

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2020042801

马强, 王学谦, 宁平, 等. 大气铊污染现状及治理技术研究进展[J]. 环境化学, 2020, 39(12): 3362-3370.

MA Qiang, WANG Xueqian, NING Ping, et al. Status of atmospheric thallium pollution and research progress of treatment technology [J]. Environmental Chemistry, 2020, 39(12): 3362-3370.

大气铊污染现状及治理技术研究进展*

马强^{1,2} 王学谦^{1**} 宁平¹ 王郎郎¹ 徐博雯¹
陈军辉² 黄嘉珩³ 郝吉明⁴

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500; 2. 四川省生态环境科学研究院, 成都, 610041;
3. 中国电信成都分公司, 成都, 610000; 4. 清华大学环境科学与工程研究院, 北京, 100084)

摘要 铊及其化合物是一类毒性强, 传播广泛的大气污染物. 铊的气态污染主要来源是矿物冶炼、火力发电、水泥等行业. 铊及其化合物毒性高而排放量较低, 已经在国内外富铊地区引起中毒事件. 目前, 由于冶炼、火电等行业在国内的飞速发展, 其排放造成的大气铊污染又给人群健康和生态安全造成了严重的威胁. 铊进入大气后, 能够伴随大气活动, 食物链和沉降等与人体接触. 现有的尾气治理措施如除尘和酸洗对废气中的铊具有一定程度的去除效果但不能彻底解决废气中的铊污染问题. 通过对铊不同价态化合物的物理化学特征分析, 将高毒性、易迁移的一价化合物转化为难迁移、低毒性的三价铊氧化物的新思路是可行的.

关键词 气态铊污染, 迁移转化, 污染现状, 改性吸附剂.

Status of atmospheric thallium pollution and research progress of treatment technology

MA Qiang^{1,2} WANG Xueqian^{1**} NING Ping¹ WANG Langlang¹
XU Bowen¹ CHEN Junhui² HUANG Jiaheng³ HAO Jiming⁴

(1. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China;
2. Sichuan Academy of Environmental Science, Chengdu, 610041, China; 3. China Telecom Co. Ltd. Chengdu Branch, Chengdu, 610000, China; 4. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, School of Environment, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract: Thallium and its compounds are widespread air pollutants with extremely toxicity. The primary sources of gaseous pollution of thallium are mineral smelting, thermal power generation and cement. Thallium and its compounds have high toxicity and low emission, which have caused poisoning events in thallium affluent areas. Due to the rapid development of smelting, thermal power, and other industries in China, the atmospheric thallium pollution caused by its emissions poses a severe threat to people's health and ecological security. When thallium enters the atmosphere, it can contact the human body with atmospheric activities, food chains, and

2020年4月28日收稿(Received: April 28, 2020).

* 国家自然科学基金(51868030, 51568027), 国家重点研发计划项目(2017YFC0210500, 2018YFC0213400)和云南省中青年学术和技术带头人后备人才项目(2015HB012)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51868030, 51568027), National Key R&D Program of China (2017YFC0210500, 2018YFC0213400) and the Candidates of the Young and Middle Aged Academic Leaders of the Yunnan Province (2015HB012).

** 通讯联系人, Tel: 13759478133, E-mail: xqwang214@163.com

Corresponding author, Tel: 13759478133, E-mail: xqwang214@163.com

sedimentation. The existing tail gas treatment such as dust removal and acid washing can remove thallium in flue gas to a certain extent, but it can not completely solve the problem of thallium pollution in flue gas. It is feasible to transform the highly toxic and quickly migrating univalent compounds into the trivalent thallium oxides with low toxicity by analyzing the physicochemical characteristics of different valence state compounds of thallium.

Keywords: gaseous thallium pollution, migration and transformation, pollution status, modified adsorbent.

作为一种典型的剧毒分散元素,铊具有在地壳中的丰度低,约 0.45×10^{-6} ,在岩石中极为分散,且形成的元素矿物细小、准确定量测试的难度极大的特点.因此,铊的污染,尤其是在大气中,研究工作进展缓慢.铊的所有化合物都是剧毒物质,详见表 1,对哺乳动物的毒性远大于 Hg、Pb、As 等重金属.其中,铊的还原态卤素化合物因为较低的沸点和较好的水溶性,而兼具剧毒性和广泛的传播能力而危害性极大^[1].铊及其化合物的毒性主要表现在通过消化道、呼吸系统或皮肤表面接触的方式进入人体,由于一价铊在核电荷数和离子半径上与 K^+ 的高度相似性,能阻断血液中钾的供给,并竞争性破坏人体内的钾循环^[2].铊中毒分急性和慢性两种情况.第一,短时间内大量直接接触,或误食,导致对内脏、脑细胞和神经细胞的破坏,造成呼吸困难,导致死亡^[3].第二,因工作环境或地区性原因长期暴露在高铊环境中,铊及其化合物能够在人体内累积长达 30 年以上,主要集中在肾脏和神经系统中,逐渐发病,导致器官衰竭^[3-4].在工作场所周边的空气中,含铊气溶胶含量超过 $0.0039 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$,即可造成周期性疼痛、恶心和盗汗等体征^[5].

表 1 常见铊化合物毒性表

Table 1 Toxicity of common thallium compounds

化合物 Compounds	给药途径 Pathway	毒性 Toxicity	剂量 Concentration/ $(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{bw})$
Tl_2O	经口	LD_{50}	39.0
Tl_2O_3	经口	MLD	5.0
TlCl	经口	LD_{50}	20.5
TlNO_3	经口	LD_{50}	25.0
Tl_2SO_4	经口	LD_{50}	23.0
Tl_2CO_3	皮下	LD_{50}	7.9
$\text{Tl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3)$	经口	LD_{50}	27.3

自 1861 年,元素铊被 William Crookes 首次发现以来,已经在众多领域得到了广泛的应用.硫酸铊最早被应用在治疗皮肤病,后被在农业上用作杀虫剂、灭鼠剂^[6].随着科学界对铊及其化合物毒性的认识逐渐深入,世界各国在 1945 年开始,逐渐限制铊在医疗和农业生产方面的应用,以避免污染环境,危害人类健康.工业上,铊可以作为合金组分,用来提高合金强度,硬度以及赋予材料可抗腐蚀性等特殊用途.1988 年,Cordeiro 等^[7]发现了铊在 110 K 的超导效应,铊成为继钇和铋之后的第三种高温超导体.由于铊的硫化物对红外线有极高的光敏效应,含铊光敏光电管可以在肉眼难以视物的黑夜或浓雾条件下获得良好视野,铊因此得以应用在国防军事领域.随着高技术等领域不断增长的需求,铊排放量呈逐年上升趋势.我国《重金属污染综合防治“十二五”规划》将铊列为工作重点,国务院印发的《“十三五”生态环境保护规划》指出重金属污染防治依然是“十三五”首要任务之一.国际上,美国环境保护署(USEPA)将铊列为优先控制污染物,欧盟早在 2000 年 12 月,欧洲议会和欧洲理事会关于垃圾焚烧的要求中规定,水泥窑联合焚烧垃圾烟气铊的排放限值为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.2015 年,国家环境保护部颁布了《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015),其中规定:大气污染物铊及其化合物的排放限值为 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.根据 Weinig 和 Schmidt^[8]的研究,成人职业性每天通过呼吸作用摄入的铊不超过 1 mg,否则即属于慢性铊中毒高危人群.

我国是世界上含铊矿物最多的 5 个国家之一^[9],含铊矿床主要集中我国南部的云南、贵州、湖南和

广东等,已经发现的含铊矿床有云南南华含铊砷矿^[10]、贵州滥木厂含铊矿床^[11]、广东云浮含铊硫铁矿等.在这些地区,对于含铊矿物,煤炭等资源的开发,已经带来了严重的铊污染,对当地居民的生活环境造成了巨大的破坏,带来了严重的环境威胁^[12].

有色金属冶炼厂、燃煤火力发电厂和水泥厂是大气中铊污染物的主要来源,当铊在生产过程中释放进入大气后,会以氟化物或其他化合物的形式存在于大气中^[13].以锌冶炼为例,其冶炼烟气中铊的含量为 1—6 mg·m⁻³,美国以含铊煤矿为原料的火力发电厂烟气中铊浓度高达 1000 μg·m⁻³,使得厂区周围大气中铊浓度高达 700 ng·m⁻³,从而导致周围人群平均每人每天大约从大气中吸收 4.9 μg 的铊.在一些煤矿和火力发电厂周围的水体中铊高度富集,推测铊是以气态形式迁移进入水体^[14].大气中的铊,可以随着大气环流进行长距离的迁移,并能随着雨、雪的沉降而迁移到地表水体、土壤和植物中^[15],从而形成交叉污染,危害多个生态系统^[16].迄今为止,铊对生态环境的污染,特别是大气中的铊污染没有得到应有的重视.

1 铊的排放特征分析(Thallium emission characteristic analysis)

1.1 气态铊污染的工业来源

从全球铊矿床分布来看,80%的含铊矿物分布在 4 个低温成矿区域内,分别是:中国贵州西南、地中海-阿尔卑斯地区、俄罗斯北高加索和北美卡琳成矿区域.在我国,含铊矿物则主要分布在:云南南华砷-铊矿床、贵州滥木厂汞铊矿床、安徽香泉铊铁矿床和云南金顶铅锌伴生铊矿床^[5].由于铊在世界范围内主要以伴生形式赋存于其他矿物或煤炭中,且铊的化合物大多数是高挥发性的,其熔点(200—500 °C)、沸点(300—800 °C)都较低,因此,有色冶炼、钢铁、火电和水泥等是人类活动向大气排放铊污染的主要行业^[17].

大气铊污染主要来自于工业生产中某些特定的环节.以云浮黄铁矿为例,该矿是储量 2 亿吨的超大型黄铁矿床,原矿中含铊 41.1 μg·g⁻¹,矿石经过焙烧用以生产硫酸.焙烧后,约 36%的铊以 TlF、TlCl 的形式随尾气迁移,11%的铊以可还原态的形式存留在炉灰和炉底渣中^[18];在制酸工段,若以浮选配矿计,约 18%的铊直接以气溶胶的形式进入大气,若原矿配矿,则有 4%的铊进入大气.按照年产量 55000 吨硫酸计算,至少每年向环境排放 50 吨铊,向大气中排放 15—20 吨铊^[19].全国 2017 年铊排放量约为 490 吨^[20].部分产生气态铊的生产流程工艺和气态铊排放具体实例见表 2 和表 3.

表 2 几种产生气态铊的主要工业环节

Table 2 Gaseous thallium releasing industrial processes

工艺 Production	流程 Procedure	气态铊产生过程 Thallium producing	参考文献 Reference
闪速冶炼工艺制铜	原料储备→配料→FF 闪速熔炼(3 种产出物,SO ₂ 烟气,冰铜,炉渣)→CF/FF 吹炼(3 种产出物:SO ₂ 烟气、粗铜、转炉渣)→RF 精炼(2 种产出物阳极铜,阳极炉渣.)→浇铸→电解	矿石粉碎,熔炼过程,产生 TlF, TlCl 以气态,气溶胶等形式进入大气	[21-22]
密闭鼓风炉炼铅锌	原料储备→配料→熔炼	含铊铁矿石选矿,熔炼过程中,铊由于热效应和强氧化条件从矿石中挥发,飞灰,气态化合物,部分以 PM ₁₀ , PM _{2.5} 的形式进入大气	[21]
热电式火力发电	燃煤破坏→多级燃烧单元→温度转化单元→热能转化单元→水循环	高铊燃煤在破坏和焚烧过程中,不断向大气释放气态铊和含铊化合物	[23]
回转窑生产水泥	爆破矿山→破碎→窑尾预热器→分解炉→回转窑→窑头篦冷机	含铊原料在多级加热过程中,不断分解,产生挥发性铊化合物进入大气	[24-25]
铁焦高炉炼铁	原料储备→配料→制块→喷吹燃烧→冷却系统	喷吹的焦炉煤气和含铊矿石,含铊燃煤在高温条件下迅速释放其中的大量铊进入大气	[26-27]
含硫铁矿硫酸生产	采矿→选矿→备料焙烧→烟气制酸→成品	含铊铁矿石焙烧过程中产生大量含有 Tl 的烟气进入大气 Tl 排放主要受焙烧因素和硫铁矿本身的影响因素影响	[26]

表 3 向大气排放铊的排放实例

Table 3 Gaseous thallium emission examples

地点 Location	排放浓度 Emission concentration/($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	年排放量 Annual emission/t	参考文献 Reference
滇中某铅锌冶炼厂	9.7	5.4	本研究
滇西某排放源	6.2	2.8	本研究
某典型排放源	PM_{10} : 0.07, $\text{PM}_{2.5}$: 0.04	9.5	本研究
粤北某铅锌冶炼厂	PM_{10} : 0.0012, $\text{PM}_{2.5}$: 0.0009	—	本研究
某铜冶炼厂 1	0.8	0.6	[28]
某铜冶炼厂 2	0.4	0.4	[28]
德国某火力发电厂	2.5	1.4	[29]

工业产生的气态铊对于后续的生产环节也产生了巨大的影响.由于大气铊污染主要以可还原态的铊卤化物或颗粒物形式存在,它会潜在地竞争性抑制甚至破坏氧化性催化剂^[30].如在很多冶炼厂后续的制酸工艺中,用到的钒触媒会被铊还原,导致不可逆的催化剂中毒.未经处理的气态铊还可能直接进入后续工艺的产品中,造成产品不纯,甚至品味下降,严重影响经济效益.因此,无论是对于环境保护的目的,还是提升工业生产效率,对于气态铊污染的控制具有十分重要有意义.

1.2 大气中铊污染的迁移转化

人类生产过程中,燃煤火力发电厂,金属冶炼厂以及水泥厂是向大气排放铊污染物的主要来源.铊及其化合物在高温条件下,主要以颗粒态、气态、卤化物、氧化物的形式存在于大气中^[27].进入大气的铊污染物,拥有大气环流进行长距离迁移的能力,并在不同的气象条件下,会伴随着雨雪大风等情况沉降或继续迁移.沉降的还原态铊污染物大多数可以溶于地表水体,吸附于土壤中.水体和土壤内的铊会随着植物吸收进入食物链,并一步步向食物链顶端累积,最终通过消化系统危害人类健康^[31].又或者沉降的铊直接以气溶胶或可吸入颗粒物的形式悬浮在人类生产或生活环境周边^[32],直接通过皮肤接触或消化道进入人类身体,累积在人体中,人类活动造成的铊中毒详见表 4^[33-34].

表 4 工业生产相关的铊污染案例

Table 4 Gaseous thallium pollution cases caused by industry

类别 Classification	时间 Year	病例 Case	症状 Symptom	检测结果 Diagnose	文献 Reference
慢性	1962	贵州兴仁回龙村,矿山开采导致大气铊污染和饮用水污染,1000 多人铊中毒	食欲下降,头痛,四肢麻木,脱发,失明,严重者死亡	铊尿超标	[35]
	1981	原西德北部某水泥厂,含铊粉尘和气溶胶扩散,导致 1164 例急性铊中毒.	头晕,恶心,四肢疼痛	铊尿	[17]
	1986	瑞士某火电厂,高浓度铊尾气释放,工厂周边铊空气含量高达 $700 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,数百人受到影响	四肢麻木,食欲下降,失明	铊尿	[36]
	1991	克罗地亚某水泥厂,使用高铊矿石,导致工厂周边含铊 $\geq 2500 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,影响周围数个平方公里的居民	头晕,恶心,部分脱发,严重者四肢肿痛	铊尿,头发含铊超标	[28]
	1997	江西上高县 6 个自然村因冶炼工厂超标向大气,水源排放铊污染物,200 人中毒	食欲不振,呕吐,浑身无力,脱发	体内铊超标,铊尿	[37]
急性	2004	贵州兴仁,铊中毒	双腿麻木,疼痛,皮肤青紫色,一夜脱发	铊尿超标 1000 倍	[38]
	2006	贵州遵义,铊中毒	周身组织疼痛,脱发,进食困难,丧失语言能力	铊尿超标 400 倍	[39]

值得注意的是,水圈的铊污染物也可以通过气化的形式,重新进入大气、岩石圈的铊污染物可以通过风化、粉尘等形式进入大气圈.然而,所有铊污染物最终都会累计在生物圈中^[33].因此,大气中铊污染物不是独立的,由于铊及其化合物低熔沸点,高溶解性等特征,导致铊的污染是立体式的,交叉式的,能

够危及包括水圈、岩石圈、大气圈生物圈全部,详见图 1.因此,铊污染的治理,尤其是其中迁移性最强,危害却最容易被忽视的大气铊污染,尚未得到足够重视.研究大气铊污染对环境造成的危害,工业产生的含铊废气治理问题的解决已经迫在眉睫.

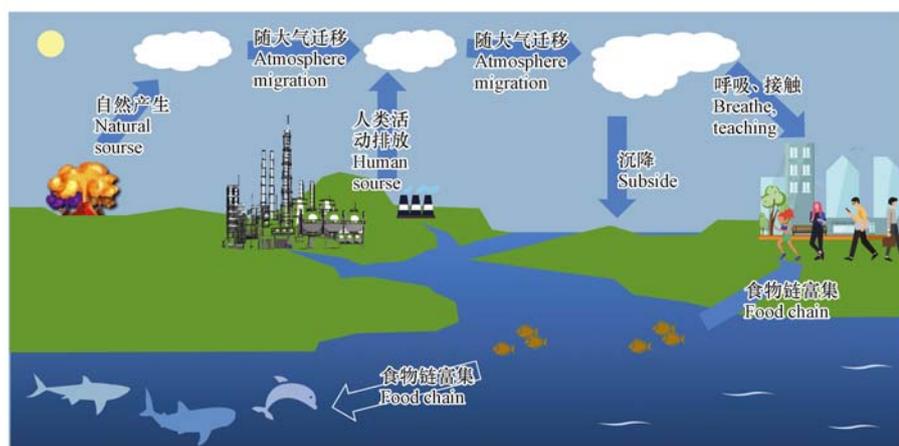


图 1 大气中铊污染的迁移转化污染示意图

Fig.1 Pollution and cycle of gaseous thallium in the atmosphere

2 气态铊污染控制技术的研究 (Research on gaseous thallium pollution control technology)

基于铊及其化合物低熔沸点,还原态铊的易溶解性等特点,结合生产工艺流程.可以从源头缩减、过程控制、尾气处理等 3 个方面来减少气态铊的排放量.

2.1 源头控制减少气态铊污染

由于铊元素的地理分布不均且伴生成矿的特性,矿石煤炭中含铊量区别极大(0—24.31% wt).应尽量限制或减少高铊矿石、矿粉或煤炭的使用.

针对含铊量比较高的国内西南地区,例如广东、贵州和云南等省,进行背景值地区调查,并对暴露在地表、岩石和水体的单元释放铊潜力做评估,以确定铊从人类开发活动向大气释放的潜力.对于含铊量明显高于平均值的地区,应该限制开发采矿业,建筑工程也应该避开高铊地区和地质体.与此同时,应减少含铊矿石和含铊煤炭的使用量,建立健全相应的铊含量检测办法和管理机制.

2.2 生产过程控制减少气态铊污染

在生产过程中,有针对性地设计新的生产工艺,降低反应温度,或者缩短高温段反应时间,能有效减少气态铊的排放.以铅锌冶炼为例,替换掉需要高温烧结焙烧的烧结-鼓风炉炼铅法,而采用直接熔炼炼铅法(Kivcet 法、QSL 法和 AUSMELT 法等),极大地缩短了高温段工艺流程,可以减少 60%以上的气态铊污染排放^[40-41].

与此同时,也可以对现有工艺进行改进优化,使其避免或缩短产生铊的生产工艺流程.在这其中,最成功的方法是在高温焙烧段采用密闭和负压技术.如鼓风炉采用密闭双料钟加料;对烧结机、各落料点、破碎机等半密闭设备配置局部净化设施,并全过程维持高负压操作;对于物料,尤其是粉料,炉渣等物,进行真空输送,密闭保存等方法.也可以有效减少气态铊和含铊炉尘被排放到大气中^[42].

为了进一步保护工人的身体健康,必须在车间内部实时监测粉尘和铊含量,加强车间通风,定期检查生产设备密闭情况,将车间内铊含量降低到允许浓度以下,对于铊相关生产行业,强调车间内新鲜空气交换设备的必要性.对作业人员进行安全教育,增强防患意识,严格遵守作业制度;工作时穿戴好防护口罩、鞋帽、工作服,必要时使用隔离式空气呼吸器,防止含铊的有毒物质通过呼吸系统和皮肤接触进入体内^[43].

根据王春霖等的研究^[44],约 60%的铊以酸可交换态、可还原态和残渣态结合在炉灰、炉渣中.而这些生产废物如不经过适当处理,其中的铊在各种条件下均可能再次挥发到空气中,造成二次污染.据此,可以采用联合浸取法、分馏、电解、分步萃取和分步结晶法等方法,对含铊比例较高的生产废料(如回收

烟尘、烧结、铜镉废渣和锌粉)再次加工,回收其中的铊^[45-46].这样做第一减少了铊二次排放量;第二,由于铊在工业生产中也扮演着重要的角色,可以产生巨大的经济效益.

2.3 尾气处理减少气态铊污染

2.3.1 现有工艺对铊的去除效率

在静电除尘器中,烟气的温度依然较高,约 100—200 °C,且细颗粒物在此工艺过程中浓度上升,提供了较好的催化氧化条件,有一部分还原态铊在此转化为氧化态铊.由于细颗粒物在静电除尘器中会带上负电荷,带正电的铊离子很容易吸附在细颗粒物表面,随之进入除尘灰.这也就解释了静电除尘能较好地去除尾气中的铊离子.

相对而言,布袋除尘器去除铊的效率更高于静电除尘器.这是由于布袋除尘能更有效地去除细小颗粒物.在布袋过滤的整个过程中,烟气、飞灰的停留时间较长,温度更低,且布袋内侧的滤饼层能提供较好的接触环境,这些都促进了气态铊的转化与吸附.

含铊矿石和含铊煤炭在焙烧过程中,有约 36%的铊转变为低沸点化合物,以气态(或气溶胶)的形式进入炉气,在后续工序中冷却并部分沉降富集下来.根据陈永亨课题组对广东云浮硫铁矿焙烧制酸的全工艺进行了铊的实测和金属平衡研究^[47],结果表明,矿石原料中 46.9%的铊在焙烧工段进入到烟气中,干法除尘(包括余热锅炉降尘、旋风除尘、电除尘)对烟气中铊的去除率为 22.1%,湿法洗涤对铊的去除率为 25.3%,电除雾对铊的去除率为 0.7%,制酸工段对铊的去除率为 32.9%.适当搭配现有的除尘、淋洗等工艺,可以去除超过 60%尾气中的铊及其化合物.

在谢文彪^[47]关于含铊硫铁矿的研究基础上,吴颖娟等进一步细化了先有尾气处理各个常见工序对铊的去除作用.若尾气经过酸洗,可以将 18%的铊及其化合物以还原态铊离子的形式洗入废液^[27];由于焙烧后,铊富集的大小次序均为:微飞灰>洗涤渣>旋风渣>锅炉渣>炉底渣,所以,各种除尘工艺均能够削减尾气中的铊,旋风除尘可以去除 10.4%的铊及其化合物;湿法除尘可以去除 0.31%的铊及其化合物;除雾器能去除 0.18%的铊及其化合物.

以上提到的尾气处理技术大部分已经在全国相应的厂矿、火电等企业实施,初步对含铊尾气有一定的去除效果.但是整体而言,并不能将铊排放量降低到安全值以内,相应企业对于排放点周围的居民和现场工作人员具有极大的铊中毒威胁.

2.3.2 研发催化剂和吸附剂去除尾气中的铊

根据 Hajdu 等的研究调查,在与铊相关的火电厂、铊合金冶炼厂以及水泥厂附近空气中,仅有一价铊存在^[48].这是由于铊主要拥有一价和三价两种化合价态.其中,相较于一价铊化合物,三价铊氧化物具有不溶于水,不易迁移且低毒性的特性.因此,铊也常以一价铊卤化物的形式进行大气迁移,而不能以三价铊氧化物的形式迁移.这一特性也为去除铊的大气污染带来了新的思路,即研发针对气态铊的吸附剂和催化剂.通过将可还原态的铊氧化为三价铊氧化物,并捕捉固定在吸附剂内,就可以有效防止铊通过飞灰,大气凝胶等形式迁移到自然环境中去.同时,被氧化并捕捉在吸附剂内的铊可以通过酸洗,还原后通过电解,萃取等工艺回收.一方面,经济高效地降低了铊的大气污染,与此同时,又可以变废为宝,增加额外的经济效益.以西南地区某铅锌矿含铊 40 mg·kg⁻¹计算,一个年产 20 万吨的铅锌冶炼企业,可以通过上述工艺,每年产生额外数以千万计的经济效益.

根据 Li 等的研究,活性氧化锰可以通过催化氧化的方式,有效去除水体中的铊污染物^[49].由于大比表面积的微孔材料对铊污染物具有极佳的吸附作用,已经有很多研究表明,在水体中,活性炭能有效减少铊污染物^[50].因此,本课题组也在此基础上,研发了活性炭负载氧化锰催化剂(Mn-AC)和有机金属框架材料负载氧化锰(Mn-MOF)及有金属材料负载氧化铜催化剂(Cu-MOF)^[51].上述 3 种催化剂均可以在短时间内在氧气参与的条件迅速氧化尾气中的可还原态铊,见图 2,并利用微孔材料载体将氧化态铊捕捉.且在常温到 150 °C 的条件下,均有超过 90%的去除效率.

3 结论与展望(Results and perspectives)

总体而言,现阶段,无论是国际上,还是国内,对于人类工业生产造成的铊污染现状认知还不够深刻明确.尽管我国已经在水体和土壤方面实施了严格的铊污染管控措施,制定了相应的标准.但是对于大

气中的铊污染,尚无任何法律法规出台,科学界也缺乏相应的含铊尾气去除技术研究,亦或是针对铊的清洁生产技术研究.

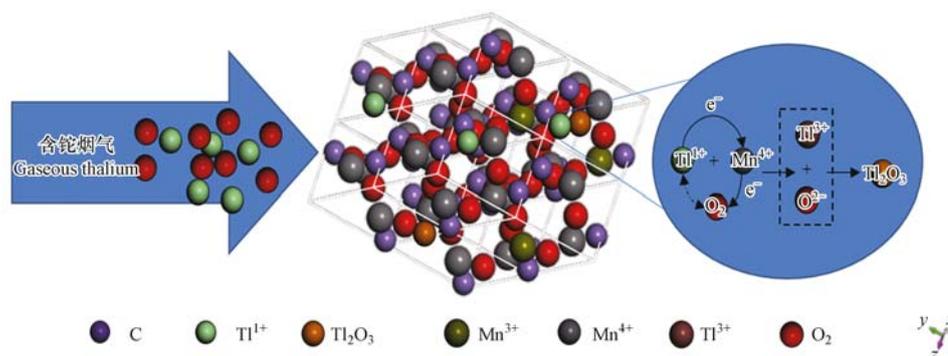


图 2 催化氧化去除可还原态铊机理图

Fig.2 The graphical catalytic oxidation of thallium

本文总结了近年来大气铊污染事件,并分析了工业生产过程中造成大气铊污染的工艺流程.得出大气中铊污染现状十分严重,亟待治理的结论.大气中铊污染问题对于居民身体健康、工业生产和利润以及环境保护等诸多方面有及其重要的意义.对此,一方面可以通过生产源头控制,过程控制的方法减少气态铊排放.另一方面,需要针对铊污染的特性,研发出尾气控制技术.本文介绍的改性催化剂就是一种工业上控制尾气铊污染的新思路.

参考文献 (References)

- [1] ERSHOV B G, HENGLEIN A. ChemInform abstract: Optical spectrum and some chemical properties of colloidal thallium in aqueous solution [J]. Cheminform, 1993, 97(13): 3434-3436.
- [2] SADDIQUE A, PETERSON C D. Thallium poisoning: A review [J]. Veterinary & Human Toxicology, 1983, 25(1): 16-22.
- [3] DAVIS L E, STANDEFER J C, KORNFELD M, et al. Acute thallium poisoning: Toxicological and morphological studies of the nervous system [J]. Annals of Neurology, 2010, 10(1): 38-44.
- [4] HIRATA M, TAODA K, ONOOGASAWARA M, et al. A probable case of chronic occupational thallium poisoning in a glass factory [J]. Industrial Health, 1998, 36(3): 300-303.
- [5] MADEJÓN P. Thallium [J]. Environmental Pollution, 2013, doi:10.1007/978-94-007-4470-7_23.
- [6] LAIA C B, SòNIA S, GEMMA M E, et al. Anagen effluvium due to thallium poisoning derived from the intake of chinese herbal medicine and rodenticide containing thallium salts [J]. Journal of Dermatology, 2015, 42(10): 1027-1029.
- [7] CORDERO M M. Superconduction: Thallium's merits [J]. IEEE Potentials, 2002, 9(1): 28-31.
- [8] WEINIG E, SCHMIDT G. On the distribution of thallium in the organism in fatal thallium poisoning [J]. Arch Toxikol, 1966, 21(4): 199-215.
- [9] 谢文彪, 陈永亨, 陈穗玲. 硫铁矿焙烧灰渣中铊分布规律及环境效应的研究 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, 19(3): 204-206.
XIE W B, CHEN Y H, CHEN H L, Study on the distribution of thallium in calcined cinders of pyrite and its environmental effect [J]. Mineral Rock Geochemistry Bulletin, 2000, 19(3): 204-206 (in Chinese).
- [10] 张兴茂. 云南南华铊矿床的矿床和环境地球化学 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, 17(1): 44-45.
ZHANG X M, Deposit and environmental geochemistry of the nanhua arsenic-thallium deposit in Yunnan Province [J]. Mineral Rock Geochemistry Bulletin, 1998, 17(1): 44-45 (in Chinese).
- [11] 张忠, 陈国丽, 张宝贵, 等. 滥木厂铊矿床及其环境地球化学研究 [J]. 中国科学: 地球科学, 1999, 29(5): 71-77.
ZHANG Z, CHEN G L, ZHANG B G, et al. Study on environmental geochemistry of the Thallium deposit in Lanmuchu [J]. Chinese Science: Earth Science, 1999, 29(5): 71-77 (in Chinese).
- [12] CAMPANELLA B, CASIOT C, ONOR M, et al. Thallium release from acid mine drainages: Speciation in river and tap water from valdicastello mining district (northwest Tuscany) [J]. Talanta, 2017, 171: 255-261.
- [13] VIRARAGHAVAN T, SRINIVASAN A. Thallium: Environmental pollution and health effects [J]. Encyclopedia of Environmental Health, 2011: 325-333.
- [14] PETER A L J, VIRARAGHAVAN T. Thallium: A review of public health and environmental concerns [J]. Environment International, 2005, 31(4): 493-501.

- [15] TREMEL A, MASSON P, GARRAUD H, et al. Thallium in french agrosystems—II. Concentration of thallium in field-grown rape and some other plant species [J]. *Environmental Pollution*, 1997, 97(1/2): 161.
- [16] LAW S, TURNER A. Thallium in the hydrosphere of south west England [J]. *Environmental Pollution*, 2011, 159(12): 3484-3489.
- [17] WALDRON H A. Environmental health criteria [J]. *Occupational & Environmental Medicine*, 1976, 33(6): 608-611.
- [18] 吴颖娟, 陈永亨, 张汝国, 等. 淋滤条件对矿物废渣中铊释放的影响 [J]. *环境化学*, 2002, 21(1): 78-82.
WU Y J, CHEN Y H, ZHANG R G, et al. The effect of thallium release in mineral slag under leaching condition [J]. *Environmental Chemistry*, 2002, 21(1): 78-82(in Chinese).
- [19] 涂军桥. 云浮硫铁矿伴生铊分布特征及迁移富集规律 [J]. *现代矿业*, 2013, 29(9): 68-69.
TU J Q, Distribution characteristics and migration and enrichment rule of associated thallium in Yunfu Pyrite Mine [J]. *Morden Mine*, 2013, 29(9): 68-69(in Chinese).
- [20] 周涛发, 范裕, 袁峰, 等. 铊的环境地球化学研究进展及铊污染的防治对策 [J]. *地质论评*, 2005, 51(2): 181-188.
ZHOU T F, FAN Y, YUAN F, et al. Research progress of environmental geochemistry of thallium and countermeasures for prevention and control of thallium pollution [J]. *Geological Review*, 2005, 51(2): 181-188(in Chinese).
- [21] 马荣骏. 铜铅锌冶炼中稀散金属的综合回收(续) 第三部分 铊、铼、硒、碲的回收 [J]. *有色金属(冶炼部分)*, 1978(11): 43-48.
MA J R, Comprehensive recovery of dispersed metals in copper, lead and zinc smelting, nonferrous metals [J]. *Nonferrous Metals (Smelting)*, 1978(11): 43-48(in Chinese).
- [22] 郭天立, 程永强, 奚英洲. 锌铅铜冶炼中铊的治理途径探索 [J]. *中国有色冶金*, 2015, 44(1): 67-70.
GUO T L, CHENG Y Q, XI Y Z, Exploration of thallium treatment in zinc, lead and copper smelting [J]. *Chinese Nonferrous Metallurgy*, 2015, 044(1): 67-70(in Chinese).
- [23] 张冬生. 山东乳山金矿区及外围铊地球化学找矿研究 [J]. *环境科学*, 1988, 9(2): 31-34.
ZHANG D S, Geochemical prospecting for thallium in rushan gold mine and surrounding area of Shandong Province [J]. *Environmental Sciences*, 1988, 9(2): 31-34(in Chinese).
- [24] 小西正芳. 水泥制造设备中的铊的回收方法及回收装置 [P]. [2011-2-16]
MASAYOSHI K. Methods and devices for recovery of thallium in cement manufacturing equipment [P]. [2011-2-16](in Chinese).
- [25] 韩恒斌, 倪哲明. 无载体泡沫塑料吸附平台石墨炉原子吸收法测定土壤、河底泥、煤灰灰、水泥样品中痕量铊 [J]. *环境化学*, 1983, 2(2): 46-51.
HAN H B, NI Z M, Determination of trace thallium in soil, river sediment, coal fly ash and cement samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry without carrier foam adsorption platform [J]. *Environmental Chemistry*, 1983, 2(2): 46-51(in Chinese).
- [26] 王春霖, 陈永亨, 张平, 等. 含铊硫铁矿生产硫酸过程中铊的排放特性 [J]. *环境化学*, 2011, 30(11): 1894-1899.
WANG C L, CHEN Y H, ZHANG P, et al. Thallium release in the process of sulfur acid production with tl-containing pyrite roasting [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(11): 1894-1899(in Chinese).
- [27] 吴颖娟, 杨春霞, 陈永亨, 等. 黄铁矿焙烧产物中铊的分布和环境贡献 [J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2009, 8(5): 62-67.
WU Y J, YANG C X, CHEN Y H, et al. Distribution and environmental contribution of thallium in pyrite roasting products [J]. *Journal of Guangzhou University*, 2009, 8(5): 62-67(in Chinese).
- [28] ŠKRBEČ A, HRŠAK J, VADIĆ V, et al. Soil Contamination by thallium from a cement industry [J]. *Treći Hrvatski Znanstveno-stručni Skup Zaštita Zraka*, 2001 (1): 349-353.
- [29] BROCKHAUS A, DOLGNER R, EWERS U, et al. Intake and health effects of thallium among a population living in the vicinity of a cement plant emitting thallium containing dust [J]. *International Archives of Occupational & Environmental Health*, 1981, 48(4): 375-389.
- [30] XIAO T, YANG F, LI S, et al. Thallium pollution in China: A geo-environmental perspective [J]. *Science of the Total Environment*, 2012, 421/422(1): 51-58.
- [31] 谢文彪, 常向阳, 陈穗玲, 等. 铊资源的分布及利用中的环境问题 [J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2004, 3(6): 510-514.
XIE W B, CHANG X Y, CHEN S L, et al. Environmental problems in the distribution and utilization of thallium resources [J]. *Journal of Guangzhou University*, 2004, 3(6): 510-514(in Chinese).
- [32] 邓红梅, 陈永亨. 水中铊的污染及其生态效应 [J]. *环境化学*, 2008, 27(3): 363-367.
DENG H M, CHEN Y H. Thallium pollution and its ecological effect in water [J]. *Environmental Chemistry*, 2008, 27(3): 363-367(in Chinese).
- [33] 刘娟, 王津, 陈永亨, 等. 大气气溶胶中铊污染问题的研究进展 [J]. *有色冶金设计与研究*, 2013, 34(3): 79-81.
LIU J, WANG J, CHEN Y H, et al. Research progress of thallium pollution in atmospheric aerosols [J]. *Design and Research of Nonferrous Metallurgy*, 2013, 34(3): 79-81(in Chinese).
- [34] HRŠAK J, ŠKRBEČ A, BALAGOVI I, et al. Thallium content in zagreb air [J]. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 2003, 71(1): 131.
- [35] 黄丽春, 霍学义. 兴仁县回龙村矿石、废矿渣对周围环境的铊污染调查 [J]. *工业卫生与职业病*, 1996, 22(3): 158-160.
HUANG L C, HUO X Y. Investigation on thallium pollution of ore and waste slag in Huilong Village, Xingren County [J]. *Industrial*

- Hygiene and Occupational Disease, 1996, 22(3): 158-160(in Chinese).
- [36] LI J, SUN C. Evaluation of the migration of thallium, cadmium, vanadium, and chromium from a thermal power plant [J]. Environmental Earth Sciences, 2016, 75(5): 388.
- [37] 尹明根, 李文斌. 42 例铊中毒随访检查结果分析 [J]. 中国工业医学杂志, 1993, 6(4): 223-224.
YIN M G, LI W B. The Results of 42 cases of thallium poisoning were analyzed. [J]. Chinese Journal of Industrial Medicine, 1993, 6(4): 223-224(in Chinese).
- [38] 黎季瑜, 黄丽春, 潘建敏, 等. 关于兴仁县回龙村慢性铊中毒的调查研究(第二次远期后果追踪观察) [J]. 贵州医药, 1986(6): 37-39.
LI J Y, HUANG L C, PAN J M, et al. Investigation on chronic thallium poisoning in Huilong Village, Xingren County [J]. Guizhou Medicine, 1986(6): 39-39(in Chinese).
- [39] 王国梅. 贵州遵义地区地方性铊中毒调查 [J]. 微量元素与健康研究, 1991(2): 48-49.
WANG G M, Investigation of endemic thallium poisoning in Zunyi, Guizhou Province [J]. Trace Elements and Health Studies, 1991(2): 48-49(in Chinese).
- [40] MELCHER D L G, MULLER D L E, WEIGEL D L H. The KIVCET cyclone smelting process for impure copper concentrates [J]. JOM, 1976, 28(7): 4-8.
- [41] HUGHES S. Applying ausmelt technology to recover Cu, Ni, and Co from slags [J]. JOM, 2000, 52(8): 30-33.
- [42] 王春霖, 张永波, 陈永亨. 重金属铊在典型排放源周边大气颗粒物中的形态及来源分析 [J]. 环境保护科学, 2016, 42(2): 114-119.
WANG C L, ZHANG Y B, CHEN Y H. Morphology and source analysis of thallium in atmospheric particulates around typical emitter [J]. Environmental Protection Science, 2016, 42(2): 114-119(in Chinese).
- [43] 刘志宏, 李鸿飞, 李启厚, 等. 铊在有色冶炼过程中的行为和危害及防治 [J]. 山西化工, 2007, 27(6): 47-51.
LIU Z H, LI H F, LI Q H, et al. Behavior, harm and prevention of thallium in nonferrous smelting process [J]. Shanxi Chemical Industry, 2007, 27(6): 47-51(in Chinese).
- [44] 王春霖, 陈永亨, 王津, 等. 粤西某工厂周边大气细颗粒物中铊的分布特征[C]//中国矿物岩石地球化学学会第 15 届学术年会论文摘要集(3), 2015.
WANG C L, CHEN Y H, WANG J, et al. Distribution characteristics of thallium in atmospheric fine particulate matter around a factory in west Guangdong[C]// Abstracts Of Papers From The 15th Annual Meeting of the Geochemical Society(3), 2015(in Chinese).
- [45] 末永近志, 刘荣瑞. 佐贺关冶炼厂金属铊的生产 [J]. 中国有色冶金, 1991(5): 35-39.
WO Y J Z, LIU R R. Production of thallium in Saga Smelter [J]. Chinese Nonferrous Metallurgy, 1991(5): 35-39(in Chinese).
- [46] 邵传兵, 鲁兴武, 马爱军, 等. 萃取法从含铊烟尘中综合回收稀散金属的研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2014(10): 57-58.
SHAO C B, LU X W, MA A J, et al. Comprehensive recovery of dispersed metal from thallium-containing soot by extraction method [J]. Nonferrous Metals, 2014(10): 57-58(in Chinese).
- [47] 谢文彪, 陈永亨, 陈穗玲, 等. 云浮硫铁矿及其焙烧灰渣中元素铊的组成特征 [J]. 矿产综合利用, 2001(2): 23-25.
XIE W B, CHEN Y H, CHEN S L, et al. Composition characteristics of thallium in Yunfei pyrite and its calcined ash [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2001(2): 23-25(in Chinese).
- [48] HAJDU S, NESSLER F. ChemInform abstract: Chemistry, physics, and occurrence of thallium and its compounds [J]. Cheminform, 1986, 17(19): 752-755.
- [49] LI H, LI X, XIAO T, et al. Efficient removal of thallium(I) from wastewater using flower-like manganese dioxide coated magnetic pyrite cinder [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 353: 867-877.
- [50] REHMAN S U, ULLAH N, KAMALI A R, et al. Study of thallium(III) adsorption onto multiwall carbon nanotubes [J]. Carbon, 2013, 55(6): 375-381.
- [51] MA Q, JIA L, WANG X, et al. Efficient removal of thallium from flue gas using manganese-based mof catalysts by gas-solid phase catalytic oxidation and adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020.doi:10.1021/acs.iecr.0c01676