

何裕仁, 鞠恺, 段祥, 等. 工业含铊废水处理的研究进展[J]. 净水技术, 2026, 45(7): 12-19.

He Y R, Ju K, Duan X, et al. Research progress of industrial thallium-containing wastewater treatment[J]. Water Purification Technology, 2026, 45(7): 12-19.

工业含铊废水处理的研究进展

何裕仁¹, 鞠 恺^{2,*}, 段 祥¹, 王佳璇², 李大海¹, 鄢定坤¹, 池玉蕾²

(1. 广东广业云硫矿业有限公司, 广东云浮 527343; 2. 西安科技大学建筑与土木工程学院, 陕西西安 710054)

摘 要 【目的】 铊作为一种具有高毒性和环境持久性的重金属,其超标排放会对生态系统和人类健康构成严重威胁。为应对工业生产中的含铊废水污染问题,国内外提出了多种处理技术,如化学沉淀、离子交换、膜分离和生物修复等。【方法】 本文基于当前工业含铊废水的来源、赋存形态及污染特性,从物理、化学和生物方面探讨了含铊废水的处理方法,并论述了处理技术的应用优势及局限性。进一步总结了冶金、采矿等主要含铊废水行业的废水特征与处理工艺特点。【结果】 中和混凝沉淀法是目前主流的处理工艺,将其与其他工艺联用,可以处理含铊废水并满足现有排放标准。【结论】 尽管各类处理技术在工程实践中取得了一定效果,现阶段仍面临着应用成本、处理效率和稳定性等方面的挑战。最后对含铊废水的治理技术进行展望发现,基于新型纳米材料的使用与拓展多种方法协同处理是后续工业含铊废水有效处理的发展趋势,提高处理效果、降低经济成本、控制处理过程中的副产物仍是关键的研究方向。

关键词 工业含铊废水; 重金属污染; 吸附法; 化学沉淀法; 生物抑制剂法; 协同治理

中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1009-0177(2026)07-0012-08

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2026.07.002

Research Progress of Industrial Thallium-Containing Wastewater Treatment

He Yuren¹, Ju Kai^{2,*}, Duan Xiang¹, Wang Jiaxuan², Li Dahai¹, Yan Dingkun¹, Chi Yulei²

(1. Guangdong Guangye Yunliu Mining Industry Co., Ltd., Yunfu 527343, China;

2. School of Architecture and Civil Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract [Objective] Thallium, as a highly toxic and environmentally persistent heavy metal, poses a severe threat to ecosystems and human health when discharged in excess. To address the pollution issues of thallium-containing wastewater in industrial production, various treatment technologies have been proposed domestically and internationally, such as chemical sedimentation, ion exchange, membrane separation, and bioremediation. [Methods] Based on the current sources, occurrence forms, and pollution characteristics of industrial thallium-containing wastewater, this paper explores the treatment method for thallium-containing wastewater from physical, chemical, and biological perspectives, and discusses the application advantages and limitations of these treatment technologies. Furthermore, it summarizes the wastewater characteristics and treatment process features of major industries generating thallium-containing wastewater, such as metallurgy and mining. [Results] The neutralization-coagulation-sedimentation method is currently the mainstream treatment process, which can treat thallium-containing wastewater and meet the existing discharge standards when combined with other processes. [Conclusion] Although various treatment technologies have achieved certain effects in engineering practice, they still face challenges in terms of application cost, treatment efficiency, and stability at this stage. Finally, a prospect is provided for the treatment technologies of thallium-containing wastewater. It is found that the use of novel nanomaterials and the synergistic treatment by expanding multiple method represent the development trend for the effective treatment of industrial thallium-containing wastewater in the future. Enhancing treatment effectiveness, reducing economic costs, and controlling by-products during

[收稿日期] 2025-07-03

[基金项目] 国家自然科学基金(52400057);陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2024JC-YBMS-432);陕西省高校科协青年人才托举计划项目(20230456);西安科技大学优秀青年科技基金项目(2024YQ3-11)

[作者简介] 何裕仁(1984—),男,工程师,主要从事矿山生态修复及酸性废水、选矿废水处理等工作,E-mail:7619976@qq.com。

[通信作者] 鞠恺(1985—),男,讲师,研究方向为废水资源化利用,E-mail:640674269@qq.com。

the treatment process remain key research directions.

Keywords industrial thallium-containing wastewater; heavy metal pollution; adsorption; chemical sedimentation; biological inhibition; synergistic governance

工业含铊(Thallium, Tl)废水主要源于有色金属冶炼、钢铁生产、硫酸工业等行业,上述行业在生产过程中因含铊原料或工艺需求,会使铊随废水、废渣、废气排入环境中^[1]。铊的毒性和环境持久性会对水体和土壤生态系统造成严重威胁,故被美国国家环境保护局、欧盟和我国列为优先控制污染物^[2]。近年来,随着工业含铊废水排放与污染问题的凸显,其治理措施与控制技术得到了广泛关注。我国制定了严格的铊排放标准:《无机化学工业污染物排放标准》(GB 31573—2015)规定铊限值为 5 $\mu\text{g/L}$;广东省地方标准《水污染物排放限值》(DB44/26—2001)规定的铊排放标准限值为 2 $\mu\text{g/L}$;江西省地方标准《工业废水铊污染物排放标准》(DB36/1149—2019)规定的铊排放标准限值为 5 $\mu\text{g/L}$ 。上述标准的制定为工业含铊废水的达标排放与监管提供了有力保障^[3]。

尽管如此,部分地区依然存在工业含铊废水污染环境的现象^[4]。这主要是因为工业含铊废水处理成本高、处理效果不稳定。虽然一些处理方法,如化学沉淀、离子交换、膜分离和生物修复,在试验中取得了较好的效果^[5]。但在实际应用中,仍面临着复杂水质与波动水量干扰难以稳定高效去除铊的问题。因此,如何通过多种技术协同,开发出高效经济的含铊废水处理方法,已成为当前研究的重点。本文旨在综合现有含铊废水处理技术,在分析其应用现状与优缺点的基础上,展望未来可能的技术突破方向,以期工业含铊废水的高效治理提供理论依据和技术参考。

1 铊的赋存形态与主要来源

天然水体中的铊含量较低,研究显示,全球河流中铊质量浓度为 $(6\pm 4)\text{ ng/L}$,且主要以 Tl^+ 和 Tl^{3+} 2 种形式存在。其中, Tl^+ 具有更高的溶解性和流动性,淡水中主要以游离 Tl^+ 的形式存在,其具有与碱金属相似的环境行为。而 Tl^{3+} 则不稳定,通常只在强氧化条件下生成并短暂存在。铊能通过矿物风化、火山喷发和沉积岩侵蚀等作用被带入地表水和地下水环境。土壤和岩石中的铊矿物也可在长期水文作用下溶解,使铊不断进入水循环^[6]。尽管天然

水体中的铊含量较低,但由于其高毒性和生物累积的特点,即使微量铊也可能对生态环境和人类健康造成严重威胁^[7]。

工业含铊废水则主要来源于冶炼、采矿和电镀等行业^[8]。在冶炼行业中,尤其是铅锌矿冶炼过程就常伴随铊杂质释放。在采矿行业中,铊主要来源于矿石破碎、洗矿和选矿过程,铊常与镉、铅等重金属共存于废水中,通过地下水系统迁移扩散^[9]。在电镀行业中,铊被广泛用于特种镀层生产,其废水中的溶解态铊离子具有极高的毒性和稳定性^[10]。综上,铊未经处理直接排入水体,可能造成长时间的生态破坏。因此,须采用高效处理技术达到排放标准,以控制铊废水对环境的负面影响。

2 工业含铊废水的防治技术

2.1 物理法

2.1.1 吸附法

吸附法是利用吸附剂表面大量活性位点,通过静电引力、范德华力或化学键合等物理化学作用将废水中铊离子去除的方法^[11]。曾美清等^[12]通过高铁酸钾与硅铝酸盐水热耦合制备了铊处理剂(FSAM),初始 Tl^+ 质量浓度为 10 mg/L 、pH 值为 6.0、FSAM 质量浓度为 1.0 g/L 时,该材料对 Tl^+ 的去除率达 92% 以上,且最佳吸附平衡时间为 180 min。Haris 等^[13]通过生物质预处理、氮气热解和闪热剥离的方法,从麦秸中合成了具有纳米薄层的玻璃生物炭,在 pH 值为 7 的条件下,对铊最大吸附量达 382.38 mg/g 。将其应用在实际河水中测试时发现铊去除率可达 90% 左右。

吸附法在低质量浓度含铊废水的处理中表现优异,处理过程简单,易于控制。此外,吸附剂可再生处理,实现循环使用。但目前常规吸附剂(如活性炭、纳米氧化铁等)对铊的吸附量($< 50\text{ mg/g}$)较低,难以满足严苛的饮用水标准要求($0.1\text{ }\mu\text{g/L}$),且存在需频繁更换吸附剂、吸附剂再生成本高等问题。

2.1.2 离子交换法

离子交换法是利用具有离子交换能力的树脂或其他材料,通过功能基团与铊离子的可逆置换反应实现铊的去除。以强酸性阳离子交换树脂为例,当

含铊废水通过树脂柱时,功能基团释放 H^+ 或 Na^+ 等可交换离子与 Tl^+ 发生置换。树脂再生时,还原剂(如 Na_2SO_3) 将 Tl^{3+} 还原为 Tl^+ 后洗脱回收。Li 等^[14] 研究表明,改性阴离子交换树脂在高盐工业废水中对铊的去除效果显著,在最佳条件下,树脂对铊去除率超过 97%。再生试验结果显示,铊的洗脱率可达 97% 以上,经过连续 5 次再生后,去除率仍保持在 98% 以上。Vincent 等^[15] 将普鲁士蓝(PB)包封在海藻酸钙胶囊中制备复合材料,发现其能有效通过离子交换从微酸溶液(最适 pH 值为 4)中回收铊离子。

离子交换法的优势在于其对低质量浓度铊的高去除率,并能选择性去除特定离子,特别适用于工业废水的精处理。吸附后的交换树脂可通过再生技术恢复交换能力,实现循环利用。尽管如此,该方法依然存在高盐环境中竞争离子(如 Ca^{2+} 、 Na^+) 会减少树脂吸附量、树脂再生需使用特定还原剂与合适酸性条件(pH 值<2)、操作复杂且可能产生二次污染等问题。

2.1.3 膜分离法

膜分离法是一种利用选择性透过膜,通过物理或化学驱动,将混合物中不同组分分离、纯化或浓缩去除铊的方法。常用的膜分离技术包括超滤、纳滤和反渗透。Wang 等^[16] 采用 PB 和聚偏氟乙烯(PVDF)制备的 PB/PVDF 复合膜进行含铊废水中铊回收。结果表明,PB/PVDF 复合膜的铊去除率超过 90%,反冲洗后的 PVDF 膜可重新用于形成新的 PB/PVDF 复合膜,进入下一循环的铊回收。Shi 等^[17] 制备了一种具有聚多巴胺(PDA)/聚乙烯亚胺(PEI)共负载普鲁士蓝纳米颗粒(PB NPs)的杂化聚四氟乙烯膜(PB@PDA/PEI-M-1),在错流过滤装置(有效膜面积为 $3.0\text{ cm} \times 3.0\text{ cm}$,压力为 0.1 MPa)中,将 1 L Tl^+ 溶液(质量浓度为 $0.1 \sim 0.6\text{ mg/L}$,pH 值为 7.0)通过膜连续过滤 120 min 。结果表明,PB@PDA/PEI-M-1 对 0.5 mg/L 和 0.1 mg/L Tl^+ 废水的去除率分别维持在 98% 和 86%,处理后残留 Tl^+ 质量浓度均低于 0.015 mg/L 。

膜分离法具有高效、精确的分离能力,适用于低质量浓度含铊废水。其优势在于无需添加化学药剂,可有效避免二次污染,且膜分离系统较为紧凑,占地面积小,适合工业废水的精细处理和回收利用。其缺点在于,膜污染问题易导致效率下降,如利用动

态复合膜(PB/PVDF 膜)工艺通过协同吸附-筛分机制,在实验室条件下实现铊质量浓度从 5 mg/L 降至 0.1 mg/L 以下,但工业放大后膜孔堵塞导致通量下降 30%^[16]。

2.2 化学法

2.2.1 化学沉淀法

化学沉淀法是通过沉淀剂使铊离子发生化学反应生成不溶于水的含铊化合物,再由固液分离去除。常用的沉淀剂包括硫化物、氢氧化物和磷酸盐等。其中,硫化物沉淀法较为常用。即通过投加氧化剂(如高锰酸钾)将 Tl^+ 氧化为 Tl^{3+} ,再利用氢氧化物或硫化物沉淀生成 $Tl(OH)_3$ 或 Tl_2S 沉淀。方志斌等^[18] 采用硫化钠-聚铝铁絮凝沉淀工艺处理含铊废水,通过控制硫化钠投加量并提高搅拌速度的方式,使出水中铊的质量浓度达到 $\leq 0.1\text{ }\mu\text{g/L}$ 的排放标准。Wang 等^[19] 合成了硫化零价铁(SZVI)材料,评估了在不同 S/Fe(摩尔比)条件下 SZVI 捕获 Tl^+ 的动力学特征。结果显示,SZVI 除铊的效果与表面硫化物含量呈正相关, Tl^+ 的去除主要依赖于硫化物沉淀。

化学沉淀法的优势在于操作简单,能有效去除高质量浓度铊离子,适合大规模工业应用。但化学沉淀法尚存以下问题:首先,受限于 $Tl(OH)_3$ 和 Tl_2S 较低的溶度积[如 $Tl(OH)_3$ 溶度积为 1×10^{-44} , Tl_2S 溶度积为 1×10^{-21}],使得低质量浓度($<1\text{ mg/L}$)废水难以单一地通过沉淀法处理达标。如某铅冶炼厂采用“高锰酸钾氧化+硫化钠沉淀”工艺,将初始质量浓度为 10 mg/L 的含铊废水处理至 0.5 mg/L 后,无法进一步满足 0.005 mg/L 排放限值,需串联离子交换树脂实现深度去除^[20]。其次,为实现达标排放,需大量投加氧化剂以提高沉淀效率,但这会增加药剂成本并易在处理过程中引入新污染物。此外,沉淀法产生的含铊污泥量明显高于传统方法,额外增加了危险废弃物的处置费用。

2.2.2 电化学法

电化学法是在电解槽中施加电流使铊离子在阴极上还原为单质铊,并沉积在电极表面通过固液分离。另一种方法是电絮凝法:电极释放的金属离子与铊发生反应,生成不溶性絮体,通过吸附和凝聚作用去除。杨国超等^[21] 通过电絮凝法处理某企业的碱性含铊废水,试验结果表明,在 pH 值为 10.0、通

电时间为 10 min、极板间距为 1 cm、电流密度为 6.25 mA/cm² 的条件下, 铊的去除率达到 95.21%。Li 等^[22] 在电化学体系中研究了掺硼金刚石阳极对 Tl⁺ 的氧化作用, 结果显示, 99.2%±0.9% 的 Tl⁺ 可在 15 min 内被氧化为 Tl³⁺, 经沉淀处理后水质达标。

电化学法能在较低能耗下实现高效铊去除, 不需额外化学试剂, 避免了二次污染, 具有处理过程清洁、效率高的优势, 特别适用于含铊废水的深度处理。尽管如此, 电化学法仍然存在以下问题的制约: 水中盐度较高会导致电解能耗激增, 铊离子在阴极的析氢副反应会降低电流效率, 电极材料易受复杂水质腐蚀或钝化导致成本升高。例如, 某电子元件厂利用三维电极反应器(活性炭纤维阴极/钎铈涂层阳极)处理低质量浓度(50 μg/L)含铊废水时, 通过电吸附-氧化协同作用实现出水铊质量浓度 < 5 μg/L 的效果, 但需每周酸洗电极以恢复活性^[18]。

2.2.3 氧化法

氧化法是通过氧化反应将 Tl⁺ 转化为 Tl³⁺, Tl³⁺ 溶解度较低, 易与其他物质生成沉淀。该方法依赖于强氧化剂, 如次氯酸盐、高锰酸钾等。Davies 等^[23] 研究表明, 高锰酸钾能在碱性条件下将 Tl⁺ 氧化为 Tl³⁺, 形成不溶性化合物沉淀。在 pH 值 ≈ 9 时, 添加适量高锰酸钾可使溶解态铊迅速被氧化并沉淀, 最终使废水中的铊质量浓度降至 < 2 μg/L。陈达宇等^[24] 利用强化氧化与混凝法处理含铊酸性废水时, 以氧化钙为混凝剂, 高锰酸钾、次氯酸钙和过氧化氢为氧化剂, 研究发现, 在不同氧化剂和混凝剂用量的条件下, 铊去除率均可达 99% 以上。

氧化法具有操作简便、处理速度快、成本较低的特点, 适用于处理高质量浓度含铊废水。在实际生产中通常与其他处理方法结合使用, 以获得更好的整体处理效果。但需要注意的是, 根据废水中铊离子含量和价态, 选择合适的氧化剂及其投加量是确保铊高效去除的关键。

2.3 生物法

2.3.1 生物制剂法

生物制剂法是一种利用特定微生物或其代谢产物处理含铊废水的技术, 主要利用微生物、植物或生物源材料对铊进行吸附、沉淀、转化或富集。张鸿郭等^[25] 研究表明, 固定化的硫酸盐还原菌(SRB)对含铊废水具有显著的去除效果, 最大铊处理量可达

207.35 mg/g。孙嘉龙等^[26] 将黔西南滥木厂铊矿区分离的微生物菌株作为絮凝剂用于含铊矿山废水絮凝试验, 结果显示, 培养 3 d 后的发酵液对矿山废水中的铊去除率最高可达 70.49%。

生物制剂法的优势在于操作条件温和、适用范围广, 适合处理低质量浓度的含铊废水。该方法还具有生态可持续性与低能耗的特点。但生物制剂法对反应条件较为敏感, 对微生物生存环境要求较高, 铊的高毒性易导致微生物失活, 如采用基因工程改造的嗜酸氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*)可将 Tl⁺ 转化为 Tl³⁺ 并形成生物铁矾沉淀, 在 pH 值 = 2.5 条件下可将铊质量浓度从 2 mg/L 降至 0.1 mg/L, 但需连续补充投加硫酸亚铁以维持菌群活性。此外, 生物絮凝法虽可通过胞外聚合物吸附铊, 但其整体吸附量远低于化学法, 也面临着含铊生物污泥处置的问题。

2.3.2 植物修复法

植物修复法是通过植物的吸收、积累、转化或降解作用去除废水中污染物的生物处理技术。该方法依赖植物根系吸收铊离子, 并通过植物的代谢过程将其固定于根部或转运至地上部分, 以实现铊的去除。某些植物, 如白芥^[27] 等具备显著的吸附和积累重金属的能力, 已在废水和土壤修复中取得了良好效果。Sasmaz 等^[28] 研究表明, 山楂茎和根、板蓝花茎和根、水仙花茎和根对铊具有良好的生物蓄积能力, 这些植物是净化和修复受铊污染土壤及水体的最佳选择。

植物修复法的主要优势在于环保、低成本, 适用于长期的生态修复与低质量浓度重金属废水处理。然而, 植物修复法也存在修复速度较慢、对高质量浓度铊废水处理效果有限等问题, 还易受气候、土壤条件的影响^[29]。如某矿区修复项目利用芦苇湿地系统处理含铊(初始质量浓度为 50 μg/L)地表水, 3 年后铊质量浓度降至 5 μg/L, 但其处理效率随季节波动可达 ±30%^[30]。

综上, 既有的含铊废水处理方法比较如表 1 所示。

3 主要含铊废水行业处理工艺与特点

结合文献汇总与分析, 目前工业含铊废水主要处理工艺及特点如表 2 所示。

由表 2 可知, 采矿与冶炼行业占据了工业含铊废水较大比例。其主要去除手段以“中和混凝沉

表 1 含铊废水处理方法汇总
Tab. 1 Summary of Thallium-Containing Wastewater Treatment Methods

方法		原理	适用领域	应用示例	特点
物理法	吸附	利用吸附剂表面吸附铊离子	水处理、矿业	活性炭吸附铊	优点:吸附过程简便,易于规模化应用 缺点:吸附剂需要定期再生,增加维护成本
	离子交换	利用离子交换树脂与铊离子发生交换	精细化工、金属回收	阳离子交换树脂处理含铊废水	优点:高选择性去除特定离子,适合精细处理 缺点:初步处理要求高,可能对树脂寿命产生影响
	膜分离	通过选择性膜分离铊离子	工业废水回收、海水淡化	超滤膜去除水中铊	优点:高效且能实现连续操作 缺点:膜污染问题可能导致效率下降
化学法	化学沉淀	添加沉淀剂使铊离子形成不溶性沉淀	金属冶炼、废水处理	硫化沉淀法用于铊的去除	优点:简单易行,适合大规模应用 缺点:对于低质量浓度废水去除率较低
	电化学	电极反应去除铊离子	重金属去除、废水深度处理	电解槽中的铊去除	优点:过程清洁,无需添加化学试剂 缺点:设备投资高,维护和操作要求严格
	氧化	利用强氧化剂将铊离子转化为不溶性形式	化工、制药行业	使用高锰酸钾氧化铊	优点:操作简便,适应多种铊形态 缺点:需控制氧化剂种类,以避免二次污染
生物法	生物制剂	通过特定微生物或其代谢产物处理铊废水	生物处理设施、污水处理厂	微生物处理含铊废水	优点:能耗低,长期稳定性好 缺点:对环境条件敏感,生物活性可能受限
	植物修复	植物根系吸收铊离子并进行转化	土壤修复、水体净化	植物处理含铊废水	优点:成本低,能够改善生态环境 缺点:处理周期长,需要善管理富集铊的植物

表 2 主要含铊废水行业处理工艺与特点
Tab. 2 Processes and Characteristics of Main Industries for Thallium-Containing Wastewater Treatment

行业	含铊废水特点	去除工艺
有色金属冶炼 ^[31] (如铜、铅、锌等)	铊伴生于铅锌矿、锡矿、铜矿中,高温冶炼过程使铊挥发进入烟气,经酸洗后进入废水,质量浓度(10~20 mg/L)高,含多种重金属及酸性物质	化学沉淀法、离子交换树脂、膜分离技术
采矿行业 ^[16]	铊及其化合物会随着矿浆或淋滤作用进入废水中,水量大,铊质量浓度相对较低,可能含有大量的悬浮物、硫酸盐及其他重金属离子	中和混凝沉淀-硫化物沉淀-吸附/离子交换
化工行业 ^[32] (如硫酸生产)	酸性(pH 值为 2~4)废水,含 Ti ₂ SO ₄ 、砷及氟等,铊质量浓度波动大	吸附法、电化学还原、高级氧化
煤炭燃烧发电 ^[33]	主要来源于飞灰中铊溶出及烟气脱硫过程,废水中铊质量浓度一般较低	物理化学法、生物处理技术
钢铁冶炼 ^[34]	烧结烟气脱硫废水为主,铊赋存于烟尘相,雨水冲刷释放风险高,含 Fe ²⁺ 、Zn ²⁺ 等离子	氧化-絮凝沉淀
电子行业 ^[35]	高盐废水(含 Li ⁺ 、Co ²⁺),低质量浓度(<0.1 mg/L)铊,存在有机络合剂	臭氧破络-树脂吸附、电渗析
水泥生产 ^[36]	废水中铊主要来源于水泥原料(如高炉渣、粉煤灰、黏土等),废水铊质量浓度通常较低,含有钙镁离子和悬浮物	吸附法、化学沉淀法、膜分离技术
玻璃制造 ^[37]	废水中的铊主要来源于含铊原料或添加剂,质量浓度相对较低,通常含有重金属和碱性物质	化学沉淀法、吸附法、离子交换法

淀”为主,辅助以其他深度去除方法。例如,湖南某铅锌矿采用“预曝气氧化-石灰石-铁盐两段中和-δ-MnO₂ 吸附”组合工艺。运行表明,总铊质量浓度稳定降至 2 μg/L 以下,吨水处理成本为 3.5 元,锰氧化物吸附柱每 6 个月原位碱洗再生一次^[38]。广东某铅锌联合企业采用“NaClO 氧化-硫化钠沉淀-FeCl₃ 絮凝-聚丙烯酰胺(PAM)强化混凝-离子交换树脂”四级流程,运行 18 个月期间,出

水总铊质量浓度≤5 μg/L,树脂每 2 400 BV 用 5% (质量分数)HCl 再生^[39]。总体上来看,化学混凝沉淀法被广泛应用于工业含铊废水处理。但如上所述,该方法可能会产生有毒污泥,不宜在低铊质量浓度下使用。离子交换法由于维护成本低和性能好,是废水处理中最广泛使用的方法,但其结垢问题又限制了大规模的应用。后续工业含铊废水的处理技术正在由单一技术向协同耦合转型,未来趋势是构

建“机理-材料-过程-系统”的相互融合以满足日趋收紧的排放标准。

4 含铊废水治理展望

4.1 基于新型材料的处理技术

随着材料科学的进步,纳米材料因其大比表面积和优异的吸附性能,在含铊废水处理方面展现出巨大潜力。其发展的分支方向可能如下。1)通过对纳米金属、氧化石墨烯等材料的表面改性以制备出吸附铊离子效果更好的吸附剂。Li 等^[40]制备了零价铁锰(nZVIM)双金属纳米复合材料,通过次氯酸盐(ClO^-)氧化,提高了废水中 Ti^+ 的去除率。在 nZVIM 质量浓度为 1.5 g/L、NaClO 浓度为 10 mmol/L 时, Ti^+ 去除率达到 85%。2)近年来,生物电化学系统(BES)在铊废水处理中也开始得到关注。该系统结合微生物催化作用与电化学技术,既能去除废水中的铊,又可回收部分能量,具备低能耗和环保优势。若能克服电极材料寿命与使用条件优化的问题则可能大幅降低处理成本。Tian 等^[41]利用单室微生物燃料电池(MFC)的曝气电化学反应器(AER)

去除地下水中的 Ti^+ , 在 Ti^+ 初始质量浓度为 5 mg/L, pH 值为 2.0, 外加电压为 600 mV 的条件下, 电解 4 h 后 80.5% 的 Ti^+ 被氧化为 Ti^{3+} , 并在随后的混凝/沉淀过程中实现了总铊的几乎完全去除。3)在膜分离技术中, 纳滤膜和反渗透膜等新型膜材料已广泛应用于含铊废水的精细处理, 如何提升膜的抗污染性能并延长使用寿命则有望在工业应用中得到进一步推广。

4.2 多种方法协同治理

综合既有物理、化学和生物技术, 克服单一技术的局限性以提升整体效率是另一个处理思路。例如, 如图 1 所示, 膜分离等物理方法可快速去除大颗粒污染物, 随后结合电化学法或化学沉淀法进一步去除溶解态铊离子, 再利用生物处理技术进行深度净化处理残余铊离子。这种多步骤的协同处理方法可在不同阶段, 结合不同处理方式, 逐步降低铊含量, 最终实现梯度净化的效果。Li 等^[42]以西瓜皮为碳源制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}$ 复合材料, 证实了吸附与次氯酸盐氧化具有耦合去除 Ti^+ 的作用。

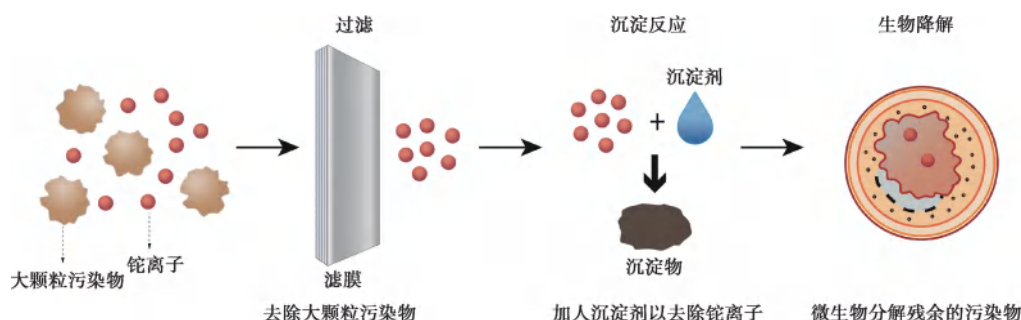


图 1 含铊废水协同治理流程

Fig. 1 Process of Synergistic Treatment for Thallium-Containing Wastewater

5 结论

工业含铊废水的处理对生态环境与人体健康具有重要意义。这一必要性主要体现在铊元素具有显著的高毒性特征, 且在工业生产中普遍存在。随着工业的发展, 来自各个行业含铊废水所造成的污染与环境风险不断升级。传统技术的处理潜能与成本对新型含铊污染物处理效果有限, 后续以新型吸附材料、难降解废水 BES 为代表的技术则有望从高效处理技术开发、资源回收利用及环境风险防控等方面不断发展, 形成工业含铊废水的“源头检测-全过程治理-能量回收与副产物减量化”治理策略。

参考文献

- [1] 肖祈春, 肖国光, 余侃萍, 等. 含铊废水污染及其治理技术[J]. 金属材料与冶金工程, 2015, 43(1): 54-56, 60.
Xiao Q C, Xiao G G, Yu K P, et al. Technology for pollution control of thallium-containing wastewater [J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2015, 43(1): 54-56, 60.
- [2] 段维霞, 宋云波, 周取. 铊对生态环境和人体健康危害的研究进展[J]. 环境与职业医学, 2019, 36(9): 884-890.
Duan W X, Song Y B, Zhou Q. Research progress on adverse impacts of thallium on ecological environment and human health [J]. Journal of Environmental & Occupational Medicine, 2019, 36(9): 884-890.
- [3] 万莹, 王涛, 谢小兵, 等. 工业废水中铊污染物排放限值标

- 准研究[J]. 环境科学与管理, 2022, 47(3): 6–10, 24.
- Wan Y, Wang T, Xie X B, et al. Research on standards of discharging limit for Tl in industrial wastewater [J]. Environmental Science and Management, 2022, 47(3): 6–10, 24.
- [4] Huang Y H, Liu Z Q, Liu H X, et al. Treatment of wastewater containing thallium (I) by long-term operated manganese sand filter: Synergistic action of MnO_2 and MnOM [J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168085. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2023.168085.
- [5] 田欢, 赵卓, 赖莉, 等. 含铊废水的处理方法的研究现状及发展趋势[J]. 材料导报, 2018, 32(23): 4100–4106.
- Tian H, Zhao Z, Lai L, et al. Treatment of thallium contained wastewater: Research status and development trend [J]. Materials Review, 2018, 32(23): 4100–4106.
- [6] Zhuang W, Song J M. Thallium in aquatic environments and the factors controlling Tl behavior [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(27): 35472–35487.
- [7] 刘鉴葶. 冶炼废水中铊污染现状及治理技术[J]. 湖南有色金属, 2022, 38(6): 66–68.
- Liu J T. Present situation and treatment technology of thallium pollution in smelting wastewater [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2022, 38(6): 66–68.
- [8] 聂佳伟. 浅析工业含铊废水治理技术的研究进展[J]. 皮革制作与环保科技, 2023, 4(23): 15–17.
- Nie J W. Research progress on industrial thallium-containing wastewater treatment technology [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023, 4(23): 15–17.
- [9] 付向辉, 李立, 杨国超, 等. 工业含铊废水处理研究现状与进展[J]. 稀有金属, 2020, 44(2): 205–214.
- Fu X H, Li L, Yang G C, et al. Removal thallium from industrial wastewater: A review [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2020, 44(2): 205–214.
- [10] 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. Research progress of thallium-containing wastewater treatment technology [J]. Energy and Environment, 2023(1): 77–80, 92.
- [11] 王华斌, 段然, 吴怡, 等. 吸附法脱除水中铊的现状与展望[J]. 水处理技术, 2023, 49(6): 8–14.
- Wang H B, Duan R, Wu Y, et al. Current status and outlook of thallium-containing wastewater treatment by adsorption methods [J]. Technology of Water Treatment, 2023, 49(6): 8–14.
- [12] 曾美清, 钟楚彬, 王康杰, 等. 高铁酸盐和活性硅铝酸盐复合材料的制备及其铊吸附性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2021, 52(12): 4415–4423.
- Zeng M Q, Zhong C B, Wang K J, et al. Preparation of ferrate and active aluminosilicate composites and adsorption properties for thallium (I) [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2021, 52(12): 4415–4423.
- [13] Haris M, Usman M, Su F, et al. Programmable synthesis of exfoliated biochar nanosheets for selective and highly efficient adsorption of thallium [J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 434: 134842. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134842.
- [14] Li H S, Chen Y H, Long J Y, et al. Simultaneous removal of thallium and chloride from a highly saline industrial wastewater using modified anion exchange resins [J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 333: 179–185. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2017.03.020.
- [15] Vincent T, Taulemesse J M, Dauvergne A, et al. Thallium (I) sorption using Prussian blue immobilized in alginate capsules [J]. Carbohydrate Polymers, 2014, 99: 517–526. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.08.076.
- [16] Wang Z X, Liu S S, Zhang H L, et al. Thallium mining from industrial wastewaters enabled by a dynamic composite membrane process [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 186: 106577. DOI: 10.1016/j.resconrec.2022.106577.
- [17] Shi Y W, Huang L, Mahmud S, et al. High-efficiently capturing trace thallium (I) from wastewater via the Prussian blue @ polytetrafluoroethylene hybrid membranes [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 451: 138712. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138712.
- [18] 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.
- [19] Wang N N, Liu F L, Li H S, et al. High sulfur-to-iron ratios enhance thallium (I) sequestration by sulfidated zero-valent iron [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 190: 978–990. DOI: 10.1016/j.psep.2024.07.087.
- [20] 吴彬彬, 贾燕南, 邬晓梅, 等. 水中铊的检测与去除研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(9): 2614–2620.
- Wu B B, Jia Y N, Wu X M, et al. Advances in the detection and removal of thallium in water [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(9): 2614–2620.
- [21] 杨国超, 陈涛. 电絮凝法处理碱性含铊重金属废水研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(4): 93–95.
- Yang G C, Chen T. Electroflocculation applied to treatment of alkaline wastewater containing heavy metals of thallium [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021, 41(4): 93–95.
- [22] Li Y L, Zhang B G, Borthwick A G L, et al. Efficient electrochemical oxidation of thallium (I) in groundwater using boron-doped diamond anode [J]. Electrochimica Acta, 2016, 222: 1137–1143. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.11.085.
- [23] 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.
- [24] 陈达宇, 蔡森林, 涂国清, 等. 含铊酸性废水强化氧化混凝处理研究[J]. 安徽农业科学, 2013, 41(13): 5916-5918.
Chen D Y, Cai S L, Tu G Q, et al. Research on thallium treatment in acidic wastewater by strengthened oxidation coagulation[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2013, 41(13): 5916-5918.
- [25] 张鸿郭, 李猛, 罗海玲, 等. 除铊硫酸盐还原菌固定化的优化和表征[J]. 环境工程, 2016, 34(9): 46-50, 55.
Zhang H G, Li M, Luo H L, et al. Optimization and characterization of immobilized sulfate reducing bacteria for thallium removal [J]. Environmental Engineering, 2016, 34(9): 46-50, 55.
- [26] 孙嘉龙, 肖唐付, 周连碧, 等. 铊矿山废水的微生物絮凝处理研究[J]. 地球与环境, 2010, 38(3): 383-386.
Sun J L, Xiao T F, Zhou L B, et al. Biofloculant treatment of mine water from Tl mineralised area [J]. Earth and Environment, 2010, 38(3): 383-386.
- [27] 郭春风, 刘玲, 唐凤雪, 等. 常见湿生植物对镉、铅污染水环境的修复效果研究[J]. 植物科学学报, 2021, 39(5): 535-542.
Guo C F, Liu L, Tang F X, et al. Remediation effects of common wetland plants on cadmium-and lead-polluted water environment[J]. Plant Science Journal, 2021, 39(5): 535-542.
- [28] Sasmaz M, Akgul B, Yildirim D, et al. Bioaccumulation of thallium by the wild plants grown in soils of mining area[J]. International Journal of Phytoremediation, 2016, 18(11): 1164-1170.
- [29] 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.
- [30] Pu G Z, Zhang D N, Zeng D J, et al. Physiological response of *Arundo donax* L. to thallium accumulation in a simulated wetland [J]. Marine and Freshwater Research, 2018, 69(5): 714-720.
- [31] Wu Y J, Qi M D, Yu H, et al. Assessment of internal exposure risk from metals pollution of occupational and non-occupational populations around a non-ferrous metal smelting plant [J]. Journal of Environmental Sciences, 2025, 147: 62-73. DOI: 10.1016/j.jes.2023.10.003.
- [32] Liu Y, Huang L, Xiong Z, et al. Highly effective removal of thallium(I) by nanostructured titanium pyrophosphate from acidic wastewater[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(6): 111417.
- [33] 仰淮琼, 陈云嫩, 刘俊. 冶炼行业含铊固废的来源及其资源化综述[J]. 现代化工, 2025, 45(3): 1-6, 12.
Yang H Q, Chen Y N, Liu J. Review on source and re-utilization of thallium-containing solid waste in smelting industry [J]. Modern Chemical Industry, 2025, 45(3): 1-6, 12.
- [34] 刘芳. 钢铁行业废水铊污染的治理对策研究[J]. 黑龙江环境通报, 2025, 38(3): 14-16.
Liu F. Study on the treatment countermeasures of thallium pollution in steel industry wastewater [J]. Heilongjiang Environmental Journal, 2025, 38(3): 14-16.
- [35] 张雪凯, 贺颖捷, 李佳, 等. 钢铁含铊高盐固废/废水协同水洗技术研究[J]. 有色金属: 冶炼部分, 2024(4): 87-93.
Zhang X K, He Y J, Li J, et al. Study on collaborative washing technology of thallium-containing high-salinity solid waste and wastewater from steel industry[J]. Nonferrous Metals: Extractive Metallurgy, 2024(4): 87-93.
- [36] 马罗宁. 水泥行业烟气中重金属铊对脱硝催化剂的影响[J]. 水泥, 2024(S1): 18-20.
Ma L N. Effect of thallium, a heavy metal in flue gas of cement industry, on denitration catalyst[J]. Cement, 2024(S1): 18-20.
- [37] 陈卓华, 张晓娜, 莫婉湫. 自来水厂石英砂滤池铊析出风险及控制技术研究[J]. 给水排水, 2018, 44(11): 36-40.
Chen Z H, Zhang X N, Mo W Q. Study on risk and control technology of thallium release in quartz sand filter[J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(11): 36-40.
- [38] 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.
- [39] 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 Z 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.
- [40] Li Y T, Li H S, Liu F L, et al. Zero-valent iron-manganese bimetallic nanocomposites catalyze hypochlorite for enhanced thallium(I) oxidation and removal from wastewater: Materials characterization, process optimization and removal mechanisms [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 386: 121900. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121900.
- [41] Tian C X, Zhang B G, Borthwick A G 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.
- [42] Li H S, Xiong J F, Zhang G S, et al. Enhanced thallium(I) removal from wastewater using hypochlorite oxidation coupled with magnetite-based biochar adsorption [J]. Science of the Total Environment, 2020, 698: 134166. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134166.