

卢然,王夏晖,伍思扬,等.我国铅锌冶炼工业废水铊污染状况与处理技术[J].环境工程技术学报,2021,11(4):763-768.

LU R, WANG X H, WU S Y, et al. Thallium pollution status and treatment technology of wastewater from lead-zinc smelting industry in China[J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2021, 11(4): 763-768.

# 我国铅锌冶炼工业废水铊污染状况与处理技术

卢然<sup>1</sup>, 王夏晖<sup>1\*</sup>, 伍思扬<sup>1</sup>, 林星杰<sup>2</sup>, 王宁<sup>1</sup>, 贾智彬<sup>1</sup>

1. 生态环境部环境规划院重金属污染防治研究中心

2. 矿冶科技集团有限公司

**摘要** 铊及其化合物毒性较高,含铊废水排入水环境易造成地表水水质异常。总结和分析了铅锌冶炼企业含铊废水来源、主要特征以及污染现状,讨论了各类含铊废水的处理技术,归纳了铅锌冶炼企业采用的废水除铊工艺。结果表明:铊及其化合物在铅锌矿高温冶炼过程中挥发进入烟气,在烟气酸洗过程中进入废水,烟气净化废水中总铊浓度较高,调研企业废水中总铊浓度平均值为0.76 mg/L;含铊废水处理技术包括氧化法、沉淀法、吸附法等,目前铅锌冶炼企业主要在原有废水治理工艺基础上进行改造,多采用硫化物沉淀、生物制剂沉淀、电絮凝法等沉淀法除铊。提出了强化源头污染预防、加强含铊废水排放管理、推进含铊废水处理技术研发等铅锌冶炼工业含铊废水污染防治对策。

**关键词** 铅锌冶炼;含铊废水;治理技术;防治对策

中图分类号:X758 文章编号:1674-991X(2021)04-0763-06 doi:10.12153/j.issn.1674-991X.20200220

## Thallium pollution status and treatment technology of wastewater from lead-zinc smelting industry in China

LU Ran<sup>1</sup>, WANG Xiahui<sup>1\*</sup>, WU Siyang<sup>1</sup>, LIN Xingjie<sup>2</sup>, WANG Ning<sup>1</sup>, JIA Zhibing<sup>1</sup>

1. Research Center of Heavy Metal Pollution Prevention and Control, Chinese Academy of Environmental Planning, Ministry of Ecology and Environment

2. BGRIMM Technology Group

**Abstract** Thallium and its compounds are highly toxic. The discharge of thallium containing wastewater into the water environment can easily cause abnormal surface water quality. The sources, main characteristics and pollution status of thallium-containing wastewater from some lead-zinc smelting enterprises were summarized and analyzed. Various treatment technologies for thallium-containing wastewater were discussed, and thallium removal processes adopted by lead-zinc smelting enterprises were summarized. The results showed that thallium and its compounds volatilized into the flue gas in the high-temperature smelting process of the lead-zinc smelter, and entered the wastewater in the process of acid pickling of flue gas. The total thallium concentration in the wastewater from flue gas purification was relatively high, and the average value of total thallium in the wastewater of investigation enterprises was 0.76 mg/L. The treatment technologies of thallium-containing wastewater included oxidation method, precipitation method and adsorption method, etc. At present, the lead-zinc smelting enterprises mainly carried out modifications based on the original wastewater treatment process, and mostly adopted sedimentation methods such as sulfide precipitation, biological agent precipitation and electric flocculation to remove thallium. Prevention and control countermeasures for thallium containing wastewater in the lead-zinc smelting industry were proposed, such as strengthening source pollution prevention, strengthening management of thallium-containing wastewater discharge and promoting the research and development of thallium-containing wastewater treatment

收稿日期:2020-09-10

基金项目:国家重点研发计划项目(2018YFC1800306)

作者简介:卢然(1986—),女,助理研究员,主要从事重金属污染防治技术、政策研究, luran@caep.org.cn

\* 责任作者:王夏晖(1975—),男,研究员,主要从事生态文明、区域生态规划、农村和土壤环境保护研究, wangxh@caep.org.cn

technologies.

**Key words** lead-zinc smelting; thallium containing wastewater; treatment technology; prevention and control countermeasures

铊及其化合物是高毒物质<sup>[1]</sup>,其毒性仅次于甲基汞,对哺乳动物的毒性较铅、汞、镉、锑等重金属的无机盐化合物更大,被列入我国《优先控制化学品名录(第二批)》。《最高人民法院 最高人民检察院 关于办理环境污染刑事案件适用法律若干问题的解释》(法释[2016]29号)规定“排放、倾倒、处置含铅、汞、镉、铬、砷、铊、锑的污染物,超过国家或者地方污染物排放标准 3 倍的,应当认定为‘严重污染环境’”。近年涉铊环境污染事件多发,且大部分是由含铊废水排放造成的。排放含铊废水的行业包括铅锌、钢铁、锡、硫酸、磷肥等多种工业企业,主要是由于各企业使用含铊原辅料生产带来的。2010 年广东省韶关北江和 2017 年四川省嘉陵江(广元段)发生的涉铊突发性水污染事件均为铅锌冶炼企业含铊废水排放造成,事件发生后,各地铅锌冶炼企业陆续开始关注含铊废水的治理,使我国铅锌冶炼工业含铊废水处理技术的研究和应用得到了一定的发展。

## 1 铅锌冶炼工业含铊废水来源与处理要求

### 1.1 铅锌冶炼含铊废水来源

使用含铊铅锌矿石、含铅锌二次资源等原料是铅锌冶炼企业产生含铊废水的源头。铊在地壳中高度分散,通常以伴生元素方式存在于其他金属矿或非金属矿矿床内。铊具有低温成矿亲硫特性,方铅矿、闪锌矿等硫化矿物中含有微量铊,我国报道的含铊铅锌矿床包括广东凡口、甘肃石峡、湖南锡矿山、云南金顶、陕西马元旬阳江坡、陕西旬阳南沙沟、陕西凤县二里河、湖北郭家岭 8 座<sup>[2]</sup>。目前我国尚未制定进口铅锌矿中铊浓度控制标准,部分进口铅锌矿中铊浓度较高,铅锌冶炼灰渣、钢厂瓦斯灰等含铅

锌二次资源铊浓度也较高<sup>[3-5]</sup>。

铅锌冶炼产生的含铊废水主要是烟气净化废水,是由于铊的化合物  $Tl_2S_3$ 、 $Tl_2S$ 、 $TlCl$  在高温烧结或熔炼过程中挥发并富集于烟尘中,在烟气酸洗过程中进入烟气净化废水而形成的。烟气净化废水俗称污酸,总铊浓度相对较高。根据调研可知,污酸约占铅锌冶炼企业废水总量的 20%~30%。原料中铊含量高、烟气净化稀酸循环次数多等因素,会导致铅锌冶炼企业烟气净化废水中总铊浓度高。根据湖南、河南、广东、广西、云南等省(自治区)典型企业调研以及文献分析<sup>[6-8]</sup>,40 家铅锌冶炼企业产生的废水中总铊浓度为 0.000 5~10 mg/L,平均值为 0.76 mg/L。彭彩红<sup>[9]</sup>研究表明,铅锌冶炼废水中存在  $Tl^+$  和  $Tl^{3+}$  2 种不同价态的铊,且  $Tl^+$  浓度高于  $Tl^{3+}$ 。

### 1.2 铅锌冶炼含铊废水处理要求

我国是全球最大的铅锌生产国和消费国,《中国有色金属工业年鉴(2018)》显示,2017 年全国铅锌年产量为 1 087 万 t,根据《第二次全国污染源普查工业污染源产排污量核算手册》中铅锌冶炼工业废水量产生系数估算,我国铅锌冶炼废水年产生量为 5 925 万 t,其中含铊废水量约 1 400 万 t。2014 年以来,湖南、广东、江西 3 个省陆续出台工业废水铊污染物地方排放标准,要求铅锌冶炼企业执行的废水中总铊浓度排放限值为 2 或 5  $\mu\text{g/L}$ ,各省排放限值严格程度由高至低依次是广东、江西、湖南。2020 年,生态环境部发布了 GB 25466—2010《铅、锌工业污染物排放标准》修改单,规定铅锌工业废水总铊排放限值为 17  $\mu\text{g/L}$ ,针对铅锌采选企业,若采矿或选矿生产单元废水单独排放时为 5  $\mu\text{g/L}$ ,具体见表 1。

表 1 已出台的铅锌冶炼企业应执行的废水铊污染物排放标准

Table 1 Thallium pollutant discharge standard been issued for industrial wastewater of lead zinc smelting enterprises

标准级别	标准名称	铊浓度排放限值/( $\mu\text{g/L}$ )
湖南省标准	DB 43/968—2014《工业废水铊污染物排放标准》	5(监控位置设置在总排放口)
地方标准	广东省标准 DB 44/1989—2017《工业废水铊污染物排放标准》	5(现有企业);2(新建企业,现有企业于 2020 年 1 月 1 日开始实施,监控位置设在车间或生产设施废水排放口以及企业总排口)
江西省标准	DB 36/1149—2019《工业废水铊污染物排放标准》	5(监控位置设在车间或生产设施废水排放口以及企业总排口)
国家标准	GB 25466—2010《铅、锌工业污染物排放标准》修改单	17(对于采选企业,采矿或选矿生产单元废水单独排放时为 5,监控位置设在车间或生产设施废水排放口)

## 2 含铊废水处理技术

含铊废水处理技术主要有氧化法、沉淀法、吸附法等,其中工业上应用较多的是氧化法和沉淀法。其他处理技术还包括离子交换和生物反应器等。

### 2.1 氧化法

氧化法采用高锰酸钾、过氧化氢、次氯酸钙等为氧化剂,将废水中的  $Tl^+$  氧化成  $Tl^{3+}$ <sup>[10]</sup>。该方法主要机理是改变铊的价态,一般作为预处理与沉淀法、吸附法等其他方法配合使用。由于  $Tl^{3+}$  氢氧化物的溶度积比  $Tl^+$  低得多,废水中的  $Tl^+$  被氧化成  $Tl^{3+}$  后,易于形成沉淀。如刘玉蕾<sup>[11]</sup>以高铁酸钾预氧化,配合聚合氯化铝沉淀水中的痕量铊,总铊去除率接近98%,出水铊浓度低于0.1  $\mu\text{g/L}$ 。刘焯<sup>[12]</sup>以漂白粉或次氯酸钠作为氧化剂,与聚合硫酸铁/聚合硫酸铝联用,对饮用水中铊去除率达到90%以上,最优条件下铊浓度降至0.05  $\mu\text{g/L}$ 。巢猛等<sup>[13]</sup>以  $\text{NaClO}$ 、 $\text{ClO}_2$  作为氧化剂预氧化,在不同原水 pH 条件下均不能将 B 江中铊浓度降至0.10  $\mu\text{g/L}$  以下,以过硫酸氢钾作为氧化剂药剂投加成本过高;而以高锰酸钾预氧化后混凝-沉淀,可以将铊浓度降至0.1  $\mu\text{g/L}$  以下。

### 2.2 沉淀法

沉淀法是指通过物理化学反应,使废水中的铊离子转化为沉淀物进入固相,从而降低废水中铊浓度的方法。根据沉淀机制的不同可分为化学沉淀法、絮凝沉淀法和电絮凝法等。

化学沉淀法通过投加氢氧根、硫化物等能与铊反应生成沉淀物的化学物质来去除废水中的铊。韩天玮等<sup>[14]</sup>利用硫化钠和石灰作为沉淀剂处理受铊污染的地表水,静置8 h后,铊去除率最高达到85%,出水浓度为0.077  $\mu\text{g/L}$ 。

混凝沉淀法通过投加混凝剂使废水中的小颗粒及胶体聚集成大颗粒而沉降来去除水中的铊。目前研究采用的混凝沉淀药剂种类较多,如陈灿等<sup>[15]</sup>以硫酸亚铁作为混凝剂,同时加入专利型重金属捕捉剂协同处理烧结脱硫含铊废水;许友泽等<sup>[16]</sup>将自制聚硅酸铝铁(PSAF)与二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)复配,制备了复合高分子絮凝剂PSAF-DMDAAC,用于含铊废水的处理;陈桂兰<sup>[17]</sup>利用含有功能基团的生物制剂,与废水中铊离子形成稳定的配合物,配合物水解形成颗粒并絮凝形成胶团沉淀,处理后铊浓度达0.1  $\mu\text{g/L}$ 。

电絮凝法指在电流的作用下,阳极电极电解出

金属离子,金属离子生成絮状沉淀,与水中的铊发生吸附、絮凝、沉淀等作用从而使铊得到去除。李云龙<sup>[18]</sup>分别采用铝电极和铁电极作为阳极电极的电絮凝装置处理含铊废水,结果显示,与铁电极相比,使用铝电极时的总铊去除率更高,经过60 min的电解,总铊去除率达86.4%。

### 2.3 吸附法

吸附法是用多孔性固体材料通过物理或化学吸附原理去除水中铊离子,目前研究和应用较多的吸附物质集中于活性炭、金属氧化物及矿渣等。活性炭吸附指利用铊离子与活性炭表面的官能团发生离子交换、络合反应等机理去除水中的铊。巢猛等<sup>[19]</sup>研究了粉末活性炭吸附法去除水中铊污染物的效果,发现随着粉末活性炭投加量增加,处理后水中铊浓度不断降低,粉末活性炭投加量由0 mg/L增至50 mg/L时,铊浓度可由0.10  $\mu\text{g/L}$ 降至0.04  $\mu\text{g/L}$ 。金属氧化物吸附指利用氧化铝、氧化锰等金属氧化物对水中的铊进行吸附。Zhang等<sup>[20]</sup>使用纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为吸附剂去除水中的  $Tl^{3+}$ ,在pH为1~5时,去除率随着pH升高而升高;刘陈敏等<sup>[21]</sup>发现在碱性条件下,直接氧化硝酸锰生成的锰氧化物对水中  $Tl^+$  具有很好的去除效能,室温下反应10 min,对初始浓度为10 mg/L的  $Tl^+$  去除率可达到98.5%,水中高浓度  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  会降低  $Tl^+$  的去除效果。矿渣吸附指利用工业生产的矿渣对水中的铊进行吸附。黎秀苑等<sup>[22]</sup>研究利用工业磁性矿渣构建具有二氧化锰包覆层( $\text{MnO}_2@$ 矿渣)的吸附剂,用于去除废水中的铊,在pH为10的碱性条件下, $\text{MnO}_2@$ 矿渣对水中铊的吸附率达99.5%以上,且具有很好的脱附与再生能力。刘娟等<sup>[23]</sup>研究表明,黄铁矿烧渣处理可使矿山废水中铊的去除率达90%以上,但对硫酸厂废水中铊的去除率仅为69%~81%,这是由于硫酸厂废水中含有较多其他重金属离子所致。

### 2.4 其他方法

离子交换法是利用离子交换剂中的交换离子与废水中的铊离子进行交换,从而去除废水中的铊。如Li等<sup>[24]</sup>使用改性阴离子交换树脂,去除了废水中97%以上的铊和氯化物,改性阴离子交换树脂的铊交换容量为4.771 mg/g(以干树脂计),氯交换容量为1 800 mg/g。

生物反应器法是利用微生物重金属胞内积累机理、重金属吸附机理和重金属沉淀机理对重金属进行去除。如张鸿郭等<sup>[25]</sup>研究了采用硫酸盐还原生物反应器处理含铊酸性废水的可行性,发现采用高

负荷培养法可在 136 d 成功启动硫酸盐还原生物反应器,反应器对铊具有较好的处理效果,平均去除率达 97.97%。

### 3 含铊废水处理技术在铅锌冶炼企业的应用

各类含铊废水处理技术中,氧化法适用于预处理;沉淀法技术较成熟,适用范围较广;吸附法成本较高,适用于废水的深度处理。因此,铅锌冶炼含铊废水处理技术首选沉淀法,可采用两级沉淀进行处理。若进水铊浓度较高或出水标准要求的铊浓度较低,仅使用沉淀法无法达标排放时,可根据实际情况配合使用氧化法或吸附法。

目前,我国铅锌冶炼生产废水处理工艺多为沉淀法,但去除的污染物主要针对废水中的铅、镉、砷等,且这些污染物的排放标准要求松于国家

和地方出台的含铊废水排放标准要求。因此,若要达到国家和地方标准规定的排放限值,我国大部分现有铅锌冶炼企业还需采取增加处理工序、增设加药设施、改变投加药剂等措施。根据现场调研,湖南、广东、江西 3 个省的铅锌冶炼企业已开展了废水中铊污染治理改造工程,以达到地方排放标准;河南、陕西、广西、云南等省(自治区)的铅锌冶炼企业也陆续开展了铊污染治理,部分涉铊企业处在分析原水成分和浓度、比选治理工艺或设备调试阶段。

通过调研获得的已实施并运行(含试运行)含铊废水处理工程的铅锌冶炼企业实例相关参数见表 2。这些企业的原有治理工艺以沉淀法为主,主要改造内容为增加特定型号的生物制剂、除铊稳定剂、硫化钠等。改造后增加的吨水运行费用为 1.00 ~ 5.82 元/t。

表 2 近 5 年我国部分铅锌冶炼企业废水中铊污染物去除工程实例相关参数

Table 2 Relevant project cases of thallium removal from wastewater of some lead-zinc smelting enterprises in China in recent 5 years

编号	所属省	原有工艺	除铊工艺改造内容	处理废水量/ (m <sup>3</sup> /d)	改造费用 <sup>1)</sup> / 万元	增加的吨 水运行费用 <sup>2)</sup> / (元/t)	进水浓度/ (μg/L)	出水浓度/ (μg/L)
企业 1	湖南	石灰中和	增设生物制剂沉淀	5 000	410	2.23	352 ~ 493	0.5 ~ 0.3
企业 2	湖南	石灰中和 + 生物制剂	调整生物制剂型号	14 400	825.5	2.03	5 ~ 100	≤1
企业 3	河南	液碱中和 + 生物制剂	增投稳定剂 <sup>3)</sup>	1 200	3(仅增设稳定剂投加设施)	3.11	2.6 ~ 220	0.2 ~ 0.5
企业 4	河南	石灰中和 + 电絮凝	增设硫化钠沉淀 + 投加除铊促进剂 <sup>3)</sup>	1 000	98.88	3.23	7 000 ~ 10 000	0.47 ~ 361 <sup>4)</sup>
企业 5	湖南	液碱中和 + 铁盐	铁盐改为生物制剂沉淀	800	100	4.96	1 000 ~ 3 000	≤5
企业 6	湖南	石灰中和 + 铁盐	铁盐改为生物制剂沉淀	700	35	5.82	1 000 ~ 5 000	≤5
企业 7	广东	石灰中和	增设硫化钠沉淀	360 (仅污酸)	6	1.00	1 400 ~ 6 940	83 ~ 250 <sup>5)</sup>
企业 8 <sup>[9,26]</sup>	湖南	石灰中和 + 电絮凝	增设除铊装置 + 投加除铊药剂 <sup>6)</sup>	500 ~ 1 000	338	1.59	101 ~ 154	0.95 ~ 2.5

1)除了除铊设施费用外,还含部分其他废水处理设施的更换费用;2)仅计算增加的药剂费和电费;3)为专用药剂;4)该企业废水处理设施在调试过程中;5)该企业污酸处理铊浓度虽未达到 DB 44/1989—2017 要求,但后续还有蒸发等其他处理环节且废水不外排;6)为专用药剂。

## 4 铅锌冶炼工业含铊废水处理存在问题及防治对策

铅锌冶炼企业含铊废水处理存在以下问题:一是使用高含铊原料导致废水中铊浓度较高,影响达标排放的稳定性;二是未制定地方排放标准的地区,铅锌冶炼企业含铊废水排放浓度较高,造成环境风险较高,部分铅锌冶炼企业由于废水“零排放”等原因,未执行车间或生产设施废水排放口达标的规定;三是沉淀法虽是投入工业生产应用较为广泛的一种除铊方法,但其药剂投加量大,可能会引入新的杂质堵塞流道,且废渣产生量大,造成二次污染风险增大。

提出以下防治对策:1)强化源头污染预防。末端治理只是被动地解决铅锌冶炼工业的铊污染问题,需要从源头控制,减少或避免使用铊含量高的铅锌矿和含铅锌二次物料。我国每年要从国外大量进口铅锌矿,建议修订 GB/T 20424—2006《重金属精矿产品中有害元素的限量规范》,增设铊有害元素含量标准,限制铊含量高的铅锌矿进口。2)加强含铊废水排放管理。目前湖南、广东、江西3个省已发布地方标准,这3个省的铅锌冶炼企业应严格执行地方标准。根据 GB 25466—2010 修改单中规定的总铊排放要求,相关工业企业或生产设施于2021年1月1日起实施,发布之日前环境影响评价文件已通过审批的,自2022年1月1日起实施,各地应积极开展设备设施和工艺改造。GB 3838—2002《地表水环境质量标准》规定集中式生活饮用水地表水源地铊的标准限值为 $0.1 \mu\text{g/L}$ ,为防范排放含铊废水引起地表水铊超标事件发生,企业应重视废水铊污染问题,采取有效措施降低铊污染物排放浓度。同时,还应加强“零排放”企业排放废水达标情况监管,严格执行车间或生产设施废水排放口达标要求,开发推广水质铊污染物在线监测技术与装备。3)推进含铊废水处理技术研发。结合目前已有工程实践,筛选工业废水铊污染处理推荐技术。优化处理工艺,开发更为经济、高效、适用的工业除铊剂是未来的发展方向<sup>[27]</sup>。

## 5 结语

由于铊在地壳中广谱伴生、亲石亲硫特性,铅锌冶炼生产不可避免地会使用含铊矿石原料,从而产生含铊废水。铅锌冶炼废水铊污染问题,是随着涉铊突发水污染事件发生才陆续被发现和关注的,废

水总铊治理相对于其他重金属污染物治理起步较晚,限值较严。近几年湖南、广东、江西3省已陆续实施了铅锌冶炼含铊废水处理改造工程,其含铊废水处理技术的研究与实践表明,铅锌冶炼含铊废水处理技术可得可行,首选两级沉淀法处理,若含铊进水处理要求高,仅使用沉淀法无法达标排放时,可配合使用氧化法或吸附法。

针对铅锌冶炼企业含铊废水的污染现状及排放特征,实施有效的污染防治,需要预防对策、政策机制和治理技术的有机结合。限制使用高含铊铅锌精矿,研发、评价、推广先进适用的除铊技术,加强铅锌冶炼企业含铊废水的监管监测,防、治、管多途径结合,是解决铅锌冶炼企业废水铊污染问题的有效途径。

此外,由于铊化合物易以气态和气溶胶形式挥发进入烟尘,铅锌冶炼还会产生含铊废气、含铊灰渣等,因此,还应注重生产过程管理中的重金属污染防治<sup>[28]</sup>,重视含铊废气治理,研究铅锌冶炼工业废气中铊及其化合物排放要求,加强富集铊的冶炼烟灰、尘泥等含铊物料的转移和利用监管,防范二次污染。

## 参考文献

- [1] 赵振华. 铊的毒性与污染[J]. 环境保护, 1980, 8(3): 36-37.
- [2] 苏龙晓, 陈永亨, 刘娟, 等. 含铊矿床在全国的分布及其资源开发对环境的影响研究[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(22): 7588-7591.  
SU L X, CHEN Y H, LIU J, et al. Distribution of containing thallium deposit in China and effects of resource development on environment[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(22): 7588-7591.
- [3] 刘娟, 王津, 苏龙晓, 等. 铅锌矿冶炼过程中铊的形态分布与转化特征[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2015, 45(增刊1): 6.
- [4] 程素豫, 黄易勤, 陈小雁, 等. 铊在铅锌矿选冶过程中的转移及环境影响风险[J]. 有色金属工程, 2018, 8(2): 129-132.  
CHENG Q Y, HUANG Y Q, CHEN X Y, et al. Migration and environmental risk of thallium in beneficiation and smelting process of lead-zinc ore[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(2): 129-132.
- [5] 熊果, 沈毅. 钢铁企业铊污染的研究及防治对策[J]. 工业安全与环保, 2015, 41(6): 30-32.  
XIONG G, SHEN Y. The research and control countermeasures of thallium pollution in iron and steel enterprises[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2015, 41(6): 30-32.
- [6] 方荣茂. 含铊含砷矿坑水处理工艺及工程应用[J]. 黄金, 2017, 38(4): 63-65.  
FANG R M. Research on the treatment technology of mine pit wastewater containing arsenic and thallium and its engineering

- application[J]. Gold, 2017, 38(4): 63-65.
- [7] 唐剑. 含铊废水处理技术在铅冶炼厂中的应用[J]. 硫酸工业, 2016(1): 53-54.
- [8] 肖祈春, 肖国光, 余佩萍, 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.  
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.
- [9] 彭彩红. 冶炼废水中铊的价态分析及处理研究[D]. 广州: 广州大学, 2016.
- [10] ZHANG H G, CHEN D Y, CAI S L, et al. Research on treating thallium by enhanced coagulation oxidation process [J]. Agricultural Science & Technology, 2013, 14(9): 1322-1324.
- [11] 刘玉蕾. 高铁酸钾的制备及去除水中铊、吡啶和处理污水厂污泥的效果与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [12] 刘焯. 饮用水中铊污染的净化技术研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2013.
- [13] 巢猛, 林朋飞, 胡小芳, 等. 多种氧化剂对水中铊的去除效果试验研究[J]. 城镇供水, 2012(6): 26-27.
- [14] 韩天玮, 黄卓尔, 周树杰, 等. 沉淀处理地表水中痕量铊[J]. 广州环境科学, 2011, 26(1): 23-24.  
HAN T W, HUANG Z E, ZHOU S J, et al. Precipitating treatment of trace thallium in surface water[J]. Guangzhou Environmental Science, 2011, 26(1): 23-24.
- [15] 陈灿, 曾祥专, 卢欢亮. 混凝捕捉协同处理酸性含铊废水试验研究[J]. 给水排水, 2016, 52(7): 67-70.
- [16] 许友泽, 成应向, 付广义, 等. PSFA-DMDAAC 复合絮凝剂的制备及含铊废水的处理[J]. 化工环保, 2017, 37(1): 62-67.  
XU Y Z, CHENG Y X, FU G Y, et al. Preparation of PSFA-DMDAAC composite flocculant and treatment of thallium-containing wastewater[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2017, 37(1): 62-67.
- [17] 陈桂兰. 生物制剂在铊水冶废水中深度除铊的应用[J]. 中国资源综合利用, 2017, 35(5): 115-117.  
CHEN G L. Application of biological agents in the deep removal of thallium in uranium smelting wastewater[J]. China Resources Comprehensive Utilization, 2017, 35(5): 115-117.
- [18] 李云龙. 基于电化学法处理含铊废水的技术研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2017.
- [19] 巢猛, 胡小芳, 余素华. 粉末活性炭去除原水中铊的试验研究[J]. 供水技术, 2015, 9(3): 1-3.  
CHAO M, HU X F, YU S H. Removal of thallium in raw water by powdered activated carbon[J]. Water Technology, 2015, 9(3): 1-3.
- [20] ZHANG L, HUANG T, ZHANG M, et al. Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano- $Al_2O_3$  [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 157(2/3): 352-357.
- [21] 刘陈敏, 张平, 彭彩红, 等. 直接氧化生成锰氧化物去除水中铊的研究[J]. 水处理技术, 2016, 42(8): 52-56.  
LIU C M, ZHANG P, PENG C H, et al. Research on removal of thallium in water using manganese oxide generated by direct oxidation[J]. Technology of Water Treatment, 2016, 42(8): 52-56.
- [22] 黎秀苑, 李伙生, 张平, 等.  $MnO_2$  @ 矿渣去除废水中的铊[J]. 环境工程学报, 2018, 12(3): 720-730.  
LI X W, LI H S, ZHANG P, et al. Removal of thallium from wastewater using  $MnO_2$ @slag[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2018, 12(3): 720-730.
- [23] 刘娟, 王津, 陈永亨, 等. 黄铁矿烧渣处理含铊重金属废水的研究[J]. 武汉科技大学学报, 2013, 36(4): 295-298.  
LIU J, WANG J, CHEN Y H, et al. Removal of heavy metal in Ti-bearing wastewater by pyrite slag [J]. Journal of Wuhan University of Science and Technology, 2013, 36(4): 295-298.
- [24] 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.
- [25] 张鸿波, 罗定贵, 陈永亨, 等. 含铊酸性废水启动硫酸盐还原生物反应器研究[J]. 环境科学与技术, 2010, 33(增刊2): 207-210.  
ZHANG H G, LUO D G, CHEN Y H, et al. Study on start-up of sulfate-reducing bioreactor using acid wastewater containing thallium [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(Suppl 2): 207-210.
- [26] 谢敏, 王辉. 冶炼行业含铊废水处理工艺解析[J]. 中国有色冶金, 2016, 45(6): 63-65.  
XIE M, WANG H. Analysis of the Ta-bearing wastewater treatment for the smelting industry [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2016, 45(6): 63-65.
- [27] 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.
- [28] 白璐, 乔琦, 钟琴道, 等. 铅冶炼行业重金属污染防治监管现状分析及对策[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(2): 232-241.  
BAI L, QIAO Q, ZHONG Q D, et al. Analysis and countermeasures for supervision and management of heavy metal pollution prevention and control of lead smelting industry [J]. Journal of Environmental Engineering Technology, 2017, 7(2): 232-241. ◇