

陈韦帆,周丽玲,陈家斌,等. 化学沉淀法处理含铊钢铁废水研究及应用进展[J]. 净水技术, 2025, 44(3): 35-43,85.

CHEN W F, ZHOU L L, CHEN J B, et al. Research and application progress of chemical sedimentation for thallium removal in steel industrial wastewater[J]. Water Purification Technology, 2025, 44(3): 35-43,85.

化学沉淀法处理含铊钢铁废水研究及应用进展

陈韦帆^{1,2},周丽玲^{1,2},陈家斌^{1,2},周雪飞^{1,2},张亚雷^{1,2,*}

(1. 同济大学环境科学与工程学院,上海 200092;2. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室,上海 200092)

摘要 【目的】铊及其化合物为剧毒污染物,钢铁冶炼过程中形成的含铊废水若未经有效处理直接排放将对人类健康和自然环境构成严重威胁。文章旨在探讨各类化学沉淀法处理含铊钢铁废水的研究进展,以为含铊钢铁废水的治理提供理论依据和技术参考。【方法】文章深入分析了含铊钢铁废水的转化途径与性质,梳理了氧化沉淀法、硫化沉淀法和螯合沉淀法三大化学沉淀技术的除铊机制及研究进展,并针对其各自的研究痛点提出改进方向,重点关注了由高级氧化法衍生的类芬顿氧化沉淀技术和电化学氧化沉淀技术。分析总结了各类化学沉淀方法的优缺点、处理限度和工艺应用情况,为适用不同场景的钢铁除铊技术选用提供了参考。【结果】研究显示,硫化沉淀法操作简单且成本低,但易产生二次污染;类芬顿氧化技术和螯合沉淀技术出色的除铊能力依赖于特异性材料或药剂的研发;电化学氧化沉淀法具有深度净化和绿色环保的优势,实际应用中需克服电极钝化等问题。目前单一的技术难以经济有效地达到严格的环境标准,且多数研究局限于实验室规模。【结论】未来应重点研发经济高效的复合功能除铊药剂、探究钢铁废水水质对药剂性能的影响机制、构建具有深度净化能力的联合处理工艺,并结合实际工程应用进行优化。这些研究方向对于推动化学沉淀技术发展和含铊钢铁废水治理具有理论指导意义和应用价值。

关键词 铊污染 钢铁废水 处理技术 氧化沉淀法 硫化沉淀法 螯合沉淀法 联合工艺 除铊药剂

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2025)03-0035-10

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.03.005

Research and Application Progress of Chemical Sedimentation for Thallium Removal in Steel Industrial Wastewater

CHEN Weifan^{1,2}, ZHOU Liling^{1,2}, CHEN Jiabin^{1,2}, ZHOU Xuefei^{1,2}, ZHANG Yalei^{1,2,*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract [Objective] Thallium (Tl) and its compounds are highly toxic pollutants. The Tl-containing wastewater generated from steel manufacturing will seriously threaten the health of human life and ecological environment without effective treatment. This review aims to discuss the research progress of chemical sedimentation for the treatment of Tl-containing steel industrial wastewater. [Methods] This review introduces the transformation pathway and nature of Tl-containing steel wastewater, comprehensively analyzes the Tl removal mechanism and research progress of the 3 types of chemical sedimentation method, including oxidation sedimentation, sulfuration sedimentation and chelation sedimentation, with a focus on Fenton-like oxidative sedimentation and electrochemical sedimentation derived from the advanced oxidation technology, and proposes the corresponding improvement directions. On this basis, the advantages and disadvantages, treatment limits and process applications of different chemical sedimentation technologies are summarized, informing applicable process routes for separate Tl treatment method. [Results] The study finds that the sulfuration sedimentation method is simple and low-cost, but prone to form secondary pollution. Excellent thallium removal ability of Fenton-like oxidation and chelating sedimentation depends on the development of specific materials or agents. Electrochemical sedimentation has the advantages of deep purification and green environmental protection, but exhibits the limitation of electrode passivation. Overall, the

[收稿日期] 2024-08-16

[基金项目] 上海市科委科技创新行动计划项目(22002400100)

[作者简介] 陈韦帆(2000—),男,硕士研究生,研究方向为水污染控制,E-mail:2230585@tongji.edu.cn。

[通信作者] 张亚雷(1970—),男,教授,研究方向为水污染控制,E-mail:zhangyalei@tongji.edu.cn。

current technologies are difficult to achieve the strict environmental standard cost-effectively and most are limited to laboratory scale. [Conclusion] Future research efforts should be devoted to developing economical and efficient composite chemicals, exploring the mechanism by which the steel wastewater affects the performance of the reagents, and constructing combined process with deep purification capability, providing theoretical guidance and application value for the development of chemical sedimentation technologies and treatment of Tl-containing steel industrial wastewater.

Keywords thallium pollution steel industrial wastewater treatment technology oxidation sedimentation sulfuration sedimentation chelation sedimentation combined process thallium removal chemical

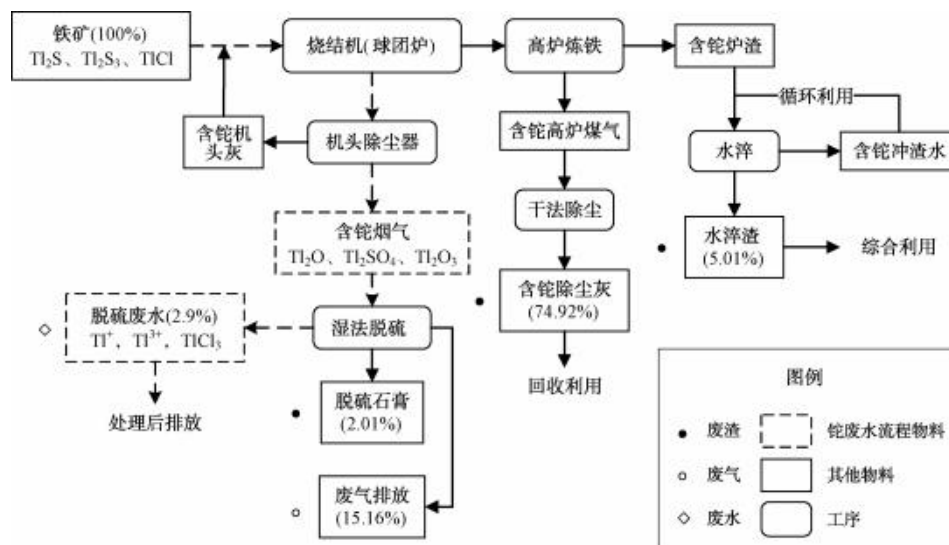
铊是一种毒性高、迁移性强的稀有金属元素,成人致死剂量仅为 $8 \sim 10 \text{ mg/kg}^{[1]}$,已被我国列入《优先控制化学品名录(第二批)》。铊通过矿物开采和冶炼等工业生产活动释放到环境中,近年来已引发多起涉铊流域性水环境污染事件^[2],对我国生态环境和人民健康造成了严重危害。钢铁行业是主要涉铊行业之一,2021年我国铁矿石消耗量突破 14 亿 $\text{t}^{[3]}$,铁矿石含铊量为 $0.06 \sim 0.50 \text{ mg/kg}^{[4]}$,预计钢铁行业每年的总铊排放量为 $80 \sim 700 \text{ t}$ 。2020 年生态环境部发布的《钢铁工业水污染物排放标准》(GB 13456—2012)修改单新增了总铊污染物的控制要求,规定钢铁企业车间排放口的铊排放质量浓度限值为 $50 \mu\text{g/L}$,仅有烧结(球团)工序的钢铁非联合企业的排放限值更严格限定为 $2 \mu\text{g/L}$ [《工业废水铊污染物排放标准》(DB44/1989—2017)《钢铁工业废水中铊污染物排放标准》(DB32/3431—2018)],给含铊钢铁废水的治理带来了更大的挑战。

当前针对含铊废水的处理技术主要为吸附法、化学沉淀法、离子交换法等,其中化学沉淀法处理高效、反应迅速、适用条件宽松,并能协同处理废水中的铅、镉等其他重金属污染物,是优选的钢铁废水除铊技术。目前化学沉淀除铊技术已取得一定进展,但各项技术的优缺点、适用条件、处理效果等未得到全面总结。单一的化学沉淀技术是否能达到目前的标准亦有待讨论。为此,本文介绍了钢铁废水的铊来源与特性,总结了近年来化学沉淀技术处理含铊废水的研究进展,对各类技术进行了多维度的比较分析。最后,针对化学沉淀法处理含铊钢铁废水的发展方向提出了展望与建议。

1 钢铁行业铊污染现状

1.1 含铊钢铁废水的来源

铊具有亲硫性和亲石性,常伴生于含硫金属矿中。钢铁行业的铊主要源自铁矿石,且主要以硫化物形态存在。钢铁企业的典型生产工艺和产铊环节如图 1 所示。在烧结和高炉炼铁的高温条件下 ($>700 \text{ }^\circ\text{C}$),铁矿石中有 75% 以上^[5]的铊挥发进入



注:数字为物料含铊量占据总铊百分比,数据来源于某典型钢铁企业^[5]。

图 1 铊在钢铁冶金中的迁移转化及物料平衡

Fig. 1 Migration, Transformation and Material Balance of Thallium in Steel Metallurgy

烟气中,并转化为硫酸铊和氧化铊^[6]。烧结烟气经过湿法脱硫后,部分铊被溶于碱性喷淋液中,形成含铊脱硫废水。铁矿石中铊含量高、喷淋液循环次数多等因素,会导致烧结脱硫废水中总铊浓度较高。此外,少量铊废水来自于高炉渣经过水淬工艺后形成的淬渣水,这部分废水中的铊质量浓度小于 1 μg/L^[7],且通常会进行循环使用^[8],因此对环境危害相对较小。

1.2 含铊脱硫废水的性质与特征

烧结脱硫废水排放量一般为 3~10 m³/h^[7],为弱酸性高含盐废水,总铊质量浓度一般为 1~10 mg/L,盐分组成包括 SO₄²⁻、Cl⁻、Mg²⁺、Ca²⁺等,其中 Cl⁻质量浓度可达 10 g/L 以上,SO₄²⁻ 可达到 5 g/L 以上^[9]。除此之外,废水中含有大量石膏固体悬浮物,并伴有氨氮、氟化物等非金属污染和铅、镉、汞等重金属污染。

废水中的铊主要以一价铊[Tl(I)]和三价铊[Tl(III)]2种价态存在。按照烧结脱硫废水铊质量浓度为 4 mg/L,参考 Xu 等^[10]绘制 Tl-OH 体系的电势-pH 平衡图(Eh-pH 图)如图 2 所示,水环境中 Tl(I) 为主要存在价态, Tl(III) 在溶液中不稳定,易生成难溶的 Tl(OH)₃ 沉淀[溶度积常数(K_{sp})=1×10^{-45.2}^[11]]。脱硫废水大量存在的 SO₄²⁻ 和 Cl⁻ 会与 Tl(I) 和 Tl(III) 形成配位化合物,显著改变铊的存在形态,依此绘制了在有 SO₄²⁻、Cl⁻ 存在的铊的形态分布(图 3)。由图 3(a)可知, Tl(I) 与 SO₄²⁻、Cl⁻ 的络合能力较弱,在 pH 值为 1~13,一价铊离子仍占主导;由图 3(b)可知, Tl(III) 与 Cl⁻ 的结合能力较强,在酸性环境下铊主要以 TlCl₃、TlCl₄⁻ 的配合物形式存在,且 Tl(OH)₃ 的优势 pH 值由 3~11

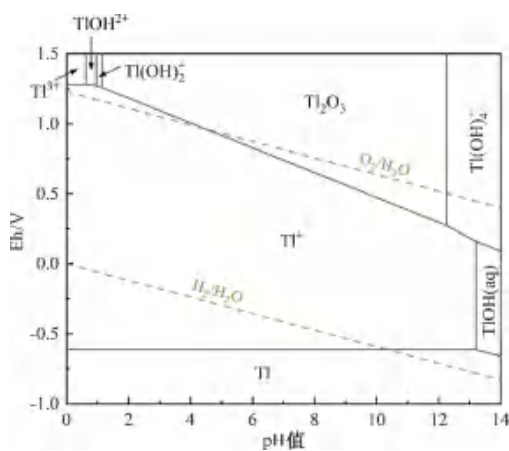
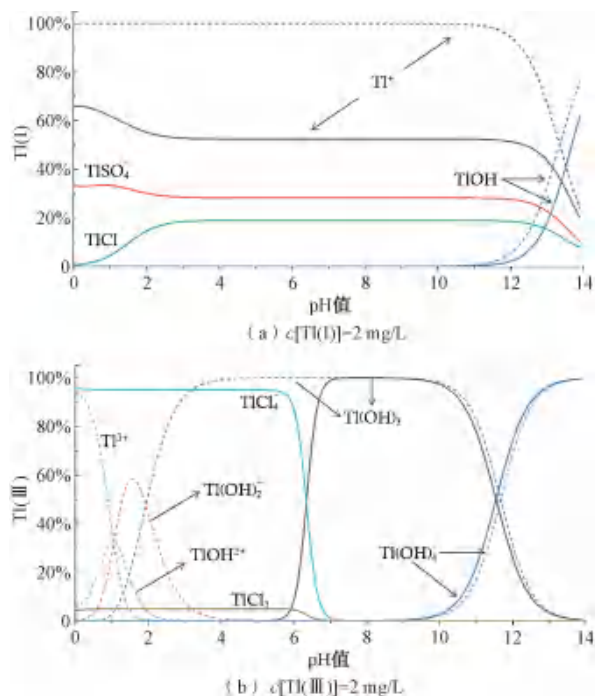


图 2 Tl-H₂O 体系 Eh-pH 图

Fig. 2 Diagram of Eh-pH in Tl-H₂O System

缩至 7~11。脱硫废水的 pH 值通常为 5~7^[9],故 Tl(I) 主要以 Tl⁺、TlSO₄⁻、TlCl 形式存在, Tl(III) 主要以 TlCl₃、TlCl₄⁻、Tl(OH)₃ 形式存在。



注:虚线无配位离子;实线中包含的离子 c(SO₄²⁻)=5 g/L, c(Cl⁻)=10 g/L。

图 3 不同 pH 值条件下铊的形态分布

Fig. 3 Thallium Morphological Distribution under Different pH Values

2 化学沉淀除铊技术的研究现状

化学沉淀法是指通过沉淀絮凝等反应将废水中的铊离子转化为含铊沉淀物后经由固液分离去除,包括氧化沉淀法、硫化沉淀法和螯合沉淀法,除铊机理如图 4 所示。氧化沉淀法利用强氧化剂或电化学氧化等手段将 Tl(I) 氧化为 Tl(III) 后,再调节 pH 使之形成 Tl(OH)₃ 或 Tl₂O₃ 沉淀物从水中去除;硫化沉淀通过向废水投加硫化物,使溶解态的 Tl(I) 转化为 Tl₂S 沉淀(K_{sp}=5×10⁻²¹);螯合沉淀则通过螯合剂表面丰富的功能基团对 Tl(I) 和 Tl(III) 全捕捉、螯合并沉淀。

2.1 氧化沉淀技术

2.1.1 直接氧化沉淀法

直接氧化法采用高锰酸钾(KMnO₄)、次氯酸钠(NaClO)等强氧化剂直接与铊发生氧化反应。Davies 等^[12]利用 KMnO₄ 将铊去除至 2 μg/L 以下,但残余锰含量超过 1 000 μg/L,存在二次污染问题。

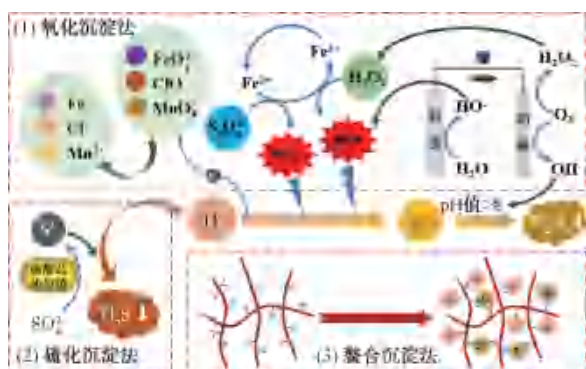


图4 化学沉淀法除铊机制

Fig. 4 Mechanism of Tl Removal via Chemical Sedimentation

田颖等^[13]以 NaClO 为氧化剂,聚合氯化铝(PAC)和聚丙烯酰胺(PAM)为沉淀助剂强化氧化混凝,处理铊质量浓度为 1.69 mg/L 的烧结脱硫废水,铊去除率高达 99.75%。高铁酸盐(K_2FeO_4)作为一种环境友好的新型强氧化剂,最近被用于处理低浓度的含铊废水,其氧化电位高达 2.2 V,在中性条件下 K_2FeO_4 能将痕量铊处理至 0.1 $\mu\text{g/L}$ 以下^[14],表现出深度除铊性能。

直接氧化沉淀法操作便捷简单,效果显著,但是单一氧化剂的氧化效率有限,为了满足当前严格的排放标准,往往需要消耗过量的药剂,不仅增加了处理成本还易引发二次污染问题。因此,寻找绿色环保、氧化效率更高的氧化剂十分关键,同时需要严格控制药剂添加量。

2.1.2 类芬顿氧化沉淀技术

芬顿及类芬顿方法是一种高级氧化技术,传统芬顿体系利用 Fe^{2+} 催化过氧化氢(H_2O_2)产生具有强氧化能力(氧化电位为 2.8 V)的羟基自由基($\cdot OH$)处理目标污染物。 $\cdot OH$ 能与 Tl(I) 发生快速的链式反应,增强对 Tl(I) 的氧化效率^[15]。Xu 等^[16]构建 $Fe^{2+}-H_2O_2$ 的芬顿体系处理铊浓度为 50 $\mu\text{mol/L}$ 的废水,通过单因素试验优化后,铊去除率高达 96.54%。然而 $Fe^{2+}-H_2O_2$ 体系最佳反应 pH 值为 2.8~3.5^[17],与沉淀所需的碱性 pH 环境差异很大,限制了其应用。

Fe^{2+} 活化过硫酸盐(peroxydisulfate, PS)生成硫酸根自由基($SO_4^{\cdot -}$)和 $\cdot OH$ 发挥氧化作用的类芬顿氧化技术,近年来被引入处理含铊废水。Li 等^[18]构建的 $Fe^{2+}-PS$ 体系,在较宽的 pH 值(2~11)内均能实现铊的高效去除,出水质量浓度控制在 5 $\mu\text{g/L}$ 以下,有望弥补传统芬顿技术 pH 跨度过大的问题。除了均相铁盐催化剂,生物炭负载氯化铁($FeCl_3@$

BC)^[19]、氧化钛负载四氧化三铁($Fe_3O_4@TiO_2$)^[20]、生物炭负载铁酸锰($MnFe_2O_4@BC$)^[21] 等非均相催化材料也被用于活化 PS,在 10 mg/L 以上的高含铊废水体系中能保持 90% 以上的去除效率。在非均相芬顿体系中,固相表面的金属催化剂能代替 Fe^{2+} 活化 PS 产生 $SO_4^{\cdot -}$, Yu 等^[19] 采用浸渍法合成铁基生物炭,用于活化 PS 处理含铊废水,X 射线光电子能谱(XPS)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析表明,生物炭表面含氧官能团和铁盐的易与铊离子发生络合反应,并吸附含铊沉淀物,揭示了自由基氧化、络合反应和表面吸附的联合除铊机制。

总体而言,芬顿氧化沉淀技术需要选择合适的活化剂,否则难以发挥自由基氧化作用。其中,非均相类芬顿技术适用条件宽泛,集多种除铊机制于一体,能实现高效协同除铊。但催化材料合成价格不菲^[22],针对催化剂再生的研究也不足。开发抗干扰性强、自由基活化效率高、循环性能好的非均相催化材料是类芬顿除铊技术的重要发展方向。

2.1.3 电化学氧化沉淀法

电化学氧化技术是在外加电场作用下,通过电子得失,在电极表面产生的 $\cdot OH$ 或其他氧化物质(H_2O_2 、 ClO^- 等)^[23],从而实现对铊污染物的氧化去除。电极材料是影响电化学作用的关键,目前碳毡电极、掺硼金刚石(BDD)、形稳电极(DSA)等被报道用于电化学处理含铊废水。Li 等^[24]利用 BDD 作为阳极进行通电处理,在 pH 值为 2、电流密度为 5 mA/cm^2 的条件下,15 min 内 99.2% \pm 0.9% 的 Tl(I) 被氧化成 Tl(III)。电化学氧化技术可以实现 Tl(I) 的快速氧化,但后续沉淀依旧需要与絮凝剂配合来实现。结合电絮凝技术,通过牺牲阳极(Fe 、 Al 等金属)产生高活性的金属氢氧化物^[25],无需额外添加絮凝剂。张睿琦等^[26]将电氧化与电絮凝结合,构建了钛基钌铱氧化物涂层电极(RuO_2-IrO_2/Ti 电极)和 Fe 电极的电化学系统,通过电极极性切换实现原位同步电氧化和电絮凝,能在广泛 pH 值(4~10)以及电流密度(5~20 mA/cm^2)内实现含铊废水深度处理($<2 \mu\text{g/L}$),具有良好的应用前景。

电化学沉淀法具有无需添加氧化剂,自动化程度高、占地面积小等优势,是一种环境友好的处理技术。但是电解装置投入费用偏大,电能消耗较高,存在一定的经济门槛^[11]。Tian 等^[27]以微生物燃料电池驱动曝气电化学装置处理铊废水,电解 4 h 后 Tl(I) 氧化效率为 80.5%,虽然处理效率较低,但

运行成本得到大幅降低。充分优化生物燃料电池、光伏发电等新能源技术应用,将可再生能源转化为电能,将是解决电化学能耗问题的关键途径之一。

2.2 硫化沉淀技术

硫化钠是硫化沉淀法的常用试剂,来源广泛,价格低廉,但 Tl_2S 沉淀渣粒径小,难分离且不稳定^[28],需要与絮凝剂联用强化沉淀去除效果。例如方志斌等^[29]利用“硫化钠+聚合氯化铝铁”处理铊质量浓度为 0.652 mg/L 的冶炼废水,出水能满足 $Tl < 0.1 \mu g/L$ 的要求。由于脱硫废水中含有大量其他重金属离子,可同时同步加入可溶性碳酸盐,形成碳酸盐沉淀与硫化铊产生共沉淀效应,达到固-液高效、快速分离的目的^[30]。硫化沉淀技术的主要弊端是易产生 H_2S 造成二次污染,在实际应用中具有一定的困难。

除了直接投加药剂,利用硫酸盐还原菌(sulfate reducing bacteria, SRB)的生物还原作用可将废水中的硫酸盐转化为硫化物,以生成硫化铊沉淀。张鸿郭等^[31]利用固定化技术将 SRB 高密度使其保持活性,避免 SRB 受铊离子毒害作用,720 min 内的最大铊处理量为 253.94 $\mu g/g$ 。该技术具有无需外加化学试剂,操作成本低等优点,但工艺缓慢和严格厌

氧的条件可能会限制其应用。

2.3 螯合沉淀技术

螯合沉淀法以重金属捕集沉淀剂为代表,利用其含有的大量极性基团,与废水中的铊及其络合物发生配位反应,相互交联螯合,快速形成不溶物进行固液分离,实现对铊的深度脱除^[32]。目前针对除铊研究的重捕剂主要为二硫代氨基甲酸盐(DTC)类,其关键基团为 N、C 和 S 组成的极性基团^[33]。郑进熙等^[34]利用自研的改良 DTC 类重金属捕集剂(ZTI 重捕剂)处理烧结脱硫废水,除铊效率显著高于常规重捕剂,出水铊质量浓度低于 2 $\mu g/L$ 的排放限值。陈灿等^[35]研究了除铊重捕剂所形成的螯合物的稳定性及溶出风险,在 pH 值为 3~9 时,60 d 后铊溶出质量浓度仅为 0.88 $\mu g/L$,反映出铊螯合物稳定性强,二次污染风险低。

重捕剂成分复杂、专业化程度高,加之我国研究起步较晚、专利技术不成熟,导致推广应用不够普遍^[33]。未来应深入研究重金属捕集剂的合成理论,明晰废水水质对药剂性能的影响机制^[36],以开发出对含铊钢铁废水适用性强、专一性强的重金属捕集剂。

化学沉淀技术相关研究总结如表 1 所示。

表 1 化学沉淀技术处理含铊废水的研究总结

Tab. 1 Summary of Chemical Sedimentation for Tl Removal in Wastewater Treatment

技术类型	试剂/方法	铊质量浓度/ ($mg \cdot L^{-1}$)	操作条件	铊残余浓度/ 铊去除率	文献
直接氧化沉淀法	$KMnO_4$	1 406.5	pH 值=8~9, $c(CaO) = 9.2 g/L, c(KMnO_4) = 4 g/L$	99.98%	[12]
	$NaClO$	1 690*	pH 值=10, $c(NaClO) = 1.5 g/L, c(PAC) = 0.2 g/L, c(PAM) = 4 mg/L$	99.75%	[13]
	$NaClO$	250*	$c(NaClO) = 0.05 mg/L$, 氧化时间为 4 h	<4 $\mu g/L$	[37]
	K_2FeO_4	1	pH 值=7, $c(K_2FeO_4) = 2.5 mg/L$, 反应 5 min	>92%	[14]
类芬顿氧化沉淀法- H_2O_2 体系	硫酸铁- H_2O_2	5 000*	pH 值=10, H_2O_2 与废水的体积比为 1:10, $c(硫酸铁) = 1.0 g/L$	99%	[38]
	$Fe^0-H_2O_2$	10 250	$c(Fe) = 3.8 g/L, H_2O_2$ 与 Fe^0 摩尔比为 1.5	99%	[39]
	$Fe^{2+}-H_2O_2$	10 220	$c(H_2O_2) = 53.2 mmol/L, c(Fe^{2+}) = 21.58 mmol/L$, 反应 pH 值=2.5, 混凝 pH 值=11	96.54%	[16]
类芬顿氧化沉淀法-PS 体系	Mn^0-PS	10 000	pH 值=10, $c(Mn^0) = 2 g/L, c(S_2O_8^{2-}) = 20 mmol/L$	94%	[40]
	Fe^0-PS	51.1	pH 值=10, $c(PS) = 6 mmol/L, c(Fe) = 0.1 g/L$	98.60%	[41]
	$Fe^{2+}-PS$	451±86*	$\rho(FeSO_4 \cdot 7H_2O) = 0.834 kg/m^3, \rho(Na_2S_2O_8) = 1.19 kg/m^3$	<5 $\mu g/L$	[18]
	$FeCl_3@BC-PS$	10 000	pH 值=10, $c(PS) = 6 mmol/L, c(生物炭) = 0.5 g/L$	96.50%	[19]

(续表1)

技术类型	试剂/方法	铊质量浓度/ ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	操作条件	铊残余浓度/ 铊去除率	文献
电化学氧化沉淀法	$\text{MnFe}_2\text{O}_4@ \text{BC-PS}$	10 000	pH 值 = 10, $c(\text{PS}) = 1 \text{ mmol/L}$, $c(\text{催化材料}) = 2 \text{ g/L}$	98.30%	[21]
	$\gamma\text{MnOOH}@ \text{BC-PS}$	10 000	pH 值 = 2, $c(\text{PS}) = 2 \text{ mmol/L}$, $c(\text{催化材料}) = 2 \text{ g/L}$	97.50%	[42]
	$\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ 电氧化-电絮凝	100	EO : EC = 1 : 1, pH 值 = 10, 电流密度为 10 mA/cm^2 , 反应 60 min	$99.34 \pm 0.16\%$	[26]
	BBD 阳极-电氧化	10 000	反应 pH 值 = 2, 电流密度为 5 mA/cm^2 , 混凝 pH 值 = 9, $c(\text{FeCl}_3) = 12.5 \text{ g/L}$	$< 2 \mu\text{g/L}$	[24]
	碳毡阳极-电氧化	5 000	反应 pH 值为 2.0, 外加电压为 600 mV, 反应 4 h, 混 凝 pH 值为 9	80.5%	[27]
硫化沉淀法	Al 阳极-电絮凝	10 000	pH 值 = 9, 电流密度为 10 mA/cm^2 , 反应 1 h	$86.4 \pm 1.0\%$	[43]
	Fe 阳极-电絮凝	66~165*	pH 值 = 11, 电流密度为 16.7 mA/cm^2	$< 2 \mu\text{g/L}$	[44]
	Na_2S	652*	pH 值 = 3~5, Na_2S 投加 1.2 kg/m^3 , 聚合氯化铝铁 0.03 kg/m^3	$< 0.1 \mu\text{g/L}$	[29]
	Na_2S	500	pH 值 = 13, $c(\text{Na}_2\text{S}) = 80 \sim 100 \text{ mg/L}$, $c(\text{巯基吸附剂}) = 300 \text{ mg/L}$	$2.4 \mu\text{g/L}$	[45]
重金属捕集法	FeS	640*	pH 值 = 8, $c(\text{FeS}) = 30 \text{ g/L}$, 反应时间为 30 min	$4 \mu\text{g/L}$	[46]
	ZTI 重捕剂	781~920*	pH 值 = 7, $c(\text{重捕剂}) = 2.0 \text{ g/L}$, $c(\text{PAM}) = 0.2 \text{ g/L}$	99.85%	[34]
	复配型重捕剂(STDC)	1 200*	pH 值 = 9, $c(\text{重捕剂}) = 2.80 \text{ g/L}$	99.89%	[35]

注: * 为实际废水, 其他为试验合成废水。

3 各类化学沉淀除铊技术比较

特点如表 2 所示。

为了对比各项化学沉淀除铊技术, 各类方法的

表 2 含铊废水的化学沉淀处理技术对比

Tab. 2 Comparison of Different Chemical Sedimentation Technologies for Tl Removal

沉淀技术类型-沉淀形式	药剂/方法	优势	不足
直接氧化沉淀法- $\text{Tl}(\text{OH})_3$	KMnO_4 、 NaClO 、 K_2FeO_4 等	方法简单, 反应迅速; 抗水体干扰性较强	药剂(氧化剂、酸碱调节剂、絮凝剂等)投加大, 渣量大; 成本高
类芬顿催化氧化沉淀法- $\text{Tl}(\text{OH})_3$	H_2O_2 体系	效率高; 药剂绿色无污染	pH 跨度大, 中和剂消耗大; pH 控制严格
	过硫酸盐体系	氧化效率高; 除铊能力强	工作 pH 较高; 共存离子、腐植酸(HA)抑制作用
电化学沉淀法- $\text{Tl}(\text{OH})_3$	电氧化	操作简便; 无需添加氧化剂	电极钝化; 工作 pH 较低; 需额外投加絮凝剂
	电絮凝	无需投加额外药剂; 污泥产量少	电极钝化; 不适合处理较高浓度含铊废水
硫化沉淀法- Tl_2S	硫化物	pH 条件温和; 药剂成本低	Tl_2S 沉淀效果差; 硫化物毒性和 H_2S 恶臭问题
	SRB	无需添加化学试剂, 运行成本低	需要严格厌氧条件; 反应缓慢
螯合沉淀法-铊螯合物	DTC 类重捕剂	$\text{Tl}(\text{I})$ 和 $\text{Tl}(\text{III})$ 全捕捉; 沉渣稳定、含水率低; 除铊选择性强	专性重捕剂成分复杂, 研发成本高

目前各类化学沉淀法均表现出良好的除铊效果, 但是单一方法的处理限度还有待评估。本文总结了 2018 年—2024 年文献报道中各类型的化学沉淀技术处理废水前后的铊浓度变化(图 5), 并以我

国钢铁行业铊排放标准 $6 \mu\text{g/L}$ 以及地方标准 $2 \mu\text{g/L}$ 为参考限值。直接氧化沉淀法能将铊削减至最低 $0.1 \mu\text{g/L}$ 以下, 但以高昂的药剂成本为代价。芬顿氧化沉淀技术主要集中在较高质量浓度

(>10 mg/L)的铊废水处理研究,残余铊质量浓度在100 μg/L以上。对于初始质量浓度为1 mg/L以下的含铊废水,应用电化学氧化沉淀和硫化沉淀技术能够有效降至6 μg/L以下,螯合沉淀法则因所用重金属捕集剂不同而处理水平不一,部分研究能将铊废水处理至2 μg/L之下。以上结果表明,化学沉淀技术能高效削减铊浓度,将μg级(<1 000 μg/L)铊废水处理至标准限值以下;对于mg级废水(1~20 mg/L),尤其是10 mg/L以上的含铊废水,则难以通过一步化学沉淀法达到排放标准。因此,建议在处理较高浓度的含铊钢铁废水时采用多级沉淀技术或配合其他处理技术来构建联合工艺,弥补单一手段的不足,增加铊去除效果并满足排放要求。

目前我国含铊钢铁废水处理工艺以硫化沉淀、螯合沉淀工艺为主(表3)。其中,“硫化沉淀+氧化+吸附”的三级处理技术路线在除铊效率和经济成本上均取得了较好效益,为含铊钢铁废水治理提供了有益参考^[47]。“重金属捕集+混凝沉淀”工艺

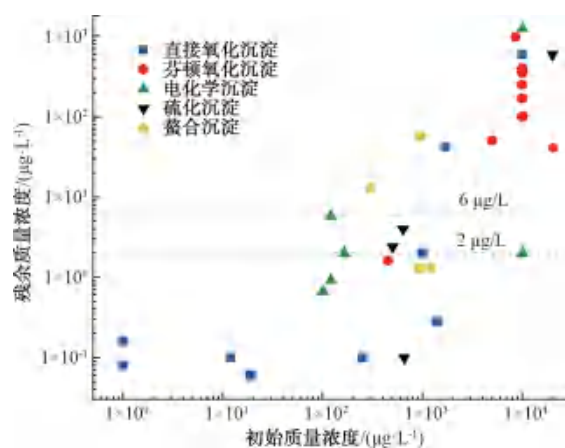


图5 不同沉淀技术下的铊初始浓度和残余浓度
Fig. 5 Initial and Residual Tl Concentration Adopted by Different Chemical Sedimentation Treatment Technologies

适用性强,基建成本低,适合以下多种场景:(1)快速建造废水应急处理系统;(2)针对现有的废水处理设施进行局部调整和灵活改造;(3)根据进水流量、铊浓度等具体情况设置多段处理,强化除铊效率。

表3 含铊钢铁废水处理工艺实例

Tab. 3 Project Cases of Tl-Containing Steel Industrial Wastewater Treatment

工艺类型	处理技术	进水质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	废水处理量/ (m ³ ·d ⁻¹)	出水质量浓度/ (μg·L ⁻¹)	经济成本
工艺改造	硫化沉淀+氧化+吸附	800~4 000	200	≤5.0	改造成本为18万元
工艺改造	絮凝沉淀+氧化+铁碳吸附+纳米过滤	1 360	400	≤2	改造成本为160万元
应急处理	混合除铊药剂反应罐	856.7	880	1.49	-
工艺改造	金属捕集工艺+混凝沉淀	1 000~1 800	1 200	≤2	处理成本为15.34元/m ³
常规处理	两级“石灰+重金属捕捉剂+PAM絮凝剂”工艺	2 600~8 900	-	≤3	-
常规处理	催化预处理+一体化除铊反应器	13 450	720	≤1.5	运行成本为6元/m ³

目前类芬顿氧化法和电化学技术缺乏实际工程应用。鉴于钢铁脱硫废水中的钙镁盐、悬浮物等会加剧电极钝化问题,电化学沉淀技术不适用于前端处理,推荐将其作为深度净化手段。类芬顿氧化沉淀技术应用则受限于较高的处理成本和不易控制的操作条件。可利用类芬顿氧化沉淀法进行预处理,一方面可以削减药剂成本,另一方面能减缓后续处理流程的压力。例如,将类芬顿氧化沉淀技术耦合吸附、离子交换、电化学等手段构建深度处理组合工艺,预期有较大的应用前景。

4 结语

本文介绍了氧化沉淀法、硫化沉淀法和螯合沉

淀法处理钢铁行业含铊废水的研究进展。目前,类芬顿氧化法和电化学技术等新兴处理技术为钢铁行业铊污染治理提供了新的思路,但大多停留在实验室研究阶段,处理规模小,且用水大多为合成废水,离实际工程应用还有较大的距离。另一方面,单一性能的除铊试剂和技术手段难以满足当前的严格的铊排放标准。因此,建议在以下方面加强研究探索。

(1)研发新型的专业化、集成化的复合除铊试剂,包括具有催化氧化、吸附、共沉淀等复合功能的非均相材料,以及除铊选择性强的重金属捕集剂。

(2)进一步探究钢铁废水水质条件(共存离子、pH等)对化学沉淀药剂除铊效果的影响机制,为除

铊试剂的实际应用提供理论依据。

(3)构建深度处理耦合工艺,对含铊钢铁废水进行规模化试验和经济评估。其中,将氧化沉淀预处理结合吸附、电化学沉淀进行深度净化的组合工艺具有较高的应用价值。

参考文献

- [1] ASCHNER M, COSTA L G. Neurotoxicity of metals [M]. Cham: Springer International Publishing, 2017.
- [2] 吴开庆. 铊引发的环境问题及其管控[J]. 环境工程, 2023, 41(s2): 1305-1308, 1313.
WU K Q. Environmental problems caused by thallium and environmental problems caused by thallium and their control measures [J]. Environmental Engineering, 2023, 41 (s2): 1305-1308, 1313.
- [3] 张琦, 田硕硕, 沈佳林. 中国钢铁行业碳达峰碳中和时间表与路线图[J]. 钢铁, 2023, 58(9): 59-68.
ZHANG Q, TIAN S S, SHEN J L. Roadmap and timetable for achieving carbon peak and carbon neutrality of China's iron and steel industry[J]. Iron and Steel, 2023, 58(9): 59-68.
- [4] 上官方钦, 殷瑞钰, 崔志峰, 等. 钢铁工业低碳化发展[J]. 钢铁, 2023, 58(11): 120-131.
SHANGGUAN F Q, YIN R Y, CUI Z F, et al. Low-carbon development of steel industry [J]. Iron and Steel, 2023, 58 (11): 120-131.
- [5] 缪新. 钢铁企业铊污染及防治现状研究[J]. 中国金属通报, 2022(3): 13-15.
MIAO X. Research on current thallium pollution and prevention in iron and steel enterprises [J]. China Metal Bulletin, 2022 (3): 13-15.
- [6] 黄进, 孙映竹, 令狐兴兵, 等. 典型钢铁行业铊污染问题现状及防治对策研究[J]. 现代化工, 2024, 44(5): 7-10, 14.
HUANG J, SUN Y Z, LINGHU X B, et al. Research on current thallium pollution situation and corresponding countermeasures in typical steel industry [J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44 (5): 7-10, 14.
- [7] 伍思扬, 卢然, 王宁, 等. 我国钢铁行业废水铊污染现状及防治对策[J]. 现代化工, 2021, 41(8): 12-15.
WU S Y, LU R, WANG N, et al. Present situation of thallium pollution caused by wastewater from iron and steel industry in China and prevention countermeasures [J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(8): 12-15.
- [8] 黄进, 向仁军, 易文杰, 等. 湖南省钢铁行业含铊废水的产生与处理现状、痛点及对策研究[J]. 当代化工研究, 2023 (20): 108-110.
HUANG J, XIANG R J, YI W J, et al. Study on the present situation, pain points and countermeasures of thallium-containing wastewater from iron and steel industry in Hunan Province [J]. Modern Chemical Research, 2023(20): 108-110.
- [9] 高丕强, 葛程程. 钢铁企业湿法脱硫废水零排放处理技术研究及展望[J]. 矿业工程, 2021, 19(3): 56-60.
GAO P Q, GE C C. Research and prospect on zero-discharge technology of wet desulfurization wastewater in iron and steel enterprises [J]. Mining Engineering, 2021, 19(3): 56-60.
- [10] XU H Y, LUO Y L, WANG P, et al. Removal of thallium in water/wastewater: A review [J]. Water Research, 2019, 165: 114981. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114981.
- [11] 贺文霄, 刘雪敏. 表生环境铊污染现状及国内外治理技术进展[J]. 复旦学报(自然科学版), 2023, 62(2): 248-262.
HE W X, LIU X M. Thallium pollution in supergene environment and latest remediation technologies [J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2023, 62(2): 248-262.
- [12] DAVIES M, FIGUEROA L, WILDEMAN T, et al. The oxidative precipitation of thallium at alkaline pH for treatment of mining influenced water [J]. Mine Water and the Environment, 2016, 35(1): 77-85.
- [13] 田颖, 刘佳峰, 殷泽欣, 等. 烧结、球团企业含铊脱硫废水处理技术研究[J]. 包钢科技, 2022, 48(5): 95-98.
TIAN Y, LIU J F, YIN Z X, et al. Study on treatment technology of thallium-containing desulfurization waste water in sintering and pelletizing enterprises [J]. Science and Technology of Baotou Steel, 2022, 48(5): 95-98.
- [14] LIU Y, ZHANG J, HUANG H, et al. Treatment of trace thallium in contaminated source waters by ferrate pre-oxidation and poly aluminium chloride coagulation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 227: 115663. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.06.001.
- [15] LI H, ZHANG H, LONG J, et al. Combined Fenton process and sulfide precipitation for removal of heavy metals from industrial wastewater: Bench and pilot scale studies focusing on in-depth thallium removal [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2019, 13(4): 49. DOI: 10.1007/s11783-019-1130-7.
- [16] XU R, HUANG X, LI H, et al. Simultaneous removal of thallium and EDTA by Fenton process [J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2018, 111 (1): 012034. DOI: 10.1088/1755-1315/111/1/012034.
- [17] 周晓岚, 陈超强, 李炜敏, 等. 芬顿技术处理水中难降解有机污染物的研究进展[J]. 山东化工, 2024, 53(1): 262-264, 268.
ZHOU X L, CHEN C Q, LI W M, et al. Research progress of fenton technology for treatment of pollutants in water [J]. Shandong Chemical Industry, 2024, 53(1): 262-264, 268.
- [18] LI K, LI H, XIAO T, et al. Removal of thallium from wastewater by a combination of persulfate oxidation and iron coagulation [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2018, 119: 340-349. DOI: 10.1016/j.psep.2018.08.018.

- [19] YU S, ZHOU Y, XIONG X, et al. Mechanism of iron salt impregnated biowaste biochar with a prevailing free radical initiator for effective removal of toxic thallium from solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 388: 122701. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.122701.
- [20] LI L, LIU C, MA R, et al. Enhanced oxidative and adsorptive removal of thallium (I) using $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{TiO}_2$ decorated RGO nanosheets as persulfate activator and adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 271: 118827. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118827.
- [21] LIU J, WEI X, REN S, et al. Synergetic removal of thallium and antimony from wastewater with jacobite-biochar-persulfate system[J]. *Environmental Pollution*, 2022, 304: 119196. DOI: 10.1016/j.envpol.2022.119196.
- [22] ZHAO Z, XIONG Y, CHENG X, et al. Adsorptive removal of trace thallium (I) from wastewater: A review and new perspectives[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 393: 122378.
- [23] 史鑫, 王振威, 李瑞冰. 含铊废水的处理方法[J]. *辽宁化工*, 2024, 53(3): 461-464, 470.
SHI X, WANG Z W, LI R B. Treatment method of thallium-containing wastewater[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2024, 53(3): 461-464, 470.
- [24] LI Y, ZHANG B, BORTHWICK L, et al. Efficient electrochemical oxidation of thallium (I) in groundwater using boron-doped diamond anode[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 222: 1137-1143.
- [25] 戴常超, 陈大宏, 刘峻峰, 等. 强化电絮凝技术的基础、现状和未来展望[J]. *工业水处理*, 42(1): 1-14.
DAI C C, CHEN D H, LIU J F, et al. Foundations, present situations and future expectations of enhanced electrocoagulation[J]. *Industrial Water Treatment*, 42(1): 1-14.
- [26] 张睿琦, 吴红辉, 徐海音, 等. 基于 $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ 和 Fe^0 电极的电氧化-电絮凝处理含 Tl 废水[J]. *中国环境科学*, 2022, 42(6): 2656-2661.
ZHANG R Q, WU H H, XU H Y, et al. Electrooxidation-electrocoagulation treatment of thallium containing wastewater based on $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2/\text{Ti}$ and Fe^0 electrodes [J]. *China Environmental Science*, 2022, 42(6): 2656-2661.
- [27] TIAN C, ZHANG B, BORTHWICK L, et al. Electrochemical oxidation of thallium (I) in groundwater by employing single-chamber microbial fuel cells as renewable power sources[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(49): 29454-29462.
- [28] 肖琴, 伍赠玲, 王乾坤. 有色金属行业含铊废水治理技术及工业应用[J]. *黄金*, 2023, 44(2): 84-90.
XIAO Q, WU J L, WANG Q K. Technology of thallium-containing wastewater treatment in the nonferrous metals industry and its industrial application [J]. *Gold*, 2023, 44(2): 84-90.
- [29] 方志斌, 毛腾芳, 赵婉, 等. 有色金属冶炼废水中铊去除新工艺研究[J]. *广州化工*, 2022, 50(12): 68-71.
FANG Z B, MAO T F, ZHAO W, et al. Study on new technology of thallium removal from nonferrous metal smelting wastewater[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2022, 50(12): 68-71.
- [30] 陈斌. 焦化烟气脱硫含铊废液处理技术[J]. *能源环境保护*, 2018, 32(4): 13-15.
CHEN B. Treatment of thallium containing waste water from coking flue gas desulfurization process [J]. *Energy Environmental Protection*, 2018, 32(4): 13-15.
- [31] 张鸿郭, 熊静芳, 李猛, 等. 固定化硫酸盐还原菌处理含铊废水效果及其解毒机制[J]. *环境化学*, 2017, 36(3): 591-597.
ZHANG H G, XIONG J F, LI M, et al. Effect and detoxification mechanism for treating wastewater containing thallium by immobilized sulfate reducing bacteria [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(3): 591-597.
- [32] CHEN W, ZHANG F, TANG Q, et al. Evaluating the performance of bridging-assembly chelating flocculant for heavy metals removal: Role of branched architectures [J]. *Chemosphere*, 2022, 289: 133260. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.133260.
- [33] 罗正雅, 刘畅, 黄磊, 等. 重金属捕集剂在水处理中的研究与应用进展综述[J]. *环境污染与防治*, 2022, 44(11): 1519-1525.
LU Z Y, LIU C, HUANG L, et al. The research and application progress of heavy metal capturing agents in water treatment: A review [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2022, 44(11): 1519-1525.
- [34] 郑进熙, 王奕非, 杨余维, 等. 混凝助凝强化 ZTI 重金属捕集剂对烧结脱硫废水中铊的去除研究[J]. *华南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 51(3): 29-35.
ZHENG J X, WANG Y F, YANG S W, et al. Treatment of thallium-containing flue gas desulfurization wastewater with coagulation and aid-coagulation enhanced ZTI chelator [J]. *Journal of South China Normal University (Natural Science Edition)*, 2019, 51(3): 29-35.
- [35] 陈灿, 卢欢亮. 重捕剂 SDTC 的合成及其处理含铊废水的研究[J]. *环境污染与防治*, 2019, 41(11): 1341-1345, 1351.
CHEN C, LU H L. Research on synthesis of heavy metal capturing agent SDTC and the treatment of thallium wastewater with SDTC [J]. *Environmental Pollution & Control*, 2019, 41(11): 1341-1345, 1351.
- [36] 林海, 张叶, 贺银海, 等. 重金属捕集剂在废水处理中的研究进展[J]. *水处理技术*, 2020, 46(4): 6-11, 15.
LIN H, ZHANG Y, HE Y H, et al. Research progress of heavy metal collectors in wastewater treatment[J]. *Technology of Water Treatment*, 2020, 46(4): 6-11, 15.

(下转第 85 页)

- 2018.
- [36] BASSIN J P, KLEEREBEZEM R, DEZOTTI M, et al. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures [J]. *Water Research*, 2012, 46(12): 3805–3816.
- [37] LIU Y, GONG L, MU X, et al. Characterization and co-occurrence of microbial community in epiphytic biofilms and surface sediments of wetlands with submersed macrophytes [J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 715: 136950. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136950.
- [38] 赵磊, 刘永, 李玉照, 等. 湖泊生态系统稳态转换理论与驱动因子研究进展 [J]. *生态环境学报*, 2014, 23(10): 1697–1707.
- ZHAO L, LIU Y, LI Y Z, et al. Survey on theory and driving factors of regime shifts on lake ecosystems [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(10): 1697–1707.
- [39] 王建富, 辛玮光, 张超, 等. 人工湖草型清水态生态系统构建技术研究与实践——以西北某新建人工湖为例 [J]. *环境工程技术学报*, 2022, 12: 1105–1113.
- WANG J F, XIN W G, ZHANG C, et al. Research and practice on the construction technology of macrophytes-dominated clear water ecosystem in the artificial lake: Taking a new artificial lake in the northwest as an example [J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2022, 12: 1105–1113.
-
- (上接第 43 页)
- [37] 蔡晨龙, 戴超. 废酸中铊金属的深度脱除研究 [J]. *化工技术与开发*, 2023, 52(7): 67–70.
- CAI C L, DAI C. Deep removal of thallium from waste acid [J]. *Technology & Development of Chemical Industry*, 2023, 52(7): 67–70.
- [38] 田刚. 氧化-沉淀法处理冶炼废水中铊的研究 [J]. *山西冶金*, 2018, 41(4): 51–53.
- TIAN G. Treatment of thallium in smelter wastewater by oxidation-precipitation process [J]. *Shanxi Metallurgy*, 2018, 41(4): 51–53.
- [39] LI H, LI X, LONG J, et al. Oxidation and removal of thallium and organics from wastewater using a zero-valent-iron-based Fenton-like technique [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221: 89–97. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.02.205.
- [40] LI K, LI H, XIAO T, et al. Zero-valent manganese nanoparticles coupled with different strong oxidants for thallium removal from wastewater [J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2020, 14(2): 34. DOI: 10.1007/s11783-019-1213-5.
- [41] FANG F, LI N, ZHANG X, et al. Perspective on Fe⁰-PS synergistic effect and reaction mechanism in the thallium (I) contaminated water treatment [J]. *Environmental Research*, 2022, 214: 113698. DOI: 10.1016/j.envres.2022.113698.
- [42] WANG J, YU S, JIANG Y, et al. High performance and mechanism of Tl(I) removal from solution by synergistic application of nanowire γ -MnOOH@ biochar and free radicals: Implications to AMD treatment [J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 103948. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103948.
- [43] WANG W, ZHANG B, LI Y, et al. One-step removal of thallium (I) from groundwater by electrocoagulation using an aluminum anode [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(2): 1329–1337.
- [44] FU X, LI L, YANG G, et al. Removal of Trace Thallium from Industrial Wastewater by Fe⁰-Electrocoagulation [J]. *Water*, 2020, 12(1): 163.
- [45] 胡建龙, 吕齐, 邵立南, 等. 硫化沉淀与粉末吸附剂耦合处理高浓度含 Tl 废水效能研究 [J]. *水处理技术*, 2023, 49(7): 120–124.
- HU J L, LÜ Q, SHAO L N, et al. The efficiency of combined process of sulfide precipitation and powdered adsorbent for highly Tl contaminated wastewater treatment [J]. *Technology of Water Treatment*, 2023, 49(7): 120–124.
- [46] 袁翠玉, 万斯, 陈焕宇, 等. 冶炼污酸中铊、砷协同去除实验研究 [J]. *有色金属工程*, 2021, 11(8): 141–146.
- YUAN C Y, WAN S, CHEN H Y, et al. Study on simultaneous removal of thallium and arsenic from smelting waste acid [J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(8): 141–146.
- [47] 吕晓虎, 邵天杰, 黄小刚. 含铊废水处理技术研究进展 [J]. *能源与环境*, 2023(1): 77–80, 92.
- LÜ X H, SHAO T J, HUANG X G. Progress of thallium-containing wastewater treatment technology [J]. *Energy and Environment*, 2023(1): 77–80, 92.