

doi:10.3969/j.issn.1007-7545.2024.11.006

有色冶金汞污染控制及资源回收技术进展

柴立元^{1,2,3}, 刘恢^{1,2,3}, 郭俊^{1,2,3}, 沈锋华^{1,2,3}, 向开松^{1,2,3}, 陈昊^{1,2,3}

- (1. 中南大学 冶金与环境学院, 长沙 410083;
2. 有色金属强化冶金新技术全国重点实验室, 长沙 410083;
3. 国家重金属污染防治工程技术研究中心, 长沙 410083)

摘要:汞是国际公约重点管控的重金属,其原生矿产开采即将全面禁止,但汞及其化合物在化工、军工等领域中发挥着重要作用。有色冶金行业是我国主要的汞排放源之一,面临巨大的汞污染减排压力,将汞污染物转化为汞资源,不仅能够最大限度地减少汞污染物的危害,而且能够有效保障国家汞资源安全及相关产业可持续发展。本文结合团队在有色冶金“高温、高硫”烟气中高浓度汞污染物控制与资源回收方面的最新研究成果,全面梳理总结了国内外有色冶金行业汞污染排放控制和资源回收技术现状及研究进展,旨在为有色冶金行业绿色发展和汞资源经济性循环利用提供参考和指导。

关键词:有色金属冶金;汞污染控制;含汞废物;资源回收

中图分类号:TF819.1;X758

文献标志码:A

文章编号:1007-7545(2024)11-0051-11

Recent Progress of Mercury Pollution Control and Resource Recovery Technology in Non-Ferrous Metallurgy

CHAI Liyuan^{1,2,3}, LIU Hui^{1,2,3}, WU Jun^{1,2,3}, SHEN Fenghua^{1,2,3},
XIANG Kaisong^{1,2,3}, CHEN Hao^{1,2,3}

(1. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China;

2. State Key Laboratory of Advanced Metallurgy for Non-ferrous Metals, Changsha 410083, China;

3. Chinese National Engineering Research Center for Control & Treatment of Heavy Metal Pollution, Changsha 410083, China)

Abstract: Mercury is a heavy metal mainly controlled by international conventions, the mining of its primary minerals has been banned. However, mercury and its compounds play an important role in chemical industry, military industry and other fields. The non-ferrous metallurgical industry is one of the main sources of mercury emissions in China, which faces huge pressure to reduce mercury pollution emissions. Converting mercury pollutants into mercury resources can not only minimize the harm of mercury pollutants, but also maximize the use of associated mercury pollutants to ensure the security of national mercury resources and the sustainable development of mercury-related industry. In this paper, combined with our team's latest research results in the control and resource recovery of high-concentration mercury pollutants in the "high-temperature, high-sulfur" flue gas of non-ferrous metallurgy, the current status and research progress of mercury pollution emission control and resource recovery technologies in the non-ferrous metallurgical industry at home and abroad were comprehensively summarized, aiming to

收稿日期:2024-10-09

基金项目:国家自然科学基金委创新研究群体项目(52121004);国家自然科学基金资助项目(52234011)

作者简介:柴立元(1966-),男,中国工程院院士;通信作者:刘恢(1979-),男,教授

provide reference and guidance for the green development of the non-ferrous metallurgical industry and the economic recycling of mercury resources.

Key words: non-ferrous metallurgy; mercury pollution control; mercury-containing waste; resources recycling

汞是一种易挥发的剧毒重金属,可随大气环流远距离迁移,造成全球性污染。人为汞排放对人类健康和生态安全构成重大威胁^[1-2]。2013年以来,在联合国环境署的推动下,包括中国在内的128个国家和地区签署了《关于汞的水俣公约》,实施了禁止原生汞矿开采,严格控制汞的排放等举措,强化汞的管控。与此同时,汞具有独特的物理化学特性,在化工、军工等行业有着不可替代的作用。因此,在国际公约履约的前提下保障汞资源的有效供给是国家资源安全的重要工作。

有色冶金是涉汞重点行业之一,汞作为典型的亲硫元素大量伴生于金属硫化矿物中。从有色冶金行业深度净化汞污染物实现伴生汞资源回收,不仅可以满足国际公约的要求,同时也可以保障重点行业对原料汞的需求,实现环境与资源的协调发展。但由于汞的易挥发性和化学惰性,导致汞在有色冶金全流程分散,造成资源流失和严重的环境污染。

本文结合团队在有色冶金“高温、高硫”烟气中高浓度汞污染控制与资源回收方面的最新研究成果,系统总结了国内外有色冶金行业汞污染排放控

制和资源回收现状,提出了面向未来的汞资源化治理技术发展方向,以期有色冶金行业绿色高质量发展及国家资源安全贡献力量。

1 汞的赋存情况及迁移转化行为

有色冶金是我国汞排放的主要来源之一,从1949年至2010年的60多年里累计向大气排放的汞总量约为323 t,其中铅、锌、铜冶金过程的汞排放量位居前列,分别占排放总量的44.7%、32.6%和22.7%(图1(a))。随着国际汞公约正式实施,我国政府及时制定并实施了《重金属污染综合防治“十二五”规划》和《大气污染防治法》,设定了最严苛的有色冶金行业汞排放标准。

汞在矿物中的赋存情况及其在冶金过程的迁移转化规律是研发捕集与回收技术的基础。清华大学吴清茹^[3]开展了有色金属精矿的系统调研及迁移转化规律研究,发现国产铅、锌、铜精矿中的汞几何均值分别为10.29、9.74和2.87 $\mu\text{g/g}$,进口精矿中汞浓度较低,分别为2.85、13.35和0.73 $\mu\text{g/g}$,据此估算我国每年进入有色冶金行业的汞超过1 000 t(图1(b))。

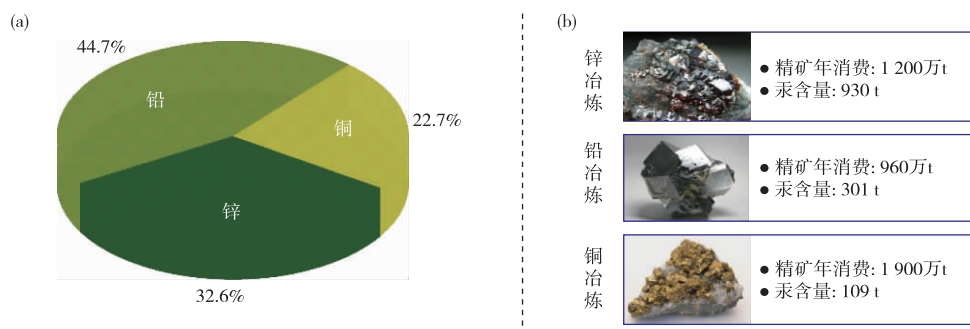


图1 1949—2010年铜铅锌冶金大气汞排放总量占比(a)及铜铅锌冶金精矿用量和伴生汞含量(b)

Fig. 1 Proportion of total mercury emissions from copper, lead and zinc smelting from 1949 to 2010 (a) and consumption of copper, lead and zinc smelting concentrates and associated mercury content (b)

围绕冶金过程中汞的迁移转化规律,近年来形成了共识性认知。1)汞在有色冶金全流程分散。由于汞矿物分解温度远低于矿物火法冶金温度,超过95%的伴生汞会分解挥发进入烟气,随着气相分散至烟气净化塔、电除雾器、脱汞塔和制酸系统^[4]。吴清茹等^[5]建立了基于原料—过程的概率排放模型,分析了中国特色有色冶金行业的汞排放特征,发现有色

冶金行业汞全流程分散,并主要集中于烟气和洗涤污酸中。2)汞形态及转化复杂多变。如图2所示,烟气中单质态汞(Hg^0)、分子态汞(Hg^{2+})及颗粒态汞(Hg^p)分别占45%~70%、26%~50%和0~5%。其中, Hg^0 可通过均相/非均相氧化形成 Hg^{2+} 和 Hg^p ; Hg^0 和 Hg^{2+} 还可被颗粒物吸附形成颗粒态。烟气中 Hg^{2+} 经湿法洗涤可形成水溶性离子态

汞、沉淀态汞、悬浮颗粒态汞和胶体汞等。在湿法洗涤环节,烟气中高浓度 SO_2 溶解形成的亚硫酸根和亚硫酸氢根极易将洗涤液中的 Hg^{2+} 还原转化为易挥发的 Hg^0 ,使占比超 30% 的 Hg^{2+} 再次释放到大

气环境中。此外,LIU 等^[6-7]发现汞在高酸废水中的转化受到硒、砷等多种离子的显著影响。再释放和未被捕集的 Hg^0 在制酸环节发生氧化进入到硫酸产品。

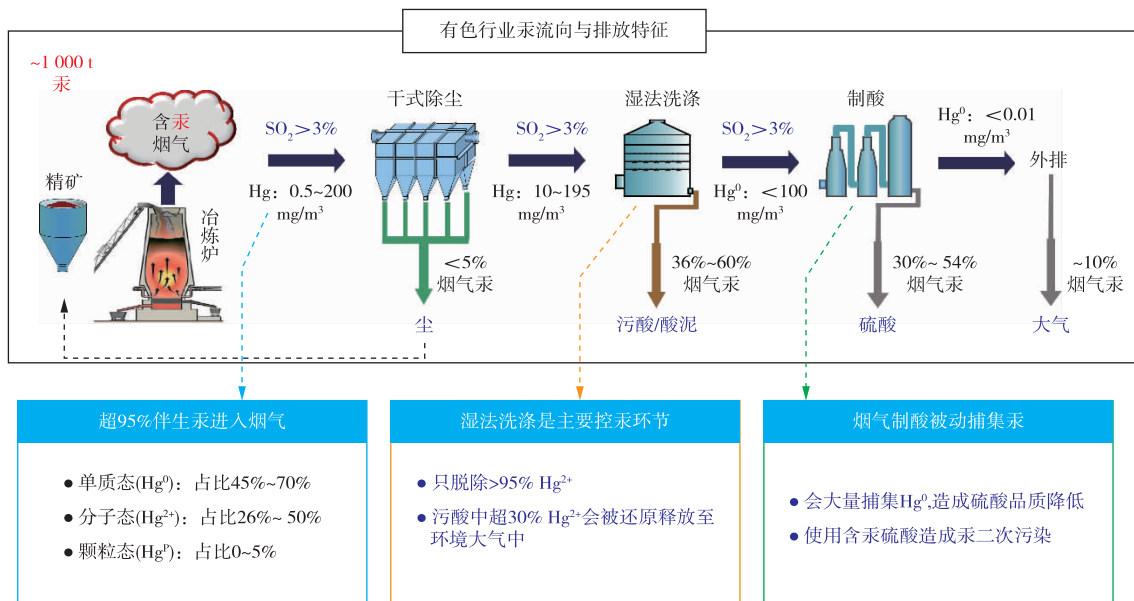


图 2 我国有色冶金行业汞的物质流向与排放特征

Fig. 2 Material flow and emission characteristics of mercury from the non-ferrous metallurgy industry in China

2 烟气汞控制技术

现有烟气控汞方法可分为烟气净化装置协同脱汞与直接脱汞技术。协同脱汞是指利用现有的除尘、洗涤、制酸等冶炼烟气处理设施对烟气中汞的进行被动控制,不设置专门的脱汞环节。但协同脱汞对 Hg^0 几乎没有脱除效果,导致大量汞进入硫酸产品。因此,发展直接脱汞技术是实现烟气汞深度捕集的重要需求。

2.1 早期工业化应用的烟气汞控制技术

目前有过工业应用的直接脱汞技术包括 Boliden-Norzink 技术(图 3)、碘络合一电解技术和冷凝脱汞技术等。Boliden-Norzink 是早期国外应用最广泛的制酸前脱汞技术^[8],其原理是通过氯化汞洗涤液吸收 Hg^0 ,生成氯化亚汞(甘汞)沉淀回收,但该技术存在工艺复杂、操作危险等缺陷,目前国内已无实际应用^[9]。碘络合一电解技术是通过碘化钾溶液吸收 Hg^0 ,并通过电解 HgI_4^{2-} 回收金属汞^[10],该技术存在运行费用高、二次污染重等问题,已停止使用^[11]。冷凝脱汞通过快速降温回收 Hg^0 ,仅适用于高 Hg^0 浓度烟气($>5 \text{ mg/m}^3$),且汞回收效率低。

综上所述,现有的烟气汞回收技术存在效率低、二次污染重等突出问题,亟待研发新一代烟气汞控制技术。

2.2 高硫烟气汞选择性吸附技术发展趋势

吸附捕汞是目前极具发展潜力的烟气汞资源回收技术。传统的烟气汞吸附剂主要包括活性炭、金属氧化物等,但由于冶炼烟气 SO_2 浓度高,极易使活性炭和金属氧化物中毒失活。金属硫化物和硒化物抗 SO_2 能力强、汞吸附容量高,是目前最具发展前景的烟气汞吸附剂。

通过结晶生长、插层等方法调控微观结构是提升金属硫化物汞吸附性能的重要方法。LIU 等^[12-14]通过水热法制备了系列高性能金属硫化物吸附剂。通过控制结晶生长程度可使 CuS 具有无序结构并处于中度结晶状态。无序结构 CuS 表面存在大量 Cu 空位和不饱和配位硫,是 Hg^0 的强吸附活性位。另外,通过氧、DMF 等插层可实现 MoS_2 结构调控,同步提升 MoS_2 的热稳定性和反应活性(图 4(a))。 MoS_2 的边界 $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ 是 Hg^0 强氧化位点,可有效将 Hg^0 氧化并形成高温稳定的 $\alpha\text{-HgS}$,在 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温烟气下对汞的吸附容量达到 47.67 mg/g 。

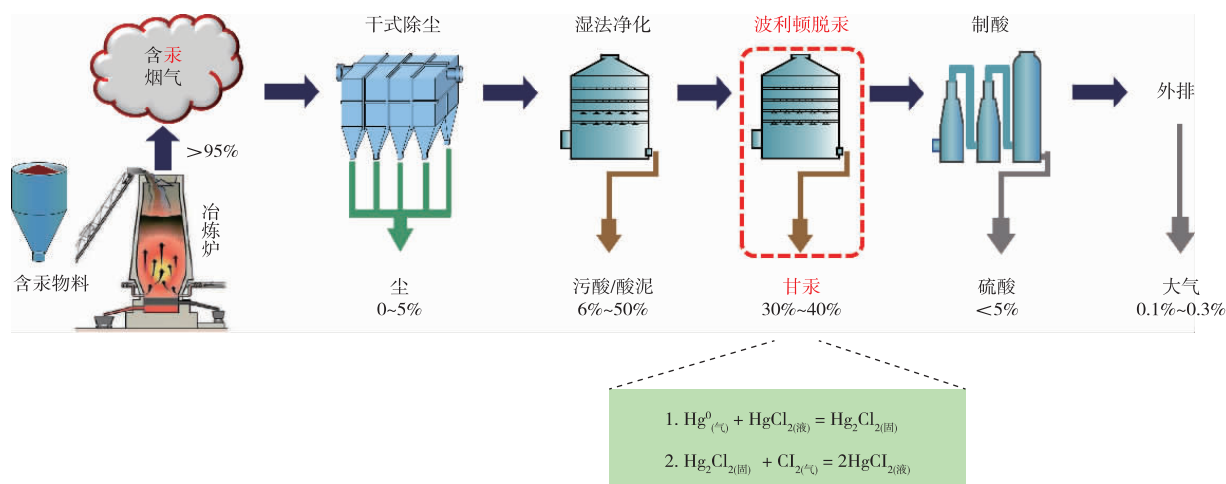


图3 Boliden-Norzink 脱汞工艺

Fig. 3 Boliden-Norzink mercury removal process

多金属掺杂并引入合适的载体是调控金属硫化物吸附剂性能的重要途径。WANG 等^[15]通过离子预锚定将高度分散的 Cu_2WS_4 纳米颗粒固定在共价有机框架(COFs)上,得到了一种具有丰富 S 空位 COFs 负载 Cu_2WS_4 , 复合材料间共价作用使得杂化界面中暴露了更多的活性 S 位点,将 Cu_2WS_4 的汞吸附容量提升 9 倍至 21.60 mg/g。

利用地壳中丰度较高的贱金属(如铁等)改性硫化物是降低吸附剂原料成本的有效方法。LI 等^[16]开发了铜掺杂碳载硫化铁,利用硫与金属、碳之间的多重作用,使硫在吸附剂表面以不饱和形态存在,汞吸附容量高达 78.8 mg/g(图 4(b))。铁基金属硫化物吸附剂具有显著的成本优势,每千克 Hg^0 脱汞成本约为 183.66 元。

硒化物对汞的亲合力远高于硫化物,金属硒化物对 Hg^0 的吸附性能也更强。LI 等^[17]通过调控金属硒化物的结晶度,提高了表面不饱和硒的比例,强化了吸附剂的汞吸附性能,其汞吸附容量高达 345 mg/g。但现有金属硒化物材料均面临热稳定性差的问题,提升其热稳定性是未来研究方向。

高分子材料可以通过化学修饰引入新官能团实现高硫环境下汞的选择性捕集。本团队建立了多位

点强配位吸附汞理论方法,采用“多维交联法”制备了系列低成本、环境友好的高分子聚合物吸附材料,实现了烟气 Hg^0 的一步捕集与集中控制,捕集效率高达 99% 以上,较传统方法提升约 1.5 倍,汞吸附容量提升 5 倍以上^[18-19]。

2.3 湿法洗涤捕汞取得重要突破

湿法洗涤是有色冶金行业普遍采用的烟气净化工艺,开发高性能吸收剂是实现烟气汞捕集分离的可行途径。XIE 等^[20-23]以脱硫碱液为原料开发了一系列硫基气相汞吸收剂(图 4(c)),利用烟气 SO_2 诱导低活性纳米硫解离活化形成高活性短链硫,其饱和吸附容量达 242.1 mg/g。该方法同样适用于 CuS 捕汞吸收液的活化,利用 SO_2 和 O_2 活化再生吸收液中 CuS 的表面氧化位点,克服吸附过程表面氧化位点逐渐失活的难题,汞吸收容量进一步提升至 775.3 mg/g。CHEN 等^[24]通过调控阳离子正电 N 中心杂化结构与电子离域性强化离子液体亲电性,开发了一种具有高度离域化 sp^2 杂化 N 结构的离子液体,实现单质汞的高效氧化捕集。具有稳定 π 系统的高度异位 sp^2 杂化 N 构成了一个强大的亲电中心,促进了电子从 Hg^0 向阳离子的转移,被氧化的 Hg^{2+} 通过与阴离子配位而被固定(图 4(d))。不同材料对汞吸附性能对比结果见表 1。

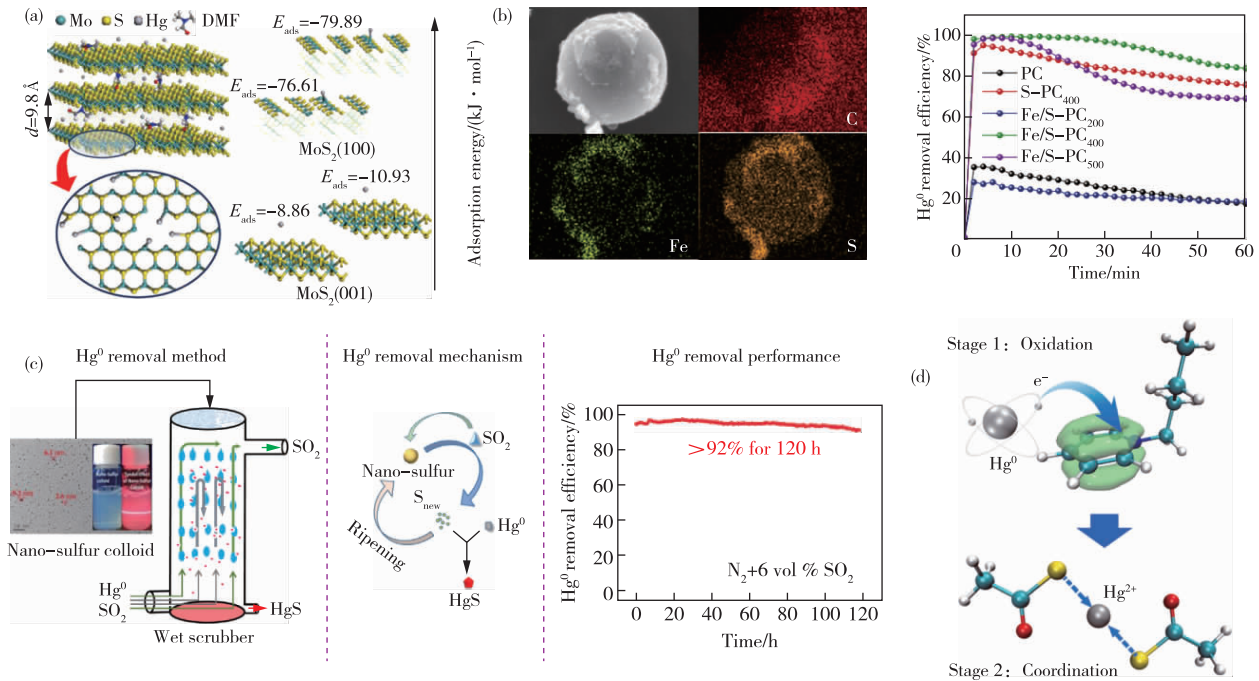


图4 (a) DMF 插层 MoS₂ 吸附剂^[13]; (b) 碳载铁硫化物吸附剂^[16];
(c) 纳米 S 液相捕汞剂^[17]; (d) [Bpy][ThAc] 离子液体捕汞剂^[24]

Fig. 4 (a) DMF-inserted MoS₂ adsorbent^[13]; (b) Carbon-supported iron sulfide adsorbent^[16];
(c) Nano S liquid mercury adsorbent^[17]; (d) [Bpy][ThAc] ionic liquid mercury adsorbent^[24]

表 1 不同材料对汞吸附性能对比

Table 1 Comparison of adsorption capacity and temperature of different kinds of mercury sorbents

吸附剂	温度/ °C	气氛组成	Hg ⁰ 输入浓度/ (μg · m ⁻³)	汞吸附容量/ (mg · g ⁻¹)	吸附时间/ 穿透率
碳基吸附剂	AC ^[25]	90	99.3 kPa O ₂	2 000	~4 100%
	Coal ^[26]	24	6% O ₂ + 12% CO ₂ + 7% H ₂ O	50	~0.573 100%
	Fly ash carbon ^[27]	138	16% CO ₂ + 5% O ₂ + 0.2% SO ₂	0.027 *	1.85 350 min
	S-impregnated BPL AC ^[28]	140	N ₂	55	2.3 100%
贵金属吸附剂	Ag/CNT ^[29]	150	Ar	474	9.29 100%
	1% Au/RB ₃ -THPC ^[30]	120	12.6% O ₂	100	3 72 h(47%)
	SBA-15-10% Ag ^[31]	50	4% O ₂ + 12% CO ₂ + 0.04% SO ₂ + 0.03% NO	77.6	0.086 1 h
	15% Mn/γ-Fe ₂ O ₃ -250 ^[32]	200	0.1% SO ₂	1 000 ± 200	3.09 10 h(50%)
	Ce _{0.5} Mn _{0.5} O _y ^[33]	100	4% O ₂ + 0.05% NO + 0.05% SO ₂	1 050 ± 70	5.6 10 h
金属氧化物	Mn-Fe spinel ^[34]	60	4% O ₂ + 0.01% SO ₂	400~500	1.3 6 h
	Fe-Ti-Mn spinel ^[35]	150	4% O ₂ + 0.04% SO ₂ + 10% H ₂ O	500~600	0.8 8 h
	1.5CeO ₂ /TiO ₂ ^[36]	200	0.03% NO + 0.12% SO ₂ + 4% O ₂	50	~0.012 4 h
	Nano-CuS ^[37]	75	N ₂	90	122.4 100%
金属硫化物	Co ₉ S ₈ -PC ^[38]	100	6% O ₂ + 6% SO ₂ + 0.001% HCl + 8% H ₂ O	210	43.2 100%
	Cu _x S _y @AC ^[39]	120	5% O ₂ + 1.5% SO ₂	244	3.92 100%
	FeS _{1.32} Se _{0.11} ^[40]	80	6% O ₂ + 2.5% SO ₂ + 5% H ₂ O	130	20.22 100%
	Fe ₃ O _{4-x} Se _y ^[41]	100	4% O ₂ + 0.05% SO ₂ + 8% H ₂ O	65	8.8 100%
	Cu ₂ WS ₄ @COF ^[15]	80	N ₂ + 5% SO ₂	500 ± 20	10.80 50%

注: * 单位为%。

3 液相汞深度净化原理与技术

3.1 烟气洗涤液中新形态汞的行为认知

有色冶金烟气洗涤产生的大量含汞废酸(通常

称为污酸)已经成为环境治理难题。传统观点认为污酸中的汞主要以离子态汞形式存在,这一认识导致对污酸中汞的治理技术偏重于离子态汞。现有技术大多聚焦于将离子态汞转化为其他形态进行去

除,但由于对污酸中汞赋存形态的认识不足,这些技术并未带来显著的突破。

本团队^[42]发现污酸中汞的多种新形态,包括新生态汞和胶体态汞。研究表明,溶液中 SO_3^{2-} 是造成汞再释放的主要因素,其与 Hg^{2+} 结合生成的 HgSO_3 易发生自歧化,生成新生态汞并快速释放进入气相。新生态汞活性高、易逸出,其稳定化成为液相汞再释放的关键,为汞再释放控制提供了解决思路。另外,传统的液相脱汞方法难以深度净化,学术界对该现象长期未有合理解释。本团队通过电毛细曲线法发现污酸中胶体态汞赋存是难以深度净化的关键,且新形态胶体态汞占比高达62.4%^[43]。通过表征揭示了胶体态汞表面吸附大量负电荷,形成稳定离子双电层,该发现不同于汞离子带正电的传统认知,为胶体态汞破胶沉淀技术方案的提供了理论依据。

同时,高酸废水中汞的转化行为受到不同离子作用的显著影响。例如, SeO_3^{2-} 在溶液中可以抑制 HgSO_3 的分解,碱性条件下将 HgSO_3 转化成稳定的 $\text{HgSeO}_3\text{SO}_3^{2-}$,酸性条件下则转化成 $\text{HgSe}^{[6]}$ 。 As(III) 则会促进汞的再释放,不同 As(III) 还原 Hg^{2+} 的速率关系为 $\text{AsO}_3^{3-} > \text{HAsO}_3^{2-} > \text{H}_2\text{AsO}_3^- > \text{H}_3\text{AsO}_3^{[7]}$;与 As(III) 相反, As(V) 的存在会抑制汞的再释放,将溶液中的 $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ 转化为稳定的 HgHAsO_4 ; Cu^+ 可以改变 HgSO_3 分解过程中电子转移路径,将 $\text{Hg}(\text{SO}_3)_2^{2-}$ 分解活化能从74.55 kJ/mol降低到48.78 kJ/mol。

3.2 汞再释放行为的控制与胶体态汞净化技术发展

基于对液相中汞赋存形态与迁移转化行为的深入认知,新生态汞与胶体态汞的存在特性为汞再释放的控制提供了明确的科学依据。通过对新形态汞的调控与路径阻隔,开发出针对性的脱汞技术,可实现污酸汞高效去除。

为此,本团队相继提出利用烟气中自有的硒、硫固汞的思路,利用硒^[6]、硫^[20]与汞的天然亲和性,将还原氛围下生产的新生态汞阻隔在气化挥发之前,实现污酸中汞再释放行为的高效控制。冶金矿物原料中硒大部分以 SeO_2 的形式进入烟气,并在洗涤过程中以 HSeO_3^- 或 SeO_3^{2-} 的形式存在于污酸中。研究发现,污酸洗涤液中的高含量 SeO_3^{2-} 、 Cl^- 以及低pH、低反应温度均有利于提高 SeO_3^{2-} 对汞再释放的抑制效果。溶液中 Cl^- 和 SeO_3^{2-} 共存时,汞会以更稳定的 $\text{HgSeO}_3\text{Cl}^-$ 或 $\text{HgSeO}_3\text{Cl}_2^{2-}$ 存在,从而强化 SeO_3^{2-} 的抑制效果。此外,团队基于前期 SO_2 低温歧化生成单质硫的原理,提出了利用烟气 SO_2

制备活性 S^* 高效稳定液相新生态 Hg^0 的新思路^[21],研究发现,烟气 SO_2 同时可将外源纳米硫活化成活性 S^* ,有利于烟气环境中固汞活性位点的长期更新与保持。该技术实现了洗涤烟气工况温度下汞的再释放比例降低99%以上,解决了汞二次污染问题。

在胶体态汞控制方面,王庆伟提出了污酸汞破胶方法^[42],并优选了一种高分子阳离子化合物脱汞剂,通过阳离子电荷压缩双电层破坏胶体态汞结构,并以网捕架桥的方式使胶体态汞发生絮凝沉淀。脱汞剂破坏胶体态汞的过程中会释放离子汞,可通过团队前期开发的生物制剂的协同作用深度脱除污酸汞。

3.3 非选择性化学沉淀到选择性分离的技术演进

有色冶金烟气洗涤污酸中还含有大量离子态汞。早期,脱汞技术主要针对离子态汞的治理,主要为传统的非选择性化学沉淀法。常见的化学沉淀法包括混凝沉淀法和硫化沉淀法。混凝沉淀法通过添加 CaO 和 FeCl_3 将汞浓度显著降低,但该方法可能产生污酸渣,且沉淀中的汞与其他重金属混合,难以分离。硫化沉淀法则利用 S^{2-} 与 Hg^{2+} 形成低溶解度的 HgS 沉淀,但通常在中性或偏碱性条件下进行,酸性环境下 S^{2-} 转化为硫化氢,造成严重的二次污染;同时硫化过程中局部过量的 S^{2-} 与污酸中其他大量的金属离子无差别反应,导致其脱汞选择性不佳,限制了其应用范围^[44]。

相比之下,吸附法和微生物法具有更高的选择性。吸附法广泛应用于含汞废水处理,以活性炭为代表的吸附剂,由于其优异的比表面积和官能团而被广泛使用^[45-46],但当溶液pH低于吸附材料的等电点时,吸附能力显著降低。另外,利用汞硫亲和性高的特点,开发的新型硫负载型 CuS 空心纳米球吸附剂,虽然表现出优异的汞吸附性能,但其在酸性环境下不稳定以及大规模合成难度大,应用面临重大挑战^[47]。微生物法^[48-50]利用微生物表面的配位基团特异性去除溶液中的汞离子,具有低成本和高选择性等优点。通过基因嫁接技术,开发的功能菌群能够高效去除常规废水中的汞,但对于污酸等极端环境介质中的汞离子,微生物法将无法适用。

4 有色冶金含汞固废资源化回收

冶金过程和环保治理过程产生的除尘烟灰、烟气脱汞残渣及污酸体系渣均属于危险废物,同时也是重要的汞富集介质,具有重要的资源属性。随着《关于汞的水俣公约》的生效,原生汞的开采已被全

面禁止,汞的实际需求将面临巨大的缺口,汞资源供不应求的现象日益凸显,其市场价值也随之不断攀升。截至2024年9月,汞的价格已突破140万元/t。因此,有色冶金行业产生的大量含汞废弃物迫切需要高效的回收技术,以支撑我国汞资源的可持续利用。

4.1 火法/湿法回收技术并驾齐驱、相辅相成

火法回收技术作为汞回收的早期主流工艺,已经广泛应用于工业实践中。该工艺利用汞在高温条件下的挥发特性,将其从废物中提取出来,通过冷凝装置回收汞蒸气。火法技术流程相对简单,包含预处理、热处理和冷凝净化三个步骤^[51]。为进一步强化汞的回收,通常耦合减压过程以降低温度提高收率,例如采用真空热解吸技术^[52],在400℃和6.67 kPa真空环境下,含汞废物汞的去除率可达96.75%,回收率75.23%。此外,微波加热技术^[53]基于微波效应显著降低汞的解吸活化能,在500℃下处理30 min后,汞去除率达到99.98%,显示出良好的应用前景。然而,火法回收技术也存在一定的局限性。首先,废物中的其他元素如硫、氯、砷等会干扰汞的回收效率和纯度^[54];其次,高温处理过程可能会产生二次污染,尤其是汞的气相再扩散问题较为突出。此外,火法技术能耗高,不适用于处理低汞含量的废物,限制了其广泛应用。

作为火法回收技术的互补解决方案,湿法回收技术逐渐受到重视,成为汞回收工艺的重要升级方向。湿法技术的核心在于通过浸出剂将汞从固体废物中转移至液相,并以离子形式存在,再通过化学沉淀、电还原等方法回收液相中的汞。湿法技术的显著优势在于能耗较低,且处理过程中产生的二次污染少。浸出剂是决定湿法回收效率的关键,常用的浸出剂主要分为酸、碱和生物三类介质。酸浸法^[55-57]常用盐酸、硫酸等结合氧化剂提升浸出效率;碱浸法^[58-61]需中和酸性含汞泥,增加了复杂性和成本;生物浸出^[62]温和环保,但微生物筛选复杂、效率低且耗时长,适用性有限。浸出后再采用化学还原法和电化学还原法等从浸出液中回收汞^[63]。例如,采用酸浸出和电还原技术处理含汞废物,回收率可高达99.7%;使用聚乙烯胺与汞离子配位,再通过超滤浓缩并电解处理1 h,回收率可达到99.7%;使用次氯酸盐浸出和柠檬酸为还原剂回收固废中的汞,其回收率可达到81%。湿法技术的另一优势是适用于处理低汞含量的废物,特别是在冶金行业产生的含汞酸泥中,酸浸结合电化学或化学还原的方

法均能有效回收汞,避免火法高能耗和二次污染问题。然而,湿法技术在浸出剂选择和工艺条件优化上仍面临一定挑战,例如酸碱浸出需要消耗大量化学试剂,且废水处理难度较大。

综上,湿法回收技术在汞回收工艺中展示出巨大的潜力,尤其是在低汞含量废物的处理上表现突出。然而,针对不同类型汞化合物的选择性浸出剂、工艺条件优化和回收设备的设计仍需进一步深入研究,以确保其在工业化应用中的高效性和经济性。

4.2 回收工艺向多元化和高附加值汞产品转型

随着资源短缺与环保要求的日益提高,单一汞回收工艺已难以满足经济效益与环境保护的双重需求。为了提高资源回收的综合效率,许多企业正积极探索多元化回收工艺,以期降低汞的环境排放,高效回收铅、硒及银等有价元素,实现资源的全面利用。例如,付广义等^[64]提出了一种重酸泥汞提取新方法,通过将重酸泥与盐酸混合加热,加入氯酸钾反应生成氯化汞混合液,再通过碱中和及固液分离回收硒,最后利用连续真空精馏法提取高纯度汞,避免了酸泥焙烧产生的烟气污染。王明等^[65]开发的酸泥回收技术在保护气氛条件下焙烧酸泥,实现了汞和硒的有效回收,并利用氰化法提取金银,具有流程简短、产品附加值高、纯度高及环境污染小的显著优点。

汞产品的高值化是企业技术升级的重要方向。早期,企业开始探索以盐酸浸出和化学还原为主要手段的回收技术,将含汞固废(如含汞酸泥)中的汞以氯化亚汞的形式提取。与氯化亚汞相比,单质汞的市场价格更高,因此将含汞固废一次性还原为高纯度汞,能显著提高产品的市场竞争力和经济效益。此外,通过朱砂形式同时回收固废中的汞和硫,不仅提升资源的综合利用率,还能大幅度提高产品的附加值,相较于单一的汞产品,以朱砂形式回收汞可以使单位汞的价值提升2至3倍。

未来,汞回收技术将进一步向多元化回收与高附加值产品方向发展,对先进的提纯与高值化工工艺提出更高需求。

5 结论与展望

全面总结梳理了国内外有色冶金行业汞污染排放控制和资源回收技术现状及研究进展,主要结论如下:

1) 有色冶金行业是我国汞排放的主要来源之一。冶金过程中超95%的伴生汞分解挥发进入烟

气,烟气治理过程中汞全流程分散,主要流向为烟气、洗涤污酸、硫酸等介质;汞形态及转化行为复杂多变,控制难度大。

2)烟气控汞是有色行业全流程汞治理的关键,控汞方法从早期的烟气净化装置协同脱汞升级到直接脱汞技术。以金属硫化物为代表的汞选择性吸附已成为有色冶金行业高硫烟气控汞的重要技术途径;湿法洗涤协同烟气 SO₂ 捕汞在脱汞容量方面取得重要进展,已实现 775.3 mg/g 的超高容量和稳定捕汞。

3)污酸是有色冶金汞赋存的重要介质,其中新生态汞和胶体态汞等新形态是液相汞再释放与深度净化难的主要原因。活性硫稳定化与阳离子聚合物破胶等新方法,通过对新形态汞的调控与路径阻隔,实现了污酸汞的高效控制。同时,基于原子经济性的离子汞选择性分离是污酸离子汞净化的技术趋势。

4)积极探索多元化回收工艺,提升汞、硒、银等有价值资源综合利用率,开发以高纯汞与朱砂为代表的高值化产品回收技术是汞资源回收的重要发展方向。

有色冶金行业汞污染治理与资源回收技术全面发展的同时,依然面临诸多不足。未来的研究工作需要以下几个重要方面取得突破:

1)金属硫化物对 SO₂ 等气氛耐受性强,是适应有色冶金烟气控汞高硫环境的潜在吸附剂。但金属硫化物脱汞的温度窗口仅 50~180 °C,且高温时脱汞性能显著降低。因此,开发宽温度窗口的金属硫化物吸附剂是金属硫化物吸附脱汞工程实践中需解决的重要问题。

2)开发具有大容量汞吸附能力的材料是有色冶金行业烟气汞回收的重要发展方向。目前的吸附材料因容量有限,且在 SO₂ 环境下性能受限,难以满足实际工业生产需求。未来的研究重点应关注于开发新型的超大容量吸附材料,保证良好的循环再生能力和捕汞后的稳定性,以确保在减少汞二次污染的同时,为汞的富集回收提供最大便利,实现资源的最大化回收与利用。

3)充分利用现有烟气湿法净化工艺,开发与之耦合的金属硫化物液相捕汞技术将是未来发展的又一重点。通过深入研究气液固三相界面的汞传质-吸附-转化机制,开发出系列液相捕汞强化方法,在有效提升汞的去除效率的同时,显著降低企业对新设备的投资成本,推动技术的经济可持续发展。

4)含汞固废回收汞依然以长流程工艺为主,面临工艺能耗高、二次污染重、无组织排放等多方面问题。开发选择性浸出一沉积直接制备高值化产品的短流程工艺是解决当前问题的重要途径。

参考文献

- [1] 洪业汤,曾永平,冯新斌,等. 环境地球化学研究进展(2000—2010年)简述[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012,31(4):291-311.
HONG Y T, ZENG Y P, FENG X B, et al. Outline of the research progress in environmental geochemistry during the period of 2000 to 2010 [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2012, 31(4): 291-311.
- [2] SELIN H. Global environmental law and treaty-making on hazardous substances: the minamata convention and mercury abatement[J]. Global Environmental Politics 2014, 14(1): 1-19.
- [3] 吴清茹. 中国有色金属冶炼行业汞排放特征及减排潜力研究[D]. 北京:清华大学, 2015.
WU Q R. Study on mercury emission characteristics and emission reduction potential of non-ferrous metal smelting industry in China [D]. Beijing: Tsinghua University, 2015.
- [4] 宋敬祥. 典型炼锌过程的大气汞排放特征研究[D]. 北京:清华大学, 2010.
SONG J X. Characteristics of atmospheric mercury emission in typical zinc smelting process[D]. Beijing: Tsinghua University, 2010.
- [5] 吴清茹,王书肖,王玉晶. 中国有色金属冶炼行业大气汞排放趋势预测[J]. 中国环境科学, 2017, 37(7): 2401-2413.
WU Q R, WANG S X, WANG Y J. Projections of atmospheric mercury emission trends in China's nonferrous metal smelting industry[J]. China Environmental Science, 2017, 37(7): 2401-2413.
- [6] 刘志楼,刘恢,彭兵,等. 亚硒酸强化烟气洗涤过程中汞协同去除的研究[C]//第二十届 SO₂, NO_x, PM_{2.5}, Hg 污染控制技术研讨会论文集. 北京, 2016.
LIU Z L, LIU H, PENG B, et al. Study on synergistic removal of mercury in flue gas washing enhanced by selenite acid[C]//Proceedings of the 20th Workshop on SO₂, NO_x, PM_{2.5}, and Hg Pollution Control Technology. Beijing, 2016.
- [7] LIU Z L, WANG D L, PENG B, et al. Mercury re-emission in the smelting flue gas cleaning process: the influence of arsenite[J]. Energy & Fuels 2017, 31(10): 11053-11059.

- [8] WANG C, ZHANG X F, MEI J, et al. Outstanding performance of magnetically separable sulfured $\text{MoO}_3/\text{Fe-Ti}$ spinel for gaseous Hg^0 recovery from smelting flue gas: mechanism and adsorption kinetics [J]. *Environmental Science & Technology* 2020, 54(12): 7659-7668.
- [9] DING Z, YANG C, ZHANG H, et al. New utilizations of natural CuFeS_2 as the raw material of Cu smelting for recovering Hg^0 from Cu smelting flue gas[J]. *Fuel* 2023, 341:126997. DOI:10.1016/j.fuel.2022.126997.
- [10] STREZOV V, EVANS T J, ZIOLKOWSKI A, et al. Mode of occurrence and thermal stability of mercury in coal[J]. *Energy & Fuels* 2010, 24(1):53-57.
- [11] 王瑞山. 冶炼烟气制酸净化除汞工艺探讨[J]. *硫酸工业*, 2017(4):5-8.
WANG R S. Discussion on the process of acid purification and mercury removal from smelting flue gas [J]. *Sulfuric Acid Industry*, 2017(4):5-8.
- [12] LIU C, XIANG K S, LI J Y, et al. Controllable disordered copper sulfide with a sulfur-rich interface for high-performance gaseous elemental mercury capture [J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(19):13664-13674.
- [13] LIU C, XIANG K S, LI J Y, et al. Edge-enriched molybdenum disulfide ultrathin nanosheets with a widened interlayer spacing for highly efficient gaseous elemental mercury capture[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(26):9884-9893.
- [14] LIU H, LIU C, XIANG K S, et al. Disordered MoS_2 nanosheets with widened interlayer spacing for elemental mercury adsorption from nonferrous smelting flue gas [J]. *ACS ES&T Engineering*, 2021, 1(8): 1258-1266.
- [15] WANG L L, ZHANG K, LI J X, et al. Engineering of defect-rich Cu_2WS_4 nano-homojunctions anchored on covalent organic frameworks for enhanced gaseous elemental mercury removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(22):16240-16248.
- [16] LI J Y, XIANG K S, WU J, et al. Tuning the coordination environment of sulfur on carbon surface via doping with iron for high-capacity gaseous elemental mercury capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 490: 151664. DOI:10.1016/j.cej.2024.151664.
- [17] LI H L, ZHENG W, QU W Q, et al. Facile pathway towards crystallinity adjustment and performance enhancement of copper selenide for vapor-phase elemental mercury sequestration [J]. *Chemical Engineering Journal* 2022, 430:132811. DOI:10.1016/j.cej.2021.132811.
- [18] 王平山, 伍曦, 郭愿. 一种联苯短链线性聚合物及其制备方法: CN201410192385[P]. 2014-08-27.
WANG P S, WU T, GUO Y. A biphenyl short chain linear polymer and a preparation method there of: CN201410192385[P]. 2014-08-27.
- [19] 王平山. 一种三聚氰胺类高分子材料及其在处理重金属方面的应用和制备方法: CN201610569495. 9[P]. 2016-11-09.
WANG P S. A melamine polymer material and its application and preparation method in the treatment of heavy metals: CN201610569495. 9[P]. 2016-11-09.
- [20] LIU H, XIE X F, CHEN H, et al. SO_2 promoted ultrafine nano-sulfur dispersion for efficient and stable removal of gaseous elemental mercury[J]. *Fuel*, 2020, 261:116367. DOI:10.1016/j.fuel.2019.116367.
- [21] XIE X F, CHEN H, LIU X D, et al. Synergy of copper vacancies and amorphous regions in copper sulfides enables superior capacity for Hg^0 adsorption [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 462: 132273. DOI:10.1016/j.jhazmat.2023.132273.
- [22] XIE X F, CHEN H, LIU X D, et al. Achieving large-capability adsorption of Hg^0 in wet scrubbing by defect-rich colloidal copper sulfides under high- SO_2 atmosphere[J]. *Materials*, 2023, 16(8):3157. DOI:10.3390/ma16083157.
- [23] XIE X F, ZHANG Z H, CHEN Z K, et al. In-situ preparation of zinc sulfide adsorbent using local materials for elemental mercury immobilization and recovery from zinc smelting flue gas [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429:132115. DOI:10.1016/j.cej.2021.132115.
- [24] CHEN H, XIE X F, LI C F, et al. Steering electrophilic N center in ionic liquid for efficient oxidative capture of elemental mercury[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 481:148438. DOI:10.1016/j.cej.2024.148438.
- [25] KARATZA D, LANCIA A, PRISCIANDARO M, et al. Influence of oxygen on adsorption of elemental mercury vapors onto activated carbon[J]. *Fuel*, 2013, 111:485-491.
- [26] HSI H C, ROOD M J, ROSTAM-ABADI M, et al. Mercury adsorption properties of sulfur-impregnated adsorbents[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2002, 128(11):1080-1089.
- [27] MAROTO-VALER M M, ZHANG Y, GRANITE E J, et al. Effect of porous structure and surface functionality on the mercury capacity of a fly ash carbon and its activated sample[J]. *Fuel*, 2005, 84(1):105-108.

- [28] LIU W, VIDIĆ R D, BROWN T D. Optimization of sulfur impregnation protocol for fixed-bed application of activated carbon-based sorbents for gas-phase mercury removal[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(4):531-538.
- [29] LUO G Q, YAO H, XU M H, et al. Carbon nanotube-silver composite for mercury capture and analysis[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(1):419-426.
- [30] RODRÍGUEZ-PÉREZ J, LOPEZ-ANTON M A, DÍAZ-SOMOANO M, et al. Development of gold nanoparticle-doped activated carbon sorbent for elemental mercury[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(5):2022-2027.
- [31] XIE Y J, YAN B, TIAN C, et al. Efficient removal of elemental mercury (Hg^0) by SBA-15-Ag adsorbents[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42):17730-17734.
- [32] YANG S J, GUO Y F, YAN N Q, et al. Capture of gaseous elemental mercury from flue gas using a magnetic and sulfur poisoning resistant sorbent $\text{Mn}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ at lower temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(1):508-515.
- [33] QU Z, XIE J K, XU H M, et al. Regenerable sorbent with a high capacity for elemental mercury removal and recycling from the simulated flue gas at a low temperature[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(10):6187-6196.
- [34] DANG H, LIAO Y, NG T W, et al. The simultaneous centralized control of elemental mercury emission and deep desulfurization from the flue gas using magnetic Mn-Fe spinel as a co-benefit of the wet electrostatic precipitator[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142:345-351.
- [35] LIAO Y, XIONG S C, DANG H, et al. The centralized control of elemental mercury emission from the flue gas by a magnetic regenerable Fe-Ti-Mn spinel[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 299:740-746.
- [36] LI H L, WU C Y, LI Y, et al. $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ catalysts for catalytic oxidation of elemental mercury in low-rank coal combustion flue gas[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(17):7394-7400.
- [37] YANG Z Q, LI H L, FENG S H, et al. Multifunctional sulfur adsorption centers and copper-terminated active sites of nano-CuS for efficient elemental mercury capture from coal combustion flue gas[J]. *Langmuir*, 2018, 34(30):8739-8749.
- [38] YANG S, LIU C, WANG P S, et al. Co_9S_8 nanoparticles-embedded porous carbon: a highly efficient sorbent for mercury capture from nonferrous smelting flue gas[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412:124970. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.124970.
- [39] YANG S, WANG D L, LIU H, et al. Highly stable activated carbon composite material to selectively capture gas-phase elemental mercury from smelting flue gas: copper polysulfide modification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 358:1235-1242.
- [40] LIU Z L, LI Z L, XIE X F, et al. Development of recyclable iron sulfide/selenide microparticles with high performance for elemental mercury capture from smelting flue gas over a wide temperature range[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 54(1):604-612.
- [41] YANG Z Q, LI H L, YANG Q, et al. Development of selenized magnetite ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-xSe}_y$) as an efficient and recyclable trap for elemental mercury sequestration from coal combustion flue gas[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 394:125022. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125022.
- [42] 王庆伟. 铅锌冶炼烟气洗涤含汞污酸生物制剂法处理新工艺研究[D]. 长沙:中南大学, 2011.
- WANG Q W. Study on new treatment process of biological agent for washing mercury-containing contaminated acid in flue gas of lead and zinc smelting[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [43] WANG Q W, QIN W Q, CHAI L Y, et al. Understanding the formation of colloidal mercury in acidic wastewater with high concentration of chloride ions by electrocapillary curves[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21:3866-3872.
- [44] 马小强, 宋玲凤, 李志祥, 等. 用硫化钠处理含汞工业废水的实验研究[J]. *磷肥与复肥*, 2010, 25(5):18-19.
- MA X Q, SONG L F, LI Z X, et al. Study on the treatment of mercury-containing wastewater with sodium sulfide[J]. *Phosphate and Compound Fertilizer*, 2010, 25(5):18-19.
- [45] YU J G, YUE B Y, WU X W, et al. Removal of mercury by adsorption: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23:5056-5076.
- [46] ZHANG F S, NRIAGU J O, ITOH H. Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge[J]. *Water Research*, 2005, 39(2/3):389-395.
- [47] 胡铭华, 田华, 贺军辉. 硫化铜空心纳米球的融硫修饰及其对水中 Hg^{2+} 的高选择性吸附富集[J]. *无机化学学报*, 2020, 36(4):695-702.
- HU M H, TIAN H, HE J H. Sulfur-infused

- modification and highly selective enrichment of Hg^{2+} from aqueous solutions of CuS hollow nanospheres[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2020, 36(4): 695-702.
- [48] DAI D H, YANG J, WANG Y, et al. Recent progress in functional materials for selective detection and removal of mercury(II) ions[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(1): 2006168. DOI: 10.1002/adfm.202006168.
- [49] HUA K, XU X L, LUO Z P, et al. Effective removal of mercury ions in aqueous solutions; a review[J]. Current Nanoscience, 2020, 16(3): 363-375.
- [50] MENGER-KRUG E, NIEDERSTE-HOLLENBERG J, HILLENBRAND T, et al. Integration of microalgae systems at municipal wastewater treatment plants; implications for energy and emission balances [J]. Environmental Science & Technology 2012, 46(21): 11505-11514.
- [51] SUBESHAN B, PHAM A, MURAD M S, et al. Mercury recycling technologies in its' end-of-life management; a review[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2023, 25(5): 2559-2583.
- [52] LEE W R, EOM Y, LEE T G. Mercury recovery from mercury-containing wastes using a vacuum thermal desorption system[J]. Waste Management, 2017, 60: 546-551.
- [53] LIU C, PENG J H, LIU J, et al. Catalytic removal of mercury from waste carbonaceous catalyst by microwave heating[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 358: 198-206.
- [54] BACK S K, LEE E S, SEO Y C, et al. The effect of NaOH for the recovery of elemental mercury from simulated mixture wastes and waste sludge from an industrial process using a thermal desorption process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121291. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121291.
- [55] 李安静, 李武斌, 张彬, 等. 用 $\text{NaClO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 复合体系从酸泥中浸出硒汞[J]. 湿法冶金, 2021, 40(5): 382-385.
- LI A J, LI W B, ZHANG B, et al. Leaching of selenium and mercury from acid-mud in $\text{NaClO}_3\text{-HCl-H}_2\text{O}$ system[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(5): 382-385.
- [56] LIU Z, WANG D, YANG S, et al. Selective recovery of mercury from high mercury-containing smelting wastes using an iodide solution system[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 179-186.
- [57] ZHOU Z, DREISINGER D. An investigation of mercury stabilization techniques through hypochlorite leaching and thiosulfate/selenosulfate precipitation[J]. Hydrometallurgy, 2017, 169: 468-477.
- [58] 张志伟, 王青丽, 余延涛, 等. 黄金冶炼水洗除尘酸泥中汞和硒回收工艺研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(5): 91-94.
- ZHANG Z W, WANG Q L, YU Y T, et al. Study on recovery process of mercury and selenium from acid mud washed for dust removal in gold smelting [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(5): 91-94.
- [59] HAN C, WANG W, XIE F. Mechanism and kinetics of mercuric sulfide leaching with cuprous-thiosulfate solutions[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 223-232.
- [60] ISSARO N, BESANCON S, BERMOND A. Thermodynamic and kinetic study of the single extraction of mercury from soil using sodium-thiosulfate[J]. Talanta, 2010, 82(5): 1659-1667.
- [61] WANG J M, WANG T, MALLHI H, et al. The role of ammonia on mercury leaching from coal fly ash[J]. Chemosphere, 2007, 69(10): 1586-1592.
- [62] AL-GHOUTI M A, ABUQAUD R H, ABU-DIEYEH M H. Detoxification of mercury pollutant leached from spent fluorescent lamps using bacterial strains[J]. Waste Management, 2016, 49: 238-244.
- [63] LIU F P, WANG J L, PENG C, et al. Recovery and separation of silver and mercury from hazardous zinc refinery residues produced by zinc oxygen pressure leaching[J]. Hydrometallurgy, 2019, 185: 38-45.
- [64] 付广义, 赵志强, 黄善云. 从涉重酸泥中提取汞的方法: CN201710211864. 1[P]. 2017-06-27.
- FU G Y, ZHAO Z Q, HUANG S Y. Extraction method of mercury from heavy acid mud: CN201710211864. 1[P]. 2017-06-27.
- [65] 王明, 马晶, 马辰. 一种从酸泥中回收硒、汞、金和银的方法: CN201510259346. 8[P]. 2015-07-29.
- WANG M, MA J, MA C. A method for recovering selenium, mercury, gold and silver from acid mud: CN201510259346. 8[P]. 2015-07-29.