西省安康市	原生汞生产	8.1(0.1)	5.58(0.03)	<b>5276.51 (5.72)</b>
SX-2			7.6(0.4)	4.32(0.06)	<b>1276.41 (4.37)</b>
SX-3			7.7(0.2)	7.03(0.05)	<b>475.44 (6.81)</b>
YN-1	云南昆明	氯碱厂含汞盐泥	8.8(0.3)	9.42(0.05)	<b>563.93 (3.39)</b>
YN-2			8.6(0.2)	11.13(0.03)	<b>248.62 (2.51)</b>
YN-3			7.9(0.3)	7.78(0.04)	<b>310.27 (7.82)</b>



# 1 氯盐促进汞渣热脱附研究

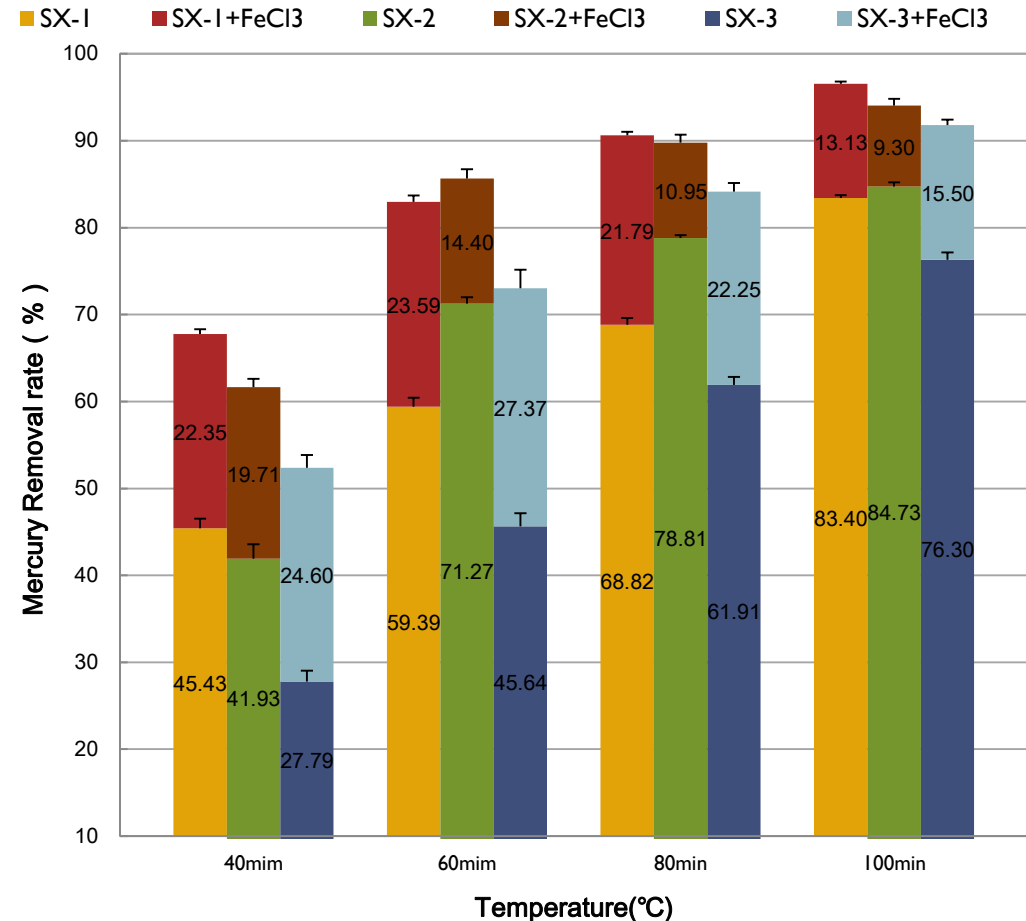
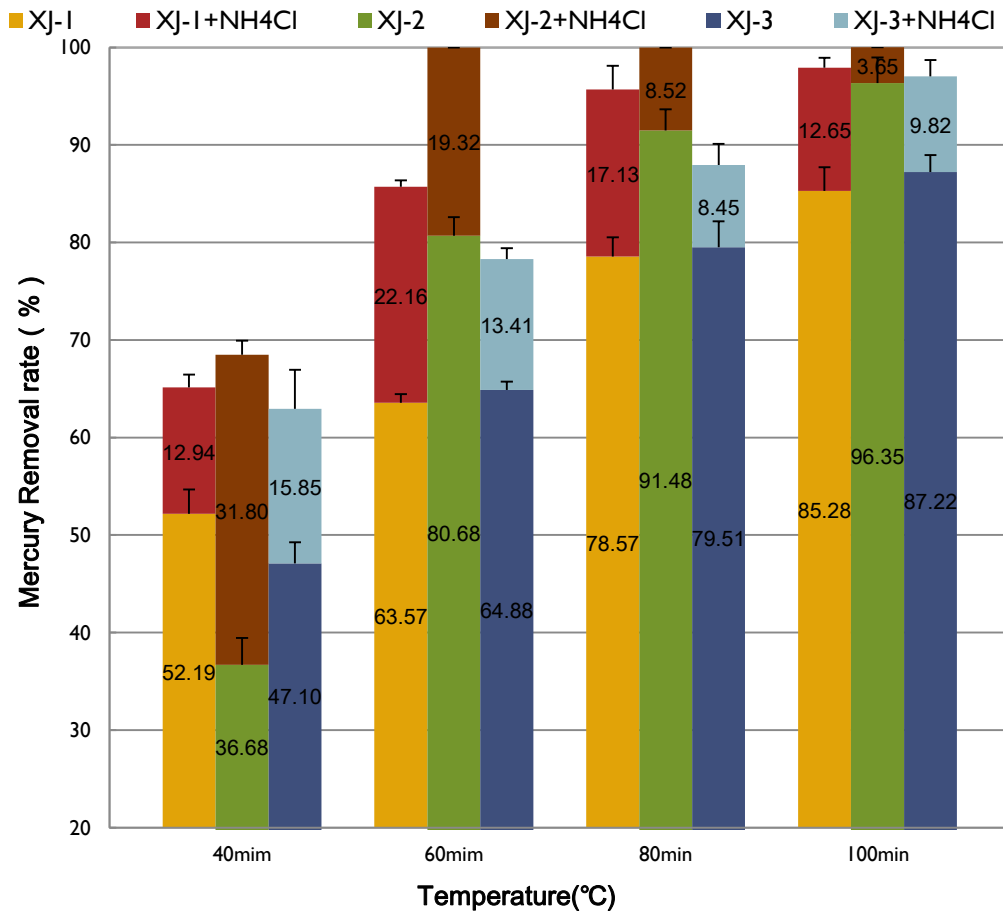
氯盐种类的影响, 200°C, 1h



- 氯盐对含汞废渣汞热脱附有促进作用
- 不同来源汞渣适用的氯盐种类不同
- 氯盐氯化铁和氯化铵的效果更好

# 1 氯盐促进汞渣热脱附研究

热脱附时间影响, 200°C、FeCl<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)Cl

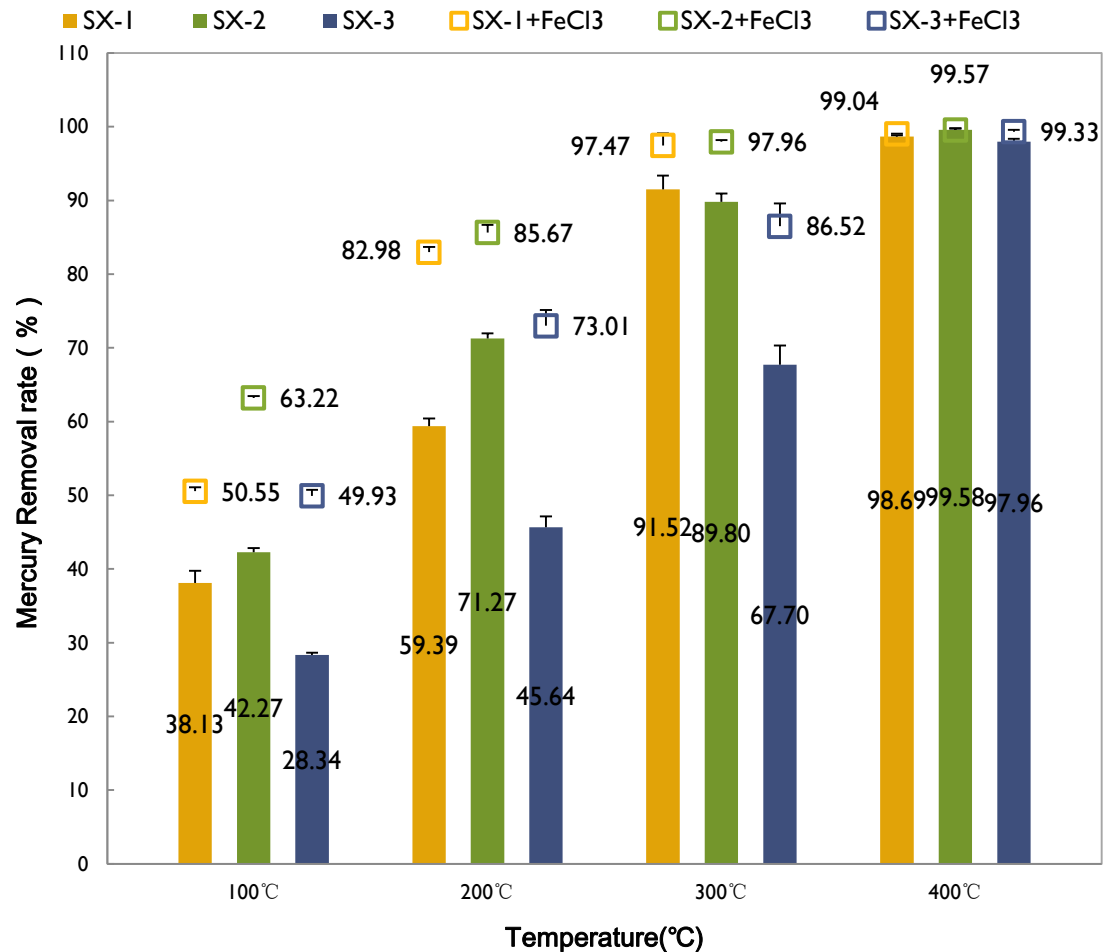
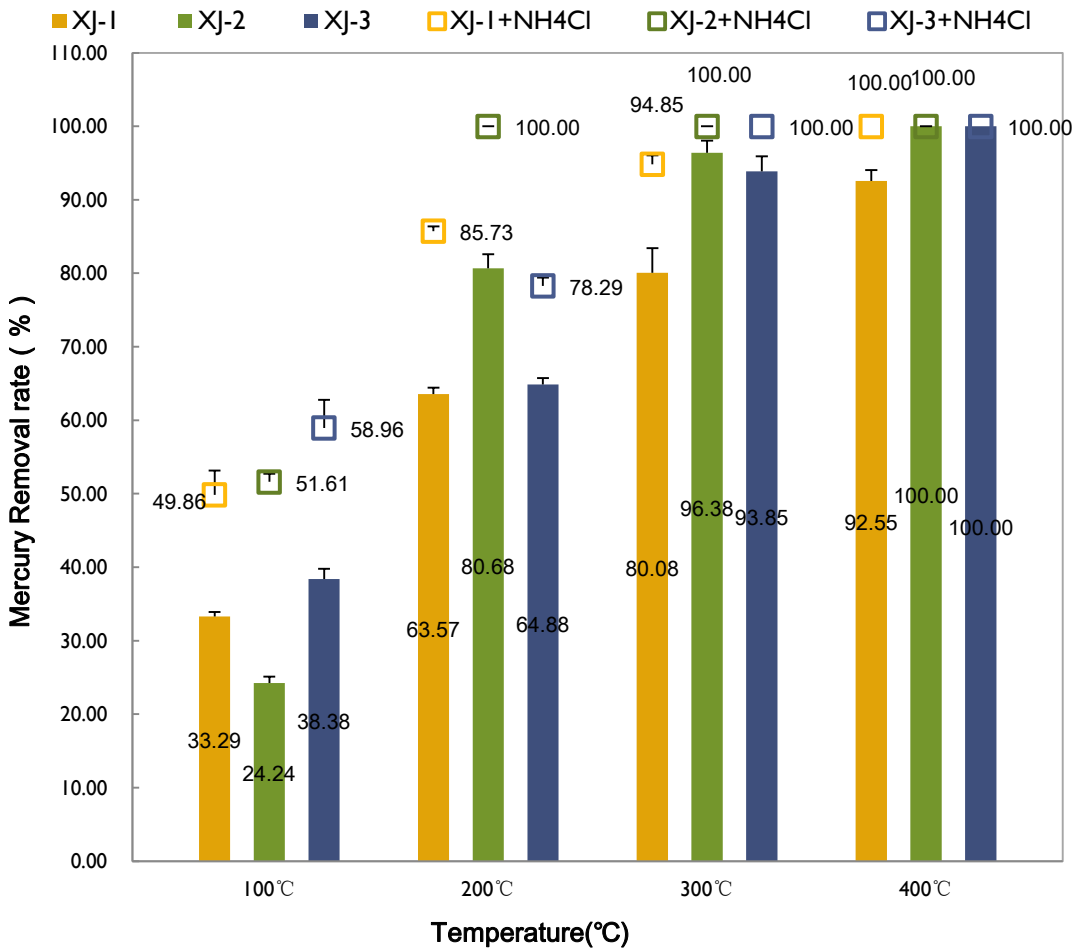


1. 随着热脱附时间的增加, 普通热脱附与氯盐诱导热脱附总汞去除率均提高。

2. 80min后两种处理方式总汞去除率变化趋于平缓。

# 1/ 氯盐促进汞渣热脱附研究

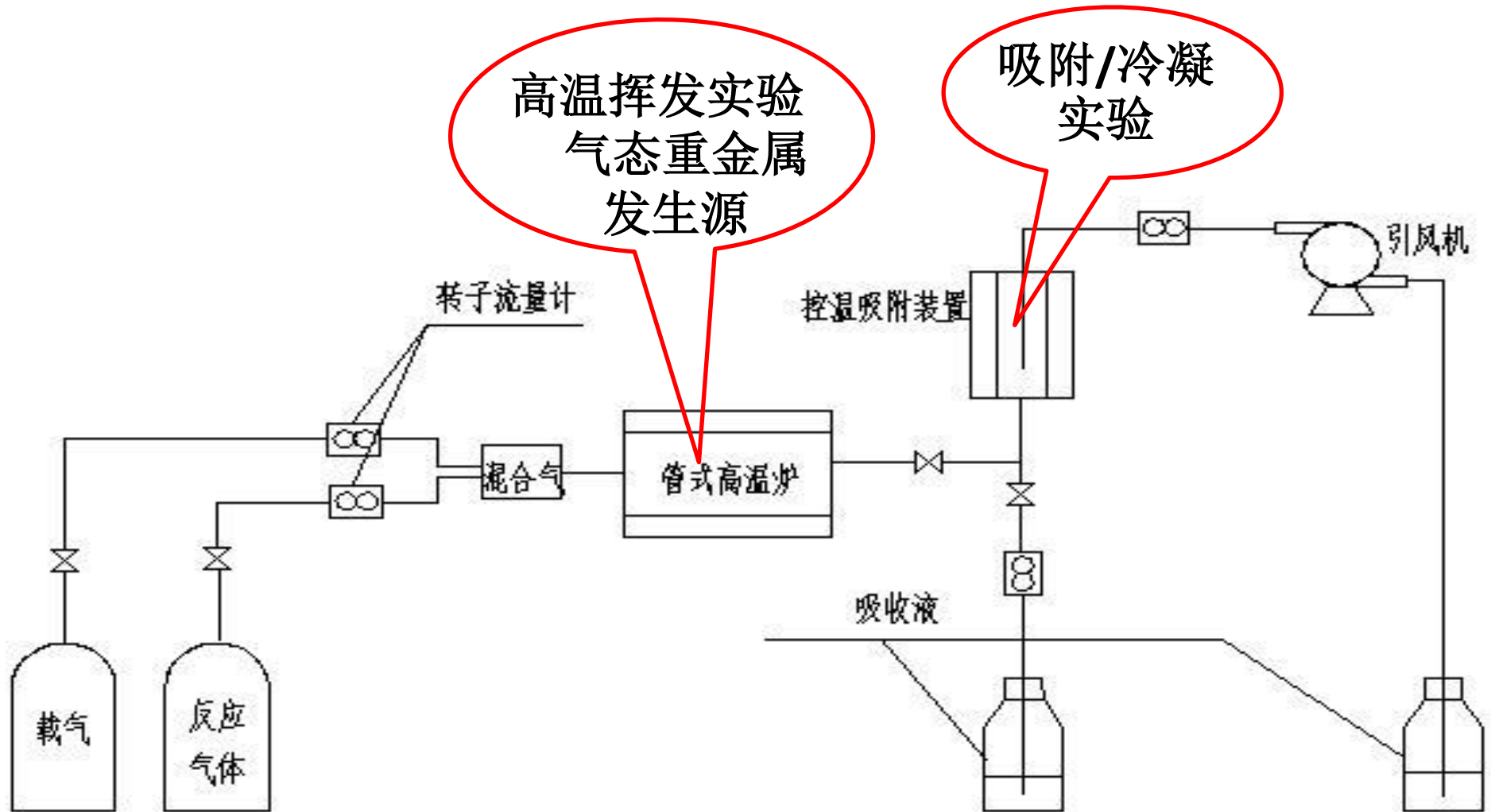
热脱附温度影响，1h、FeCl<sub>3</sub>和(NH<sub>4</sub>)Cl



1. 随热脱附温度升高，普通热脱附与氯盐诱导热脱附总汞去除率均提高。
2. 随温度升高氯盐诱导与普通热脱附汞去除率的差距逐渐减少，400℃时两种处理方式总汞去除率基本趋于一致。

# 2 氯盐促进汞渣热脱附小试

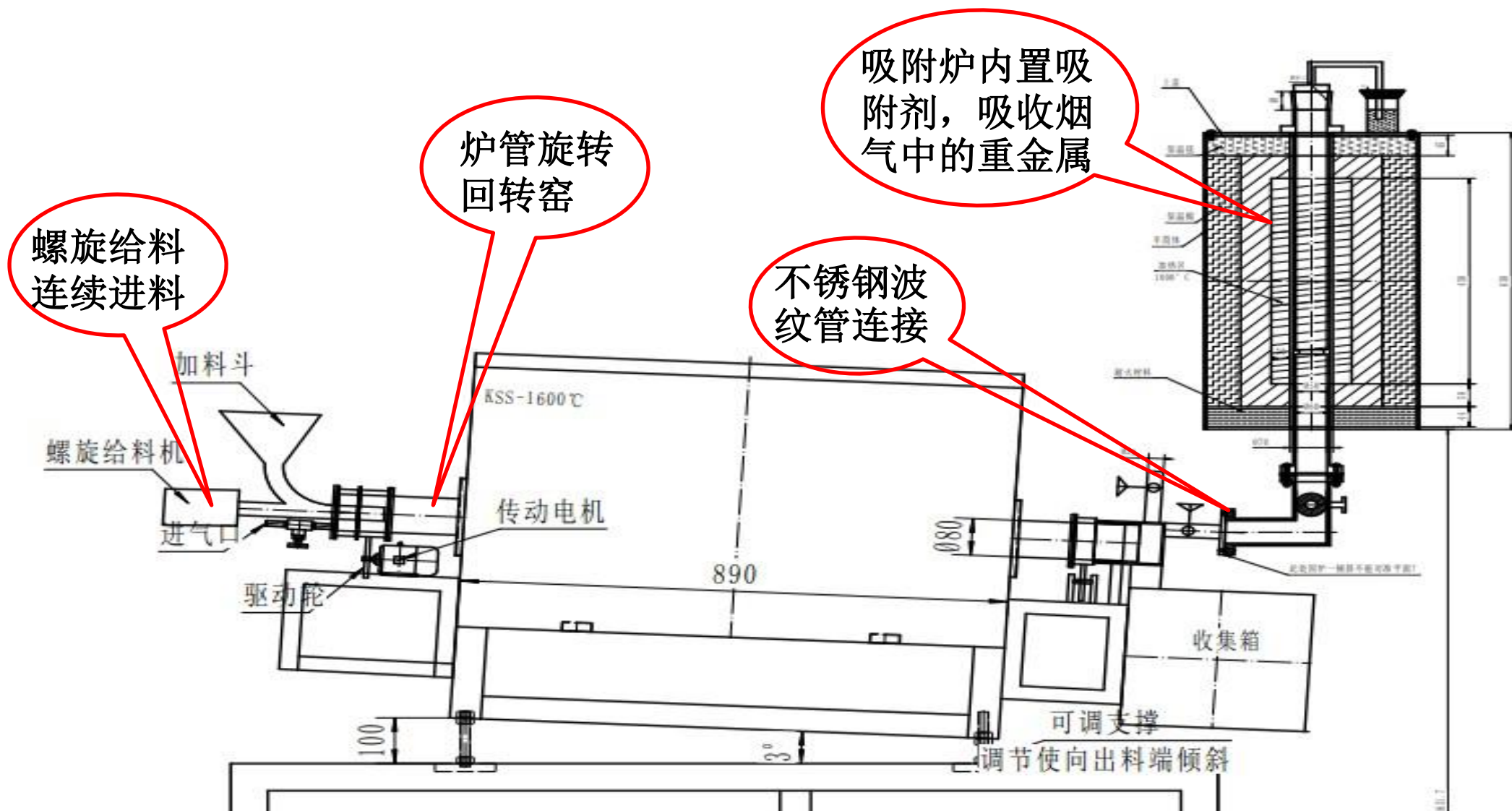
实验小试模拟流程



工艺参数：氯盐(NH<sub>4</sub>)Cl或FeCl<sub>3</sub>、热脱附温度300 °C、停留时间1小时

# 2 氯盐促进汞渣热脱附小试

实验小试模拟装置

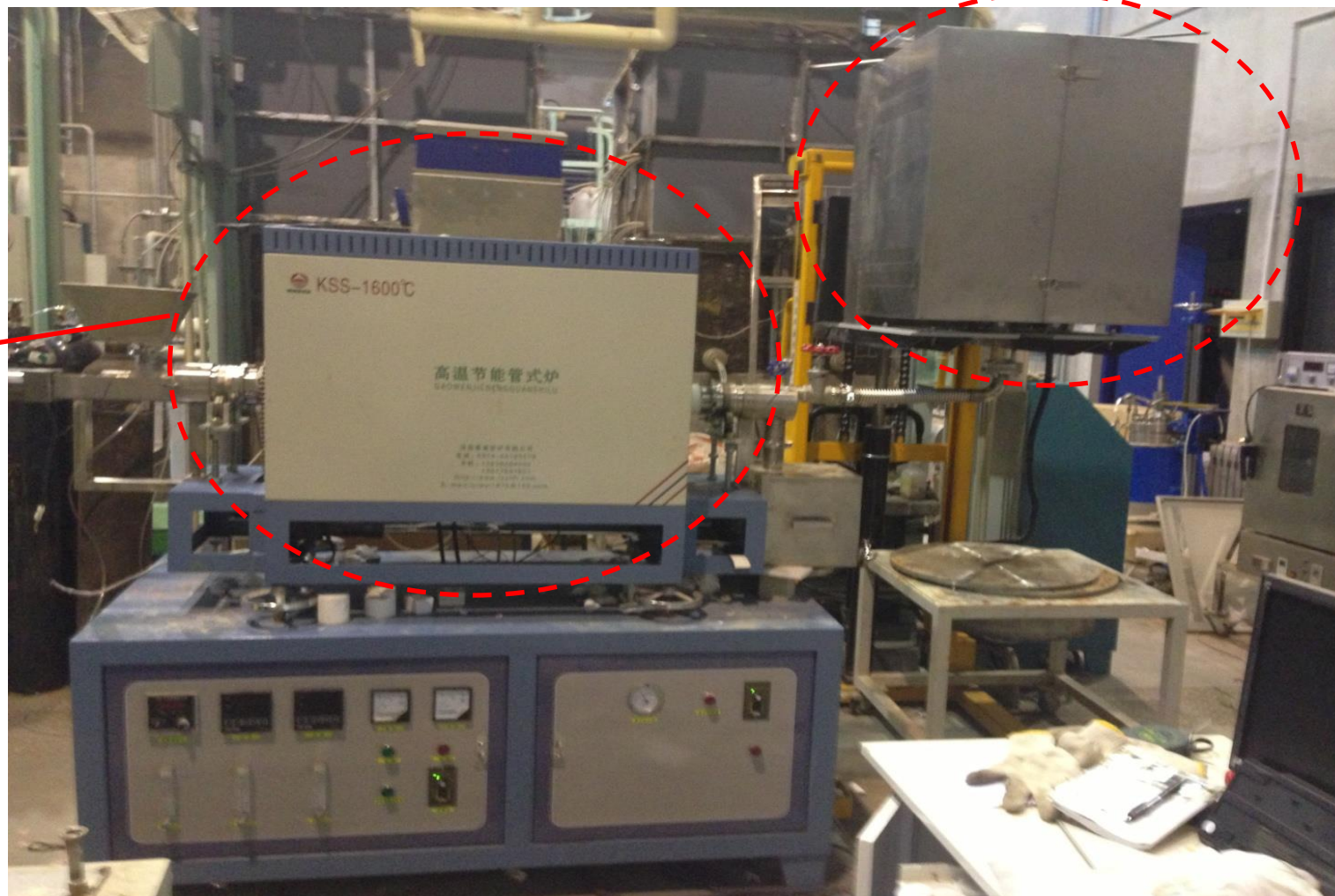


为了产生连续稳定的含重金属烟气，采取回转窑连续给料装置

## 2/氯盐促进汞渣热脱附小试

实验小试模拟实物

气态重金属  
发生炉



重金属吸附炉

## 2 氯盐促进汞渣热脱附小试

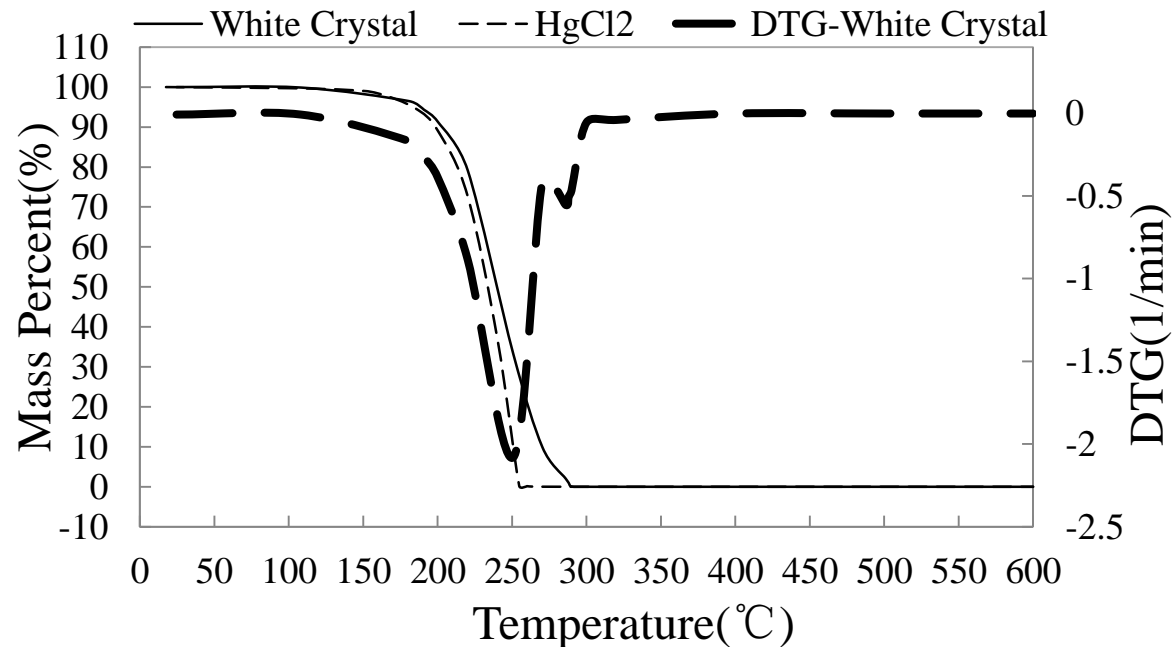
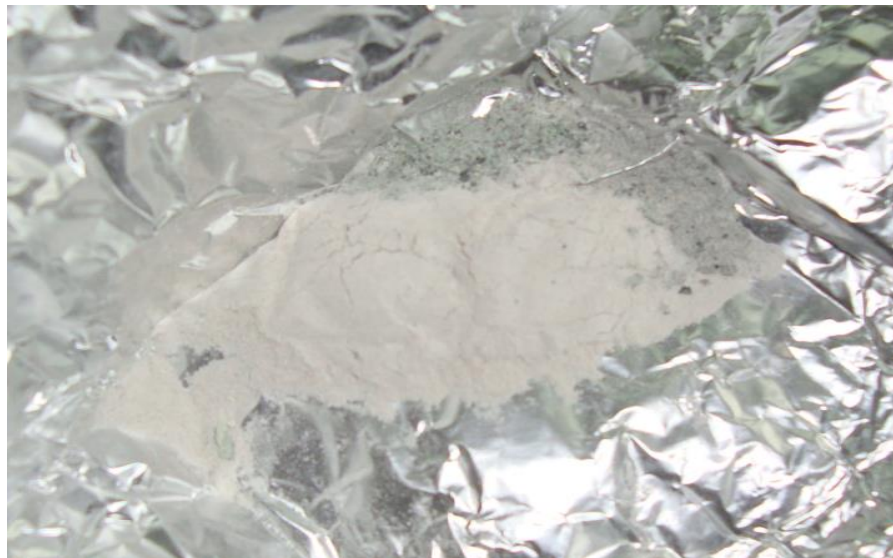
处理效果评估

样品 编号	原始汞含量 (mg/kg)	未添加氯盐汞热脱附效果		添加氯盐热脱附效果	
		含量 (mg/kg)	去除率 (%)	含量 (mg/kg)	去除率 (%)
NM-1	157.87	46.19	70.74	36.69	76.76
NM-2	22.51	7.73	65.67	4.45	80.23
NM-3	60.14	18.41	69.38	9.01	85.02
GZ-1	180.27	88.78	50.75	51.99	71.16
GZ-2	61.70	40.13	34.96	18.31	70.32
GZ-3	78.42	36.36	53.63	22.31	71.55
SX-1	5276.51	2142.79	59.39	898.06	82.98
SX-2	1276.41	366.71	71.27	182.91	85.67
SX-3	475.44	258.45	45.64	128.32	73.01
YN-1	563.93	153.67	72.75	58.82	89.57
YN-2	248.62	103.55	58.35	53.43	78.51
YN-3	310.27	175.43	43.46	90.41	70.86

药剂可以显著降低汞热脱附到既定浓度的处理温度

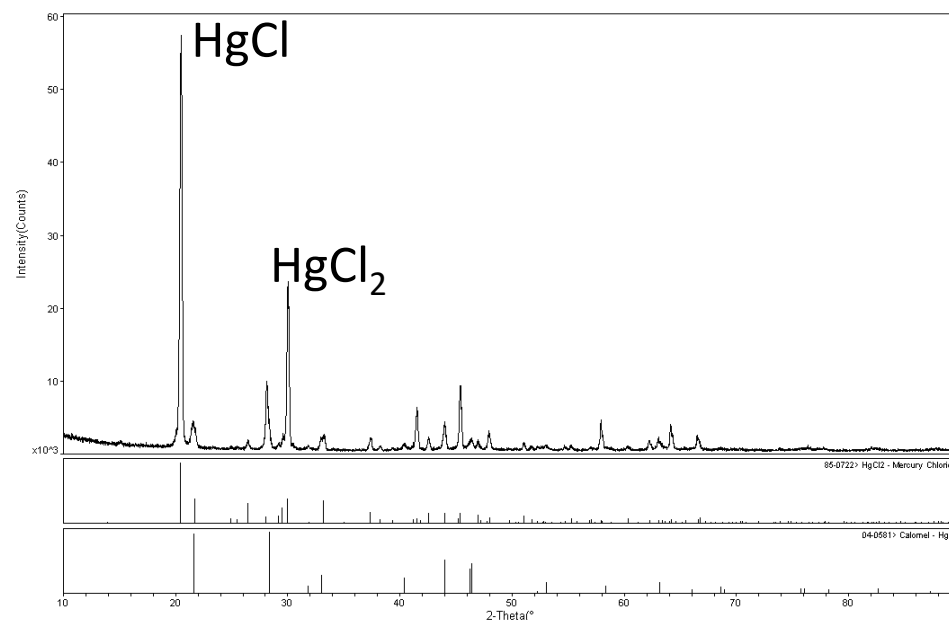
# 2/氯盐促进汞渣热脱附小试

白色晶体分析



□在吸附装置处收集到白色晶体。

□XRD和TGA分析结果均表明，白色晶体是氯化汞。





[5]

总结与分析

## 总结

1

汞的挥发温度由高到低是： $\text{HgSO}_4 < \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} < \text{HgO} < \text{HgS} < \text{HgCl}_2$

2

不同废渣适用不同的氯盐， $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{FeCl}_3$ 对促进含汞废渣汞热脱附有很好的促进作用

3

最佳工艺参数是：氯盐 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 或 $\text{FeCl}_3$ 、热脱附温度 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、停留时间1小时

4

热脱附过程得到白色晶体，TGA和XRD分析结果均表明白色晶体是氯化汞

**谢谢！**

**恳请各位批评指导！**

**2015.12.9**