

典型有色金属冶炼过程汞排放 综合控制技术探讨



晏乃强
上海交通大学 环境科学与工程学院
2015. 12. 08



提 纲

- 技术背景
- 有色行业汞排放的共性问题分析
- 有色冶炼过程中汞排放控制技术途径探讨
- 小 结

1、技术背景

- 我国有色金属冶炼工业发展迅猛，十余种典型有色金属产量已连续多年位列世界第一
 - 铅、锌产量分别占世界产量的40%以上，铜产量也占世界的30%以上。
 - Mo及其它稀土元素的则比例更高
- 由于大多有色金属原矿富含硫并与汞等多种重金属元素伴生，在其冶炼过程中极易造成高强度的污染排放
 - 以汞和其它重金属组分及酸性物质相互叠加为污染特征



我国有色冶炼行业正面临着巨大的减排压力，而且 减排潜力较大

- 来自国际社会的压力：国际汞公约的具体落实，有色行业作为主要的汞排放源将成为主要减排对象；
- 我国所出台的《重金属污染综合防治“十二五”规划》中，已冶炼行业被列入重点管控行业之一。并要求到2015年，我国重点区域重金属排放将比2007年削减15%。
 - 我国新颁布了“铅、锌工业污染物排放标准（GB 25466-2010）”和“铜、镍、钴工业污染物排放标准（GB 25467-2010）”。明确规定了汞、铅等重金属污染物排放限值。

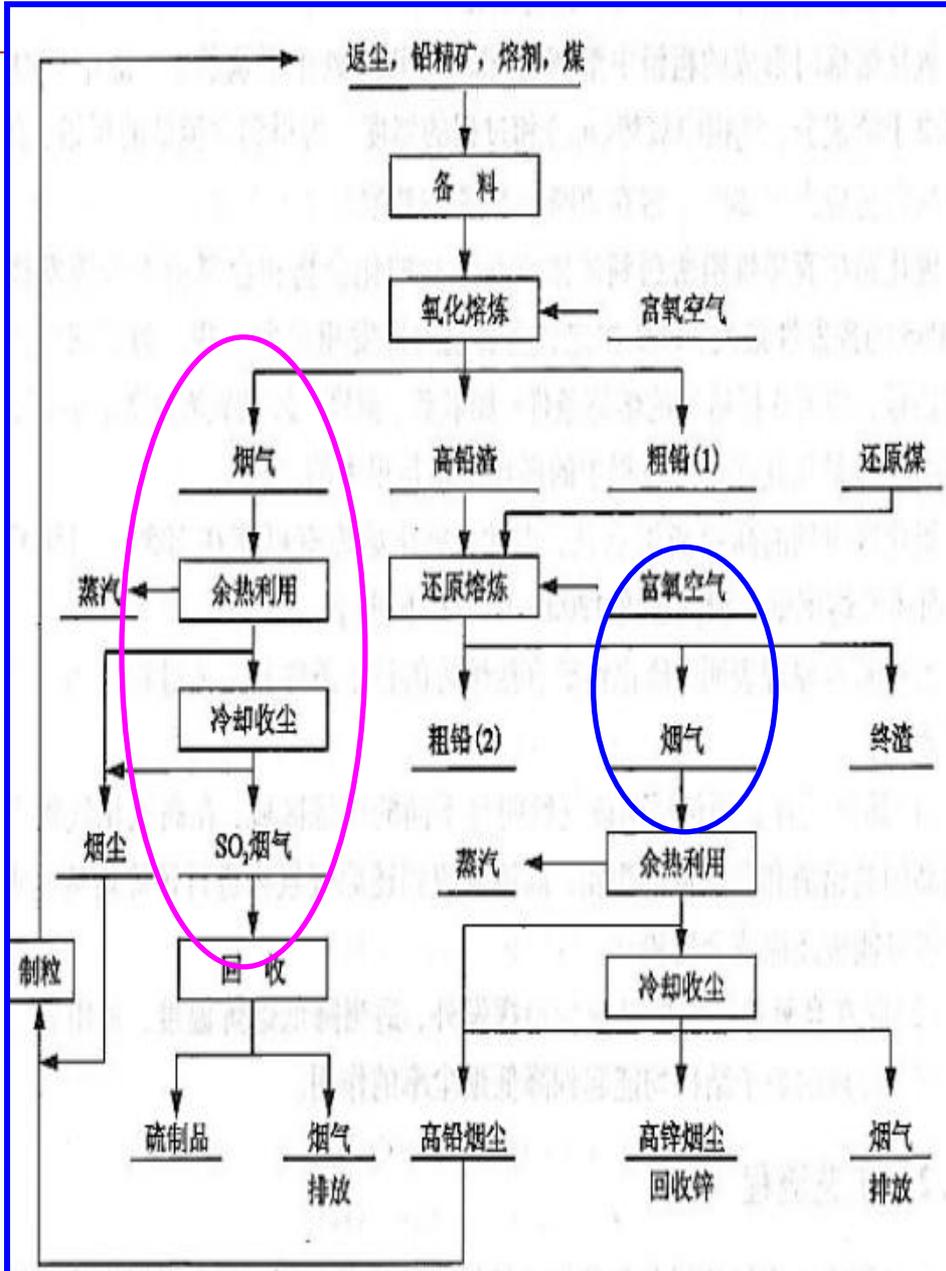
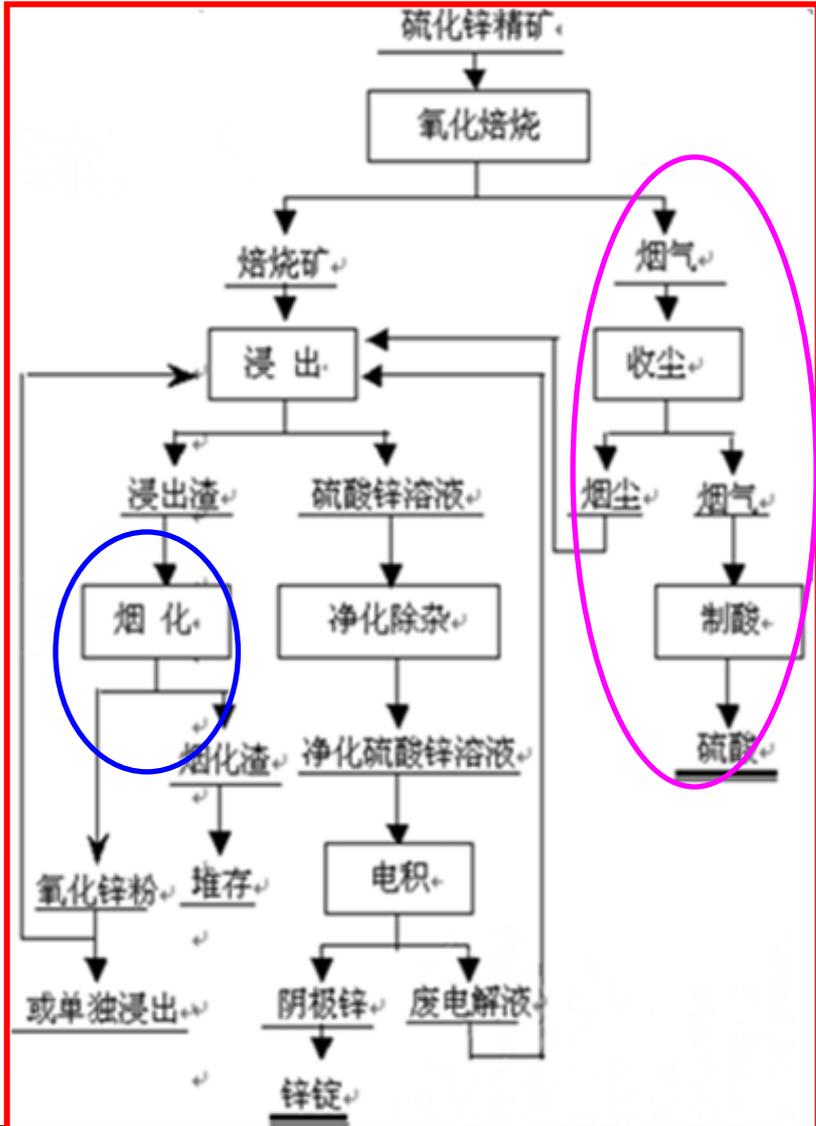


2、行业共性问题分析

- 有色冶炼烟气类型的基本划分：
 - 原精矿直接焙烧（烧结）烟气（高浓度SO₂烟气）
 - 以硫化精矿粉为原料，进行焙烧脱硫，将金属由其硫化物转化为氧化物，产生较高浓度SO₂烟气（4-10%），并伴有高浓度的SO₃、多种重金属组分；
 - 这类烟气用于二转两吸制酸或非稳态转吸制酸，但需要对烟气中的SO₃及部分重金属成分进行预先去除
 - 以低品位矿（含回收料渣）或氧化矿为主的焙烧烟气（低浓度SO₂烟气）
 - 低浓度SO₂(0.1-2%)，伴有多种重金属排放；
 - 这类烟气需要直接进行脱硫、脱硝及脱重金属组分，目前缺少有效、规范的控制技术

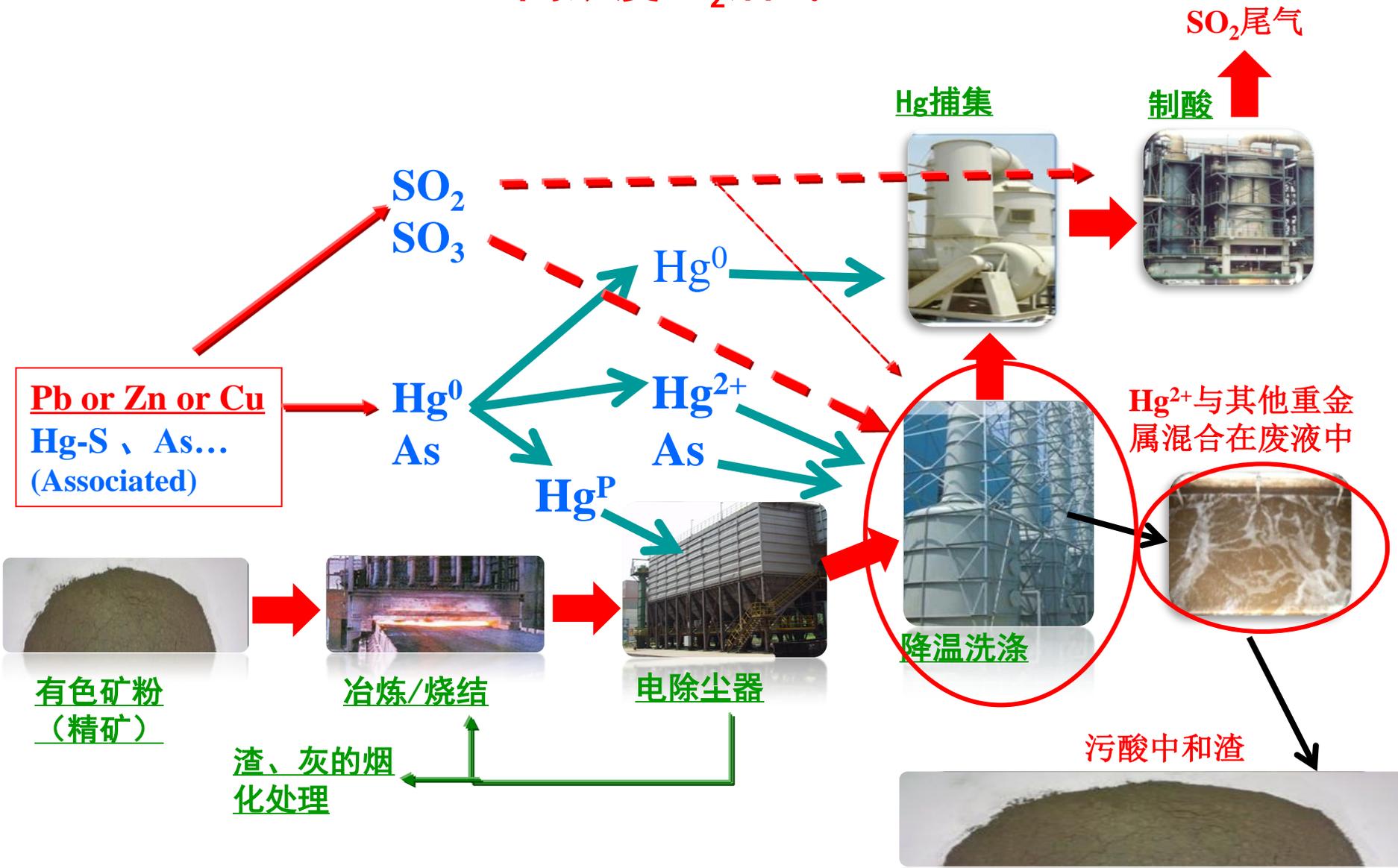


典型冶炼工艺示意



典型有色冶烟气中重金属组分及硫氧化物去向分析

(高浓度SO₂烟气)





有色冶炼行业面临的最主要的环保问题：

- 含重金属导致污酸的难以利用、污酸中重金属在酸性条件难以有效去除问题；
 - 常规的污酸钙法中和技术中，所产生的大量含重金属石膏渣（危废），已经成为行业顽疾及最大的环境隐患；
 - 各种重金属组分的妥善富集、分离与回收
- 问题根本原因：
 - 归结于污酸的产生：烟气中的 SO_3 及在降温洗涤过程中少量 SO_2 的液相氧化；
 - 污酸及其所产生的废渣已成为重金属污染物的主要“载体”



典型冶炼烟气汞排放情况示例*

生产线	有色冶炼烟气汞浓度在各处理阶段的变化趋势(mg/m ³)							
	除尘前*	除尘后	洗涤后	电捕后	波利顿后	制酸后	脱硫后	污酸泥
A-锌冶炼	>12	8.5	7.5	6.5	无： /	0.25	0.18	15-30%
B-锌冶炼	>16	11.0	9.0	8.5	有： 1.2	/	/	>1.0%
C-铅冶炼	>5.0	4.9	<0.4	0.26	无： /	0.08	0.07	/
D-铅冶炼	>3.5	2.7	<0.5	0.36	无： /		0.07	/

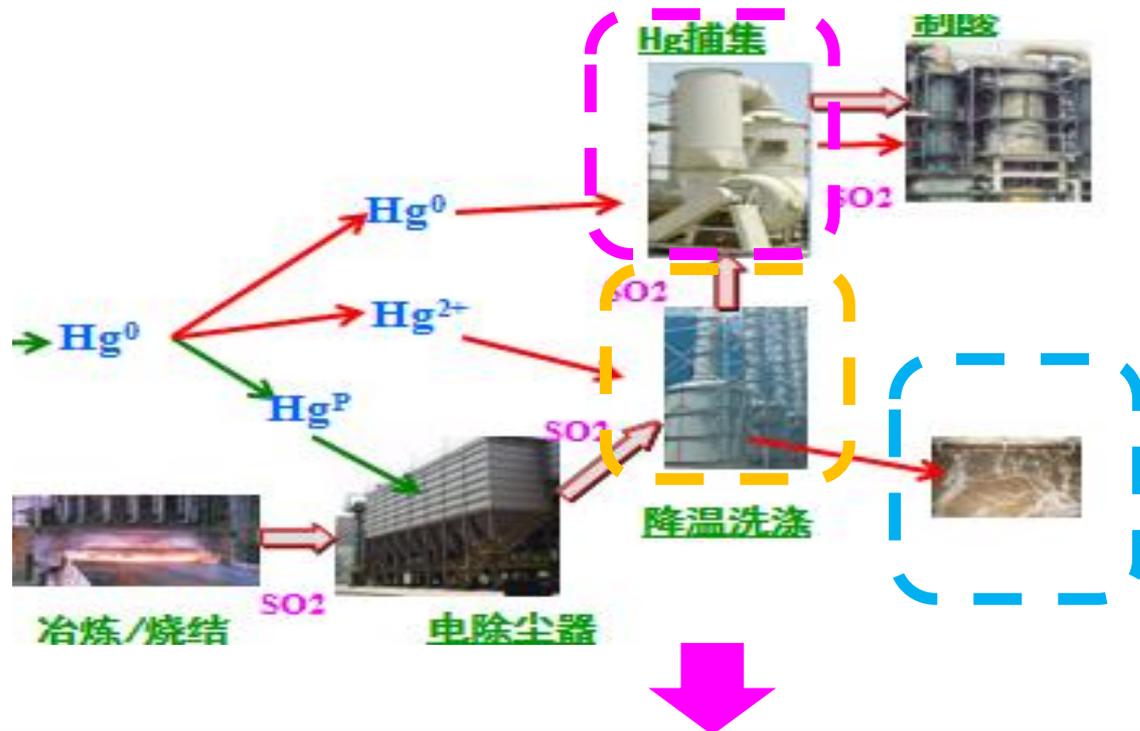
* 注：孤点抽查，随机数据，非普适！



有色行业污染控制技术研发方向建议

- 控制技术手段应注重**全流程**，结合不同污染物的特性，在烟气净化系统中有针对性地采取措施
 - 首先，“**烟气净化技术**”应把好第一道关，在对烟气污染物实施高效减排的同时，尽量减少**难处理次级污染介质**的产生。
 - 在次级污染物的处理过程中，应综合考虑处理成本、资源的可用性及**敏感副产物的减量化**
 - 将**重金属的污染控制与污酸的减量**进行综合考虑
- 处理原则：“能干勿湿”、“能分勿混”、“能物理勿化学”**

3、有色冶炼过程中汞排放控制技术途径探讨



* 吸收法捕集冶烟中零价汞技术的完善与新技术探索

** 冶烟中气态二价汞在污酸洗涤系统中的高效富集与回收方法

*** 用于捕集液相汞的功能吸附剂的研制及作用原理

**** 制酸尾气及非制酸烟气的高效脱硫及协同除汞技术

3.1 吸收法捕集冶烟中零价汞的技术完善及增效机制

- HgCl_2 络合吸收 Hg^0 的作用机制；



通过实验研究及量化计算，确认了零价汞逆歧化反应的活性次序



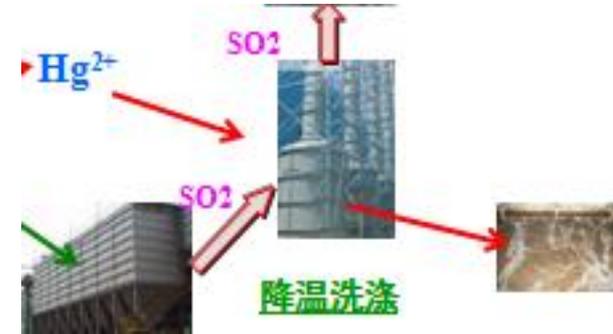
HgCl_2 络合吸收 Hg^0 的平衡转化率 $\sim 0.6\%$

如何强化该吸收过程是关键！

2) 冶烟中气态二价汞在污酸洗涤系统中的高效富集与回收原理

Q1: 冶烟洗涤过程中 Hg^{2+} 去哪了 & 为什么?

Q2: 在洗涤系统中能否发生Re-emission反应?



- **但**, 对实际冶烟洗涤系统初步测试发现, 烟气 Hg^0 并未明显增加
- **而且**, 发现洗涤污酸泥中 Hg-Se 共存相关性极高, 且汞在污酸泥中的浓度有时甚至可高达30%以上?

不同形态汞与不同形态硒的相互作用机制?

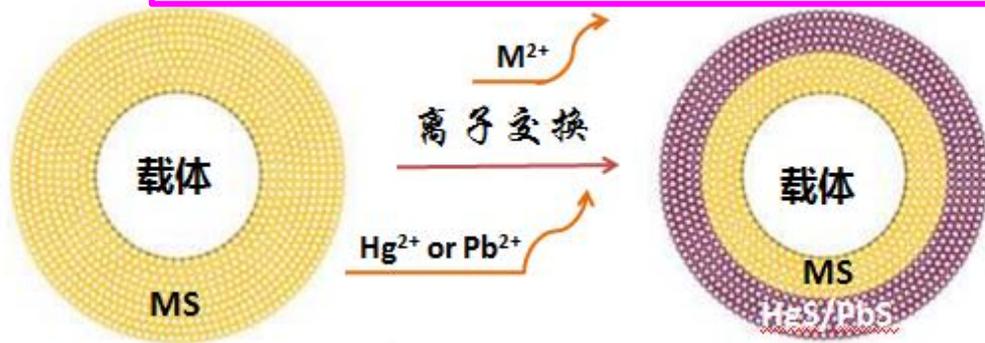


** 在下游没有汞(Hg^0)回收装置时, 以减少如何将冶烟汞调控为 Hg^{2+} ?

3) 污酸废液中高效除汞吸附材料

- **Na₂S**可溶性，在酸性环境易以**H₂S**形式逃逸，且所生产的硫化物靠自身过饱和产生细微颗粒，沉淀困难；
- 研究基于**ZnS**纳米晶的巨大比表面积和快速离子交换性能，通过原位负载制备了一种**ZnS/Al₂O₃**纳米晶新型高效重金属吸附剂。
- 发现并证实**ZnS**纳米晶可与**Hg²⁺**发生离子交换，纳米晶的粒度对离子交换性能高低起重要作用，较小尺寸的纳米晶可快速与**Hg²⁺**实现交换，表现出优越的吸附性能。

(缓慢释放—Control led release)





4、总结与展望

- 我国有色行业生产规模过大，造成的常规气、水污染及重金属污染的问题突出；
 - 应加强多角度审视，拓宽思路！
- 我国有色行业烟气污染控制总体水平落后，行业封闭，污染控制新技术的接受程度偏保守。
 - 应加强行业引导及配套环保设施的升级！
- 以烟气净化为主线，抓好污酸的减量、重金属的归趋调控、多资源回收利用及低渣中和等技术的革新应作为本领域污染控制技术的主要发展方向。



感谢倾听！

感谢国家973、863及NSFC等项目的资助！

感谢有关合作单位的支持！

感谢课题组各位成员的努力！

(对部分引用但未标注的文献作者，一并表示感谢)