

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2020.03.001

李爱民, 杨福胜, 郝帅, 等. 基于热脱附法的汞污染土壤修复研究进展. 土壤, 2020, 52(3): 433–438.

基于热脱附法的汞污染土壤修复研究进展^①

李爱民¹, 杨福胜^{2*}, 郝帅², 郭焱³

(1 山西省岩矿测试应用研究所, 太原 030001; 2 西安交通大学陕西省能源化工过程强化重点实验室, 西安 710049; 3 西安交通大学环境工程系, 西安 710049)

摘要: 以汞为代表的重金属土壤污染已成为当前最受关注的环境议题之一。为去除土壤中的汞成分, 使土壤满足工农业使用要求, 人们已提出了多种技术手段, 其中热脱附法以其诸多优点受到了大量关注。本文详细介绍了热脱附法的装置和工作原理, 并根据已有研究和工程案例总结了该方法用于汞污染土壤修复应注意的问题, 以及后续技术发展的方向。

关键词: 土壤; 汞污染; 热脱附; 原位修复

中图分类号: X53 **文献标志码:** A

Research Progress on Remediation of Mercury-contaminated Soil Using Thermal Desorption Method

LI Aimin¹, YANG Fusheng^{2*}, HAO Shuai², GUO Yan³

(1 Shanxi Institute of Rock Ore Test and Application, Taiyuan 030001; 2 Shaanxi Key Laboratory of Energy Chemical Process Intensification, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049; 3 Department of Environmental Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract: Nowadays, the soil contamination from heavy metals, e.g. Hg, has become one of the most important environmental issues. In order to remove Hg from the soil and fulfill the requirements of industrial or agriculture use, numerous measures were proposed. Thermal desorption among them is paid much attention due to some unique advantages. The paper described the system layout and general working principle of thermal desorption. In addition, the key points when adopting this method for Hg-contaminated soil remediation, were summarized according to the existing scientific studies and engineering cases. Finally, the direction for future development of the technique was also pointed out.

Key words: Soil; Mercury contamination; Thermal desorption; In-situ remediation

汞污染是一个全球性问题, 直接关系到人类的健康和发展。2013 年, 联合国环境规划署通过首个控制汞污染的水俣公约(Minamata Convention), 就具体限排范围做出了一系列规定。2016 年 4 月, 受国务院委托, 时任环保部长陈吉宁作关于提请审议批准《关于汞的水俣公约》的议案的说明。

随着工、农业的迅速发展, 汞在生产和使用过程中被大量排放, 并通过大气沉降、污水灌溉等多种途径进入土壤, 使得土壤受汞污染情况日趋严重。汞在土壤中以金属汞、无机结合态汞和有机结合态汞等多种形态存在^[1], 且具有持续性、迁移性、沉积性和生物富集的特点, 其中甲基苯通过食物链, 在高营养级

生物中高度富集, 并最终对人的中枢神经造成严重危害^[2]。经过长期研究与实践, 目前国内外在含汞土壤治理与修复方面已经发展出了多种技术, 按照作用原理可以归纳为物理法、淋洗法、稳定固化法、热脱附法、生物法等等^[3-7]。其中热脱附法(thermal desorption)是一种较为成熟、处理结果确切可靠、可针对多种污染物的技术手段^[8], 也是美国国家环保署(Environmental Protection Agency, EPA)推荐的在较高汞浓度范围(>260 mg/kg)使用的方法, 在国外已经有大量成功案例。遗憾的是, 国内学者对于相关工艺及设备开发的研究尚比较分散, 文献中对此也缺乏专门、系统的介绍。为此本文拟在收集现有国内外研究报道的基

①基金项目: 山西省地质勘查局科技创新项目(sxdkj201609)资助。

* 通讯作者(yang.fs@xjtu.edu.cn)

作者简介: 李爱民(1969—), 男, 山西绛县人, 所长, 高工, 主要研究方向为矿产资源综合利用及伴生污染防治。E-mail: liaimin1969@163.com

础上加以分析、总结,以期完整呈现热脱附法应用于含汞污染土壤修复治理的技术发展脉络,为从事相关研究开发的企业和技术人员提供借鉴。

1 热脱附原理及装置

热脱附属于热处理方法的一种,是通过直接或间接加热使土壤中的污染物经过相变、精馏、氧化、热解等过程逸出,从而与土壤分离并加以去除的技术方

法,常用于多氯联苯、农药、含氯溶剂、烃类等物质污染^[9-13]的治理,张攀等^[14]曾针对土壤中的目标污染物硝基苯进行热脱附研究,试验研究出最佳条件下硝基苯的热脱附效率达到 82.88%,为热脱附法修复污染场地中的硝基苯提供了依据。以最成熟的异位热脱附(Ex situ thermal desorption)为例^[12],修复受污染土壤的工艺流程分为 3 段:预处理、热脱附和后处理,如图 1 所示。

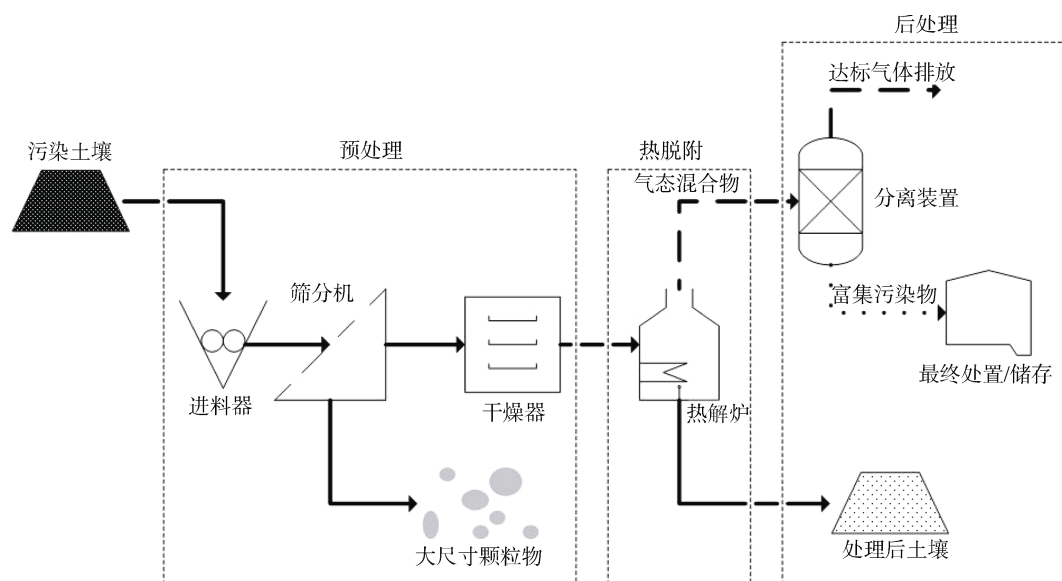


图 1 热脱附法修复污染土壤工艺流程示意图

Fig.1 Schematic for the remediation process of contaminated soil by thermal desorption

异位方法的预处理包括挖掘、筛分和干燥等步骤。土壤是由多种尺寸和成分各异矿物构成的复杂体系,而汞在其中的数量及形态分布常具有显著的差异^[8,15]。将被污染土层进行破碎、筛选,仅取其中汞富集的部分(一般粒度较细)处理有助于减少过程能耗和工作负荷。有机污染物土壤含湿量以 10% ~ 15% 左右为宜^[11],该数值与含汞土壤低温热解修复研究获得的最佳含湿量接近^[16],因而在送入热解炉之前通过风干等方法调节土壤湿度至适宜范围,对后续操作较为有利。

热脱附工艺按照与加热介质是否直接接触分为直接和间接加热两类,汞污染土壤的治理优选间接加热的方式,即利用壁面的导热或辐射等引入热量提高土壤的温度,促使污染物发生脱附,通入的气体介质作为汞蒸气的载体将其带出。由于单质汞常压沸点约为 357 °C,热脱附法的操作温度范围一般控制在 300 ~ 700 °C,具体受土壤汞形态分布影响很大^[15]。就操作气氛而言,常采用空气或氮气等廉价气体,压力保持在常压附近;反之当形成一定真空度时则可在

相对低的温度下实现汞脱附,又称为焙烧法^[17]。

后处理主要目的是对热脱附尾气中的污染物进行收集或焚烧处置^[11]。对于汞而言,焚烧由于显著增加的汞排放风险被认为是不可取的^[18],常见处理方式是分离并专门储存。

2 应用现状及发展趋势

2.1 修复实例

2.1.1 工业场地 氯碱厂、化工厂、天然气管线等工业污染场地具有总汞浓度高、分布集中、曝露风险大等特点,是热脱附修复的热点对象之一。美国 MRS 公司的 Rose 等人^[19]介绍了商业化含汞土壤两段热脱附修复系统,针对氯碱厂固废含有汞、氯、硫等多种污染物的特点,其采用了特殊的预处理添加剂,在加热循环去除 99% 以上汞的同时避免了氯和硫进入尾气;除此之外,通过独特的双层微负压腔体结构以及设备冗余等措施,最大限度降低了意外导致汞泄漏的风险。设备最高加热温度 650 °C,单套处理量达到 12 t/d,多组试验和示范运行显示其对不同类型土壤

和汞形态具有较好适应性,处理后土壤和排气均符合环保标准。

台北科技大学的 Chang 和 Yen^[20]应用热脱附方法对台北南部某氯碱厂的汞污染土壤进行了处理,试验表明在 700 °C 加热温度、2 h 停留时间的处理条件下可以成功将土壤中的汞由 100 mg/kg 左右降至 2 mg/kg 以下,全规模修复面积为 0.374 6 hm² 目标地块的汞去除率达到 99% 以上。该校的李欣怡^[21]针对采自台湾中石化安顺厂附近的受污染土壤样品进行了研究,分析结果显示目标汞形态以生物有效性较差的残渣态为主,所有样品经 500 °C 温度处理 0.5 h 均可将总汞含量降至 20 mg/kg 的管制标准以下,另外 PCDD/Fs 中的氯含量和毒性随之降低。

贵州省环境科学研究设计院的学者在低温热脱附土壤修复方面开展了持续工作。邱蓉等^[22]针对贵州清镇某有机化工厂附近采集的污染土壤进行了热脱附修复研究。结果表明土样中绝大部分汞呈现残渣态和难氧化降解有机结合态,综合考虑汞去除率、能耗和土壤理化性质的保存等因素,确定了温度 350 °C、处理时间 90 min 和土壤含水率 13.8% 的优化操作条件。在后续研究中,赖莉^[16]结合热脱附单因素和双因素实验的方差分析显示,对目标土壤汞去除率影响最显著的因素依次为温度、停留时间和土壤含水率;样品在加热温度 330 °C 时汞的去除率即可达 90% 以上,且修复后土壤可逐步改善至适合作物栽培的状态。赵婷等^[23]开展的研究显示,经过上述低温热脱附修复的土壤 70% 的汞得以去除,特别是毒性较大的有机结合态和残渣态汞的去除率较高,同时土壤的肥力未明显破坏,缓解了作物器官受汞胁迫的状态,使得其生长状况改善、产量提高。

2.1.2 汞矿尾矿、炼渣及周边土壤 世界范围内汞矿大都在数十年前已废弃、位置远离人口聚集区,因此其带来的环境风险(主要是进入地表水及鱼类体内)近期才引起重视^[24]。美国加州的数百个废弃汞矿中仅有少数得到了清理处置,相应活动的报道大都集中在 2008 年以后^[25-27]。

意大利罗马大学 Benotti 等^[28]采集了流经开采时间长达 500 a 的斯洛文尼亚 Idrija 汞矿的河流沉积物,并在实验室中尝试对少量样品进行了热脱附修复。他们的研究结果显示,样品中总含量 > 20 mg/kg 的汞大部分以单质,少量以硫化汞的形态存在,其中绝大部分集中在尺寸 < 0.038 mm 的细颗粒物中,加热至 350 °C 维持 20 min 可将其中 88% 的汞去除。

西班牙学者在汞矿污染土壤的热脱附修复方面

开展了较多研究^[29-32]。加泰罗尼亚理工大学的 Navarro 等^[29-31]的试验结果显示,利用太阳能供热修复汞污染土壤是可行的,通常经过热脱附土壤残留总汞和包括汞在内的重金属离子浸出浓度均有显著下降^[30]。国家冶金研究中心的 López 等人^[32]研究了汞的非等温脱附动力学,通过采自 Almadén 汞矿附近的土壤样品的 DSC 试验,作者推断 HgCl₂、HgS 和 HgO 的分解均为单步过程,相应反应活化能分别为 44 ~ 53.2、139.6 ~ 187.8 和 231 kJ/mol,这些数据对含汞土壤热脱附工艺的设计具有指导价值。

值得指出,目前常用于汞土壤治理的物理填埋封存、稳定固化、植物提取等方案^[33],主要目标在于阻断汞的迁移,然而现有实践表明其效果难尽人意。以美国环保署花费 4 000 万美元、近 20 a 时间清理的 Sulfur Bank 矿区为例,环境监测显示仍有汞越过堤坝进入周围水体。因此,热脱附作为一种根除汞扩散隐患的技术手段,若其能耗与成本得到有效控制,可望在此类污染土壤治理方面扮演更重要的角色。

2.1.3 金矿尾矿及周边土壤 汞齐法是小规模及手工金矿开采的传统手段,特别在人们认识到汞的危害前曾长期使用^[34-36]。除开发先进工艺降低汞用量、抑制其扩散外,已形成污染的治理也引起了人们的关注。

比利时根特大学 Annicaert^[37]对尼加拉瓜的 la Libertad 金矿尾矿的汞污染治理进行了系统的探讨。研究结果显示在日产量为 65 t 的尾矿中汞和金的含量分别达到 813 mg/kg 和 382 mg/kg,其中大部分集中在 < 63 μm 的细颗粒物中。异位试验中仅须在 250 °C 温度下加热 1 h 即可除去尾矿中 66% 的总汞,升至 300 °C 处理后绝大部分样品汞含量达到了美国环保署的要求;然而原位测试的效果并不理想,经过 36 d 的漫长加热过程方达到 76% 的汞去除率,其原因可能在于缓慢的热传导以及汞的脱附-再吸附平衡等。

2.2 趋势展望

可见,热脱附法作用迅速,能够较彻底地清除被污染土壤中的汞,因此被公认为土壤修复的永久性解决方案之一,特别适合汞含量较高的土壤或废弃物以及需要实现汞的资源化回收的场合使用。然而需要指出,该方法的能耗和投资成本高昂,此外汞逸出的风险不可忽视,这些也正是国内外研究者最新研发工作的焦点所在。

2.2.1 原位热脱附(in-situ thermal desorption, ISTD) 由

异位向原位的转变是现代土壤修复技术的重要发展方向,对于挖掘过程中可能被操作人员吸入而造成伤害的汞污染尤其如此^[38]。原位热脱附过程一般对目标地块同时施加热量和真空。美国 GLS 工程公司的 Stegemeier 和 Vinergar^[39]对 ISTD 技术进行了详细介绍,包括其基本工作原理、实施方式和诸多场地试验的结果。而在该技术的含汞土壤修复应用方面,美国德州大学奥斯汀分校的研究者开展了持续的工作^[40-42]。Seibert^[40]通过 STARS 软件建立了场规模竖井原位热脱附过程的耦合数学模型,讨论了加热温度、渗透率、井孔底部压力等参数对汞回收和扩散的影响。Kunkel 等^[41]针对掺加单质汞的人工土壤进行了实验室规模的 ISTD 测试,结果表明在远低于汞沸点的 250 °C 左右加热 13 h 可去除 99.8% 的汞,并证实了排气中的汞浓度与其蒸汽压之间的对应关系。Park 等^[42]研究了原位热脱附过程中的汞形态变化,通过 MINEQL + 4.5 软件实施的平衡态计算显示,单质及氯化汞相变在 100 °C 之下即可发生,在所讨论的氧化还原条件下土壤孔隙水蒸发产生的气压足以驱使汞的挥发产物排出,同时干燥过程改善了土壤组织的渗透率,有利于气态汞质量传递进行。此外,波兰工业区域生态研究院的 Kucharski 等^[43]报道了氯碱厂污染土壤采用 ISTD 修复的中试试验结果,与通常的表面及地下接触加热途径^[39]不同,项目通过红外灯组的辐射加热土样均温至 170 °C 维持 10 d,总汞脱除率达到 67%,其中单质、水溶性和可交换态汞去除殆尽,芥菜等作物的种植对比试验表明热脱附过后土壤肥力未受明显影响。

2.2.2 工艺节能降耗 加热温度是影响除汞效果和工艺能耗的关键因素。意大利乌迪内大学的 Comuzzi 等^[44]探讨了 3 种氯化物对含汞污泥热脱附的影响,结果表明施加含 15% (C₄H₉)₄NCl 溶液的改善效果最显著,120 °C 下加热 2 h 最大可实现 60% 的总汞去除率,而通常如此低温度下汞的热脱附过程是无法进行的。中国环境科学院谷庆宝课题组^[45-46]在开发助剂降低汞污染土壤加热温度及工艺能耗方面开展了卓有成效的工作。Ma 等^[45]的试验结果显示,借助添加优化配比(与总汞摩尔比为 100)的助剂 FeCl₃,在 400 °C 的温度下加热 60 min 将原始含量为 69 mg/kg 的汞含量降至 1.5 mg/kg 的法定标准之下是可能的,原因在于加入的 Cl⁻会与 Hg 反应生成更易挥发的产物。缺点是 Cl⁻同样可能与土壤其他成分结合产生有机氯、二噁英等污染物,另外从植物生长角度考虑过量 Fe³⁺ 的引入也是有害的。在后续研究中, Ma 等人^[46]

通过对比试验确认少量柠檬酸提供的酸性环境有利于不同形态汞挥发过程的进行,在 400 °C 的温度下加热 60 min 即可将取自贵州铜仁汞矿区附近农地土壤的汞含量由 134 mg/kg 降至 1.1 mg/kg 以下,据估计其能耗相比传统的热解工艺可降低 35% 以上,另外大部分土壤肥力得以保留。Hou 等^[47]通过全生命周期评价(life cycle assessment, LCA)研究了传统及改进热解法的全流程碳排放情况,其计算结果证明当采用改进低温热解代替高温热解工艺时,处理汞污染土壤的碳排放当量从 CO₂ 357 kg/t 降至 264 kg/t,此外土壤预干燥、回收工艺余热等措施均有助于减少其能耗和环境影响。

2.2.3 可再生能源驱动工艺及设备 前文所述的 Navarro 等人^[29]率先提出利用太阳能热解含汞土壤的设想,在技术可行性得到确认的基础上,作者设计了一套峰值热流 300 W/cm²、总功率达 68 kW 的中温太阳能热解装置,其太阳炉由平面定日镜、抛物面碟式聚光器和流化床吸热器构成。试验结果表明采自 Valle del Azogue 废弃汞矿区的土壤经上述热解处理,汞含量平均可降低 40% ~ 80% 以上,但是流化床内部的传热、传质不均严重制约了汞的脱除效果。后续研究中作者证实太阳能回转窑较流化床结构去除汞更为彻底^[31],加热至 600 °C 以上大部分样品总汞接近除尽(>99%),同时显著降低了土壤中的重金属铅含量(去除率达 48.5% ~ 89%)。西班牙能源与环境技术研究中心(CIEMAT)的 Sierra 等^[48]就太阳能回转窑热解修复含汞土壤的操作温度进行了探讨,结论是对于所选样本 280 °C 热解即可脱除总汞含量达 80%,残余形态汞去除则需提升温度至 360 ~ 560 °C,往往同时造成土壤有机质损失殆尽而无法用于农业种植。

2.2.4 与其他方法联用 从开发现状来看,单纯采用热脱附法去除土壤汞污染还有一些难题不易解决,而将其与其他方法组合可望获得较佳的效果。Richter 和 Flachberger^[8]报道的德国巴伐利亚州 Marktreidwitz 项目(1992—1995 年)采用了土壤浸提与热脱附相结合的技术路线,浸提步骤降低了后续处理的负荷,而真空脱附则减少了能耗和生成二噁英的可能。该项目处理废橡胶和土壤总量达 77 000 t,从中回收单质汞 25 t。意大利乌迪内大学 Lesa 等人^[49]通过台架试验检验了低频超声用于辅助酸浸或热解除汞的效果。针对受污染疏浚淤泥等样品的处理结果表明,超声对于酸浸过程没有明显帮助;但在 470 ~ 520 K 的温度范围,施加超声对样品进行预处理能够增加总汞脱附量 25% 以上,这种改进可能与超声导致的颗粒尺寸减

小及腐殖质部分分解强化有关。意大利米兰理工大学 Careghini 等人^[50]考虑到热脱附过程中细小颗粒物易发生扬尘,发展了将水泥固化与其相结合的技术路线并付诸试验。研究结果显示,在 250 °C 温度下对固化处理的样品加热 4 h 后的残余汞含量仍较高(49 mg/kg),但浸出浓度已降至法定要求之下,此外其中的烃类污染物也得到了有效去除。为解决汞与其他重金属元素共同治理的难题,台湾屏东科技大学的 Hseu 等^[51]提出了化学提取与热解相结合的工艺路线。针对当地污染场地总汞含量为 180 mg/kg,同时 Cu、Pb、Cr 等均超标的样品处理结果显示,先采用 EDTA 进行化学提取,再将其加热至 550 °C 保持 1 h 可以取得较满意的综合污染脱除效率,而以热解为初始步骤则会导致 Cu、Pb 等在高温条件下固定化,从而显著削弱化学提取法的修复作用。

3 结论

综上所述,大量研究及工程实践表明,热脱附法在多种成因导致的土壤汞污染治理方面具有突出的应用价值。随着人们对工艺过程机理的认识深入和原位热脱附(ISTD)等新技术的开发推广,该方法可望在含汞土壤修复方面有更大的用武之地。

参考文献:

- [1] 王荔娟, 胡恭任. 土壤/沉积物中汞污染地球化学及污染防治措施研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2007, 26(5): 453–461.
- [2] 司徒高华, 王飞儿, 何云峰, 等. 燃煤电厂周边土壤中汞的分布和累积研究进展[J]. 土壤, 2016, 48(3): 419–428.
- [3] Hinton J, Veiga M. Mercury contaminated sites: A review of remedial solutions[J]. Proc. NIMD (National Institute for Minamata Disease) Forum, 2001: 19–30.
- [4] 王新, 周启星. 土壤 Hg 污染及修复技术研究[J]. 生态学杂志, 2002, 21(3): 43–46.
- [5] 刘钊钊, 唐浩, 吴健, 等. 土壤汞污染及其修复技术研究进展[J]. 环境工程, 2013, 31(5): 80–84, 109.
- [6] 陈梦舫. 我国工业污染场地土壤与地下水重金属修复技术综述[J]. 中国科学院院刊, 2014, 29(3): 327–335.
- [7] 何姗姗, 李薇, 卢晗. 土壤汞污染及其修复技术[J]. 科技通报, 2016, 32(10): 234–239.
- [8] Richter R B, Flachberger H. Soil washing and thermal desorption: reliable techniques for remediating materials contaminated with mercury[J]. BHM Berg- und Hüttenm, 2010, 155(12): 571–577.
- [9] Norris G, Al-Dhahir Z, Birnstingl J, et al. A case study of the management and remediation of soil contaminated with polychlorinated biphenyls[J]. Engineering Geology, 1999, 53(2): 177–185.
- [10] Smith M T, Berruti F, Mehrotra A K. Thermal desorption treatment of contaminated soils in a novel batch thermal reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(23): 5421–5430.
- [11] Prodan V C, Micle V, Szanto M. Application of thermal desorption as treatment method for soil contaminated with hazardous chemicals[J]. AES Bioflux, 2011, 3(2): 140–147.
- [12] Kamio M, Horai H, Kamei T. Soil remediation using thermal desorption[J]. Japanese Geotechnical Journal, 2016, 11(3): 247–258.
- [13] Zhao Z H, Li X D, Ni M J, et al. Remediation of PCB-contaminated soil using a combination of mechanochemical method and thermal desorption[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2017, 24(12): 11800–11806.
- [14] 张攀, 高彦征, 孔火良. 污染土壤中硝基苯热脱附研究[J]. 土壤, 2012, 44(5): 801–806.
- [15] Coufalík P, Krasenský P, Dosbaba M, et al. Sequential extraction and thermal desorption of mercury from contaminated soil and tailings from Mongolia[J]. Central European Journal of Chemistry, 2012, 10(5): 1565–1573.
- [16] 赖莉. 低温热解法修复贵州清镇地区汞污染土壤[J]. 化学工程与装备, 2015(9): 248–253.
- [17] Washburn C, Hill E. Mercury retorts for the processing of precious metals and hazardous wastes[J]. JOM, 2003, 55(4): 45–50.
- [18] IPEN. Guidance on the identification, management and remediation of mercury contaminated sites [EB/OL]. <http://ipen.org/documents/ipen-guidance-identification-management-and-remediation-mercury-contaminated-sites>. 2016.
- [19] Rose M V, Weyand T E, Koshinski C J. Mercury cleanup: The commercial application of a new mercury removal/recovery technology[J]. Remediation Journal, 1995, 5(3): 89–101.
- [20] Chang T, Yen J H. On-site mercury-contaminated soils remediation by using thermal desorption technology[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128(2): 208–217.
- [21] 李欣怡. 汞与戴奥辛污染土壤热脱附处理研究[D]. 台北: 台北科技大学, 2012.
- [22] 邱蓉, 张军方, 董泽琴, 等. 汞污染农田土壤低温热解处理性能研究[J]. 环境科学与技术, 2014, 37(1): 48–52.
- [23] 赵婷, 余志, 张军方, 等. 高浓度汞污染土壤低温工程性修复复垦的可行性[J]. 环境工程学报, 2017, 11(5): 3214–3219.
- [24] Horvat M, Kontic B, Kotnik J, et al. Remediation of mercury polluted sites due to mining activities[J]. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 2003, 33(4): 291–296.
- [25] D'Souza T. EPA cleaning up 100 years of mercury tailings at Altoona Mine [EB/OL]. <http://www.mtshastanews.com/article/20080924/NEWS/309249964>. 2008-9-24.
- [26] Dearen J. Mercury still leaking at closed Calif. Mine sites [EB/OL]. http://www.nbcnews.com/id/32900375/ns/us_news-environment/t/mercury-still-leaking-closed-calif-mine-sites/. 2009-9-18.

- [27] Rogers P. Cleaning up California's Wild West: EPA takes on polluted mercury mine in San Benito ghost town [EB/OL]. <https://www.mercurynews.com/2011/12/03/cleaning-up-californias-wild-west-epa-takes-on-polluted-mercury-mine-in-san-benito-ghost-town/>. 2011-12-3.
- [28] Benotti D, Delfini M, Ferrini M, et al. Thermal desorption for mercury removal from sediments sampled from the adriatic sea[J]. *Environmental Practice*, 2004, 6(2): 144–156.
- [29] Navarro A, Canadas I, Martinez D, et al. Application of solar thermal desorption to remediation of mercury-contaminated soils[J]. *Solar Energy*, 2009, 83(8): 1405–1414.
- [30] Navarro A, Canadas I, Rodriguez J A, et al. Leaching characteristics of mercury mine wastes before and after solar thermal desorption[J]. *Environmental Engineering Science*, 2012, 29(10): 915–928.
- [31] Navarro A, Canadas I, Rodriguez J A T. Thermal treatment of mercury mine wastes using a rotary solar kiln[J]. *Minerals*, 2014, 4(1): 37–51.
- [32] López F A, Sierra M J, Rodríguez O, et al. Non-isothermal kinetics of the thermal desorption of mercury from a contaminated soil[J]. *Revista De Metalurgia*, 2014, 50(1): e001. DOI:10.3989/revmetalm.001.
- [33] Higuera P L. Almaden: Remediation techniques in the largest mercury mining district of the world// CCMS Meeting, prevention and remediation issues in selected industrial sectors pilot study[C]. Baia Mare, 2003.
- [34] Schmidt C W. Quicksilver & gold: Mercury pollution from artisanal and small-scale gold mining[J]. *Environmental Health Perspectives*, 2012, 120(11): A424–A429.
- [35] Davies P, Lawrence S, Turnbull J. Mercury use and loss from gold mining in nineteenth-century Victoria[J]. *Proceedings of the Royal Society of Victoria*, 2015, 127(2): 44.
- [36] 化玉谨, 张敏英, 陈明, 等. 炼金区土壤中汞形态分布及其生物有效性[J]. *环境化学*, 2015, 34(2): 234–240.
- [37] Annicaert B. Treatment of tailings from artisanal gold mining in Nicaragua[D]. Ghent: Universiteit Gent, 2013.
- [38] He F, Gao J, Pierce E, et al. *In situ* remediation technologies for mercury-contaminated soil[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(11): 8124–8147.
- [39] Stegemeier G L, Vinegar H J. Thermal conduction heating for in-situ desorption of soils (Ch. 4.6-1)//Chang H. *Hazardous & radioactive waste treatment technologies handbook*[M]. Boca Raton: CRC Press, 2001.
- [40] Seibert J J. An examination of using in-situ thermal desorption to remediate mercury contaminated soils through laboratory experiments and numerical modeling[D]. Austin: The University of Texas at Austin, 2005.
- [41] Kunkel A M, Seibert J J, Elliott L J, et al. Remediation of elemental mercury using *in situ* thermal desorption (ISTD)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(7): 2384–2389.
- [42] Park C M, Katz L E, Liljestrand H M. Mercury speciation during *in situ* thermal desorption in soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 624–632.
- [43] Kucharski R, Zielonka U, Sas-Nowosielska A, et al. A method of mercury removal from topsoil using low-thermal application[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2005, 104(1–3): 341–351.
- [44] Comuzzi C, Lesa B, Aneggi E, et al. Salt-assisted thermal desorption of mercury from contaminated dredging sludge[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 193: 177–182.
- [45] Ma F J, Peng C S, Hou D Y, et al. Citric acid facilitated thermal treatment: An innovative method for the remediation of mercury contaminated soil[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 300: 546–552.
- [46] Ma F J, Zhang Q, Xu D P, et al. Mercury removal from contaminated soil by thermal treatment with FeCl_3 at reduced temperature[J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 388–393.
- [47] Hou D Y, Gu Q B, Ma F J, et al. Life cycle assessment comparison of thermal desorption and stabilization/solidification of mercury contaminated soil on agricultural land[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139: 949–956.
- [48] Sierra M J, Millán R, López F A, et al. Sustainable remediation of mercury contaminated soils by thermal desorption[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(5): 4898–4907.
- [49] Lesa B, Aneggi E, Rossi G, et al. Bench-scale tests on ultrasound-assisted acid washing and thermal desorption of mercury from dredging sludge and other solid matrices[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1): 647–653.
- [50] Careghini A, Dastoli S, Ferrari G, et al. Sequential solidification/stabilization and thermal process under vacuum for the treatment of mercury in sediments[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(8): 1646–1656.
- [51] Hseu Z, Huang Y T, Hsi H. Effects of remediation train sequence on decontamination of heavy metal-contaminated soil containing mercury[J]. *Journal of The Air & Waste Management Association*, 2014, 64(9): 1013–1020.