

## 二硫化碳改性聚丙烯酰胺材料及其除铊应用研究

邓芳<sup>1</sup>, 王敏<sup>2</sup>, 王俊<sup>2</sup>, 胡洋<sup>2</sup>, 刘恢<sup>3</sup>, 王平山<sup>3</sup>

(1. 新余钢铁股份有限公司, 江西 新余 338001; 2. 湖南西林环保材料有限公司, 湖南 长沙 410012;  
3. 中南大学 a. 化学化工学院; b. 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410078)

**摘要:** 铊是一种剧毒元素,也是冶炼行业中亟待处理的关键金属离子之一。本文开发了一种基于二硫化碳改性聚丙烯酰胺的高效除铊材料,三维交联网络结构赋予了其优异的稳定性。通过探究该材料在不同条件下的除铊性能,确定最佳操作条件:pH=9,药剂投加量为400 mg/L,反应时间为30 min,反应温度为25~35℃,该除铊材料对水中铊离子的吸附机制以化学吸附为主。在此基础上对除铊材料进行工业应用研究,结果表明,该材料具有优异的除铊性能,能够使含铊废水稳定达到国家和地方规定的排放标准。二硫化碳改性聚丙烯酰胺高分子材料作为一种新型的铊吸附高分子材料,其制备成本低,具有显著的安全环保和经济效益,有望在冶炼废水除铊领域发挥重要作用。

**关键词:** 冶炼; 铊; 重金属; 除铊材料; 二硫化碳; 改性聚丙烯酰胺

**中图分类号:** X703; TQ317

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-8764(2025)05-0143-08

**doi:** 10.13403/j.sjqt.2025.05.089

## Research on application of carbon disulfide modified polyacrylamide materials and their thallium removal

DENG Fang<sup>1</sup>, WANG Min<sup>2</sup>, WANG Jun<sup>2</sup>, HU Yang<sup>2</sup>, LIU Hui<sup>3</sup>, WANG Pingshan<sup>3</sup>

(1. Xinyu Iron & Steel Co., Ltd., Xinyu 338001, Jiangxi, China; 2. Hunan WestForests Environmental Material Co., Ltd., Changsha 410012, Hunan, China; 3. Central South University a. College of Chemistry and Chemical Engineering; b. School of Metallurgy and Environment, Changsha 410078, Hunan, China)

**Abstract:** Thallium is a highly toxic element and one of the key metal ions that need to be dealt with urgently in the smelting industry. In this paper, a high-efficiency thallium removal material based on carbon disulfide modified polyacrylamide is developed, which excellent stability is endowed by its three-dimensional cross-linked network structure. By exploring the thallium removal performance of the material under different conditions, the optimal operating conditions are determined: pH = 9, the dosage of the agent is 400 mg/L, the reaction time is 30 min, the reaction temperature is 25 ~ 35 °C, and the adsorption mechanism of thallium ions in water by the thallium removal material is mainly chemisorption. On this basis, the industrial application research on thallium removal materials is carried out, and the results show that the material has excellent thallium removal performance and can make thallium-containing wastewater stably meet the discharge standards stipulated by the state and local governments. As a new type of thallium adsorption polymer material, carbon disulfide modified polyacrylamide polymer material has low preparation cost, significant safety, environmental protection and economic benefits, and is expected to play an important role in the field of thallium removal from smelting wastewater.

**Key words:** smelting; thallium; heavy metal; thallium removal material; carbon disulfide; modified polyacrylamide

收稿日期: 2025-04-17; 修回日期: 2025-06-05

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2024YFC3712100); 国家自然科学基金资助项目(22501053)

作者简介: 邓芳(1984—),女,高级工程师,从事钢铁冶金节能降碳低碳环保工作。

铊是一种剧毒元素,其毒性强于铅、镉、汞,是氧化砷的 4 倍,仅次于甲基汞,微量的铊就会导致人体中毒,甚至死亡<sup>[1]</sup>。在环境中,铊主要以  $Tl^+$  和  $Tl^{3+}$  两种价态形式存在,具有较强的迁移性和生物累积性。铊污染具有隐蔽性和长期性,一旦污染形成,难以短时间内消除,且治理难度大、成本高昂,对生态环境和人类健康的潜在危害将持续存在。铊主要伴生在有色金属硫化物矿石中<sup>[2-4]</sup>,常见的如方铅矿、闪锌矿、黄铁矿、黄铜矿等硫化矿物。近年来,随着经济的发展,对矿产资源的需求持续攀升,有色金属冶炼产业规模也在不断扩大,冶炼过程中产生的大量铊污染物通过废水、废气、废渣途径进行排放。其中,废水是含铊污染物进入环境的主要途径。鉴于铊及其化合物的极大危害,我国对有色冶金行业的铊排放制定了严格的标准。2020 年,生态环境部发布的《铅、锌工业污染物排放标准》修改单指出,铅、锌工业废水的总铊排放限值为  $17.0 \mu\text{g/L}$ ;若铅、锌采选企业采矿或选矿生产单元废水单独排放,则限值为  $5.0 \mu\text{g/L}$ 。此外,各省份(广东、江苏、浙江、云南等)也纷纷颁布了更为严格的排放标准( $1.0 \sim 2.0 \mu\text{g/L}$ )。因此,加强冶炼含铊废水的治理,不仅是应对环境挑战的必要措施,更是保障生态安全和公众健康的重要举措。

目前对于含铊废水的主要治理方法包括化学沉淀法<sup>[5]</sup>、离子交换法<sup>[6]</sup>、吸附法<sup>[7]</sup>、膜技术<sup>[8]</sup>和生物法<sup>[9]</sup>等。其中吸附法具有选择性高、操作灵活、工艺流程简单等特点,同时对低浓度铊具有很高的去除率,适用于水量大、铊含量低的冶炼行业废水处理。然而,目前使用的吸附剂普遍存在深度吸附困难、吸附容量有限和易受干扰等问题。本文以聚丙烯酰胺为起始原料,借助二硫化碳对其加以修饰,开发了一种高效除铊材料,该材料对金属铊展现出超强的结合能力,同时具有稳定的分子结构,可耐高温和酸碱,可以广泛应用于各种工业废水中铊的去除。

## 1 除铊材料制备

二硫化碳改性的聚丙烯酰胺高分子除铊材料(以下简称除铊材料)是一种粉末状聚合物,由聚

丙烯酰胺与二硫化碳、氢氧化钠反应制得<sup>[10-12]</sup>。具体制备步骤:首先将聚丙烯酰胺加入至 NaOH 的三乙胺悬浮液中,在磁力搅拌器作用下室温搅拌 15 min 后,在  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  下滴加二硫化碳并搅拌过夜,然后将过滤的白色晶体粉末用正己烷和三氯甲烷各洗涤三次,并在氮气下干燥 1 h,即可得到除铊材料。除铊材料的合成步骤如图 1 所示,红外光谱如图 2 所示。

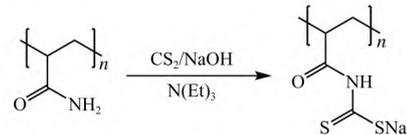


图 1 二硫化碳改性聚丙烯酰胺高分子材料合成示意

Fig. 1 Synthesis of carbon disulfide-modified polyacrylamide polymer material

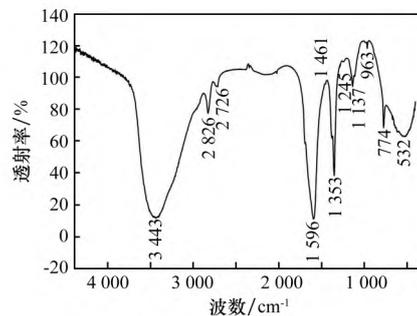


图 2 二硫化碳改性聚丙烯酰胺高分子材料红外光谱

Fig. 2 FT-IR spectrum of carbon disulfide-modified polyacrylamide polymer

在图 2 中,  $3443 \text{ cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}$  的特征吸收峰,  $2826 \text{ cm}^{-1}$  为亚甲基反对称伸缩振动的特征吸收峰,  $2726 \text{ cm}^{-1}$  为亚甲基对称伸缩振动的特征吸收峰,说明聚丙烯酰胺的主链和酰胺基结构未被破坏。 $963 \text{ cm}^{-1}$  和  $1245 \text{ cm}^{-1}$  处的峰分别对应  $\text{C}=\text{S}$  特征吸收峰和  $\text{C}-\text{S}$  特征吸收峰,这些含硫基团的特征峰为聚丙烯酰胺原本没有的特征峰,表明了二硫化碳改性聚丙烯酰胺高分子材料成功合成。

## 2 除铊材料原理

除铊材料拥有丰富的杂原子骨架结构,不溶于水及有机溶剂,并能在高温和酸碱环境下保持其结构完整性。除铊材料能够与铊金属离子进行配位螯合,生成难溶性的铊络合物,同时其多孔结构提供了较大的比表面积,能够进一步强化传

质过程。凭借其卓越的特性,该材料可高效深度去除工业废水中的铊离子,从而显著提升废水净化水平。

该材料的优点在于:①聚丙烯酰胺本身拥有丰富的杂原子骨架结构,是一种高效絮凝剂。通过二硫化碳修饰能够进一步引入含硫基团,这些基团具有良好的亲水性,能够快速地与水中的溶质进行接触,通过配位螯合作用实现对铊离子的高效捕获的同时,还能够将螯合沉淀物吸附、团聚,并去除。②除铊材料为粉末形态,能够提供丰富的传质界面,从而提升吸附速率。③除铊材料的结构稳定,具有良好的耐高温和酸碱性能,同时不溶于水和有机溶剂,不会对水体进行二次污染。④除铊材料合成所需原材料来源广泛,价格低廉,制备成本可控,同时该材料的使用工艺流程简单,适用性强,运行成本低,极大地提高了该材料在实际应用中的经济可行性,有利于大规模推广。⑤除铊材料化学性质稳定,不易与其他化合物发生作用,可以单独使用,也可以配合其他重金属吸附材料使用。

### 3 除铊材料吸附性能研究

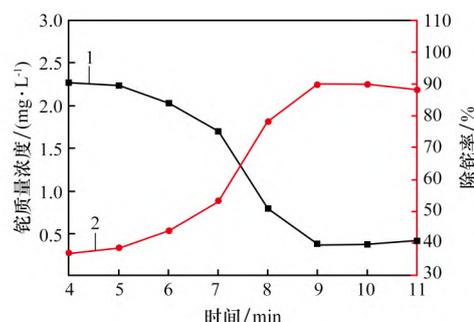
为了探索除铊材料的工业应用方法,通过考察材料在不同条件下的吸附性能,评估其在工业环境中的适用性,为开发高效除铊工艺提供依据。本研究中采用某钢铁厂含铊脱硫废水进行小试实验,该废水呈弱酸性,pH值为5.2。废水中铊质量浓度为3.624 mg/L。试验过程中通过控制单一变量考察pH值、材料用量、反应时间及反应温度对吸附效果的影响。

试验过程:取某钢铁厂含铊脱硫废水1 000 mL,pH调节至4~11,材料用量选取50~500 mg/L,反应时间为5~40 min,反应温度选取5~75 ℃。每组试验均设置平行样,结果取平均值,以确保数据的可靠性。吸附反应结束后经0.45 μm微孔滤膜过滤,采用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)测量剩余铊的质量浓度。

#### 3.1 pH值对除铊效果的影响

首先将废水(铊质量浓度为3.624 mg/L)分成8组(每组1 000 mL),倒入烧杯中,利用质量浓

度为0.01 mol/L的HNO<sub>3</sub>和0.01 mol/L的Ca(OH)<sub>2</sub>依次调节其pH值为4、5、6、7、8、9、10、11,采用pH计测定并记录pH值,采用ICP-MS测定稀释后水样中的铊含量。经150 r/min搅拌10 min后,加入除铊材料300 mg继续以150 r/min搅拌30 min,反应温度为25 ℃。搅拌结束后静置1 h,经滤膜过滤后,采用ICP-MS测定滤液中的铊含量。检测结果如图3所示。



1—铊质量浓度; 2—除铊率。

图3 不同pH值下的除铊效果

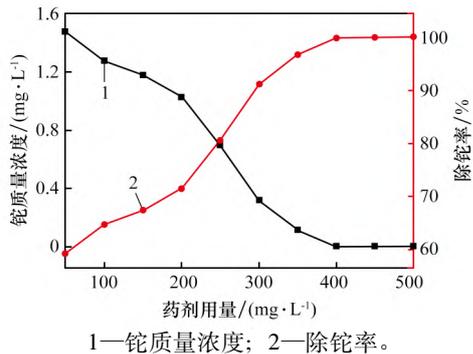
Fig. 3 Thallium removal efficiency under different pH conditions

从图3中可以看出。随着pH的增加,除铊率呈先上升再下降的趋势。当pH=9时,铊含量最低,除铊率最高,除铊率达到了89.93%;当pH值≤7时,即废水呈酸性或中性时,对铊的脱除效率较低;当pH值≥8时,即废水呈碱性时,对铊的脱除效率较高。这是由于在酸性条件下,废水中的Tl<sup>+</sup>离子半径大、电荷密度低,与沉淀剂或吸附剂的结合能力较弱,脱除效率低;在中性至弱碱性时,Tl<sup>+</sup>部分被氧化为Tl<sup>3+</sup>,易被吸附剂表面负电荷位点捕获;在强碱性时,Tl<sup>3+</sup>与过量OH<sup>-</sup>形成可溶性络合物,导致沉淀重新溶解。根据上述结果,在后续试验中,废水pH值采用9。

#### 3.2 材料用量对除铊效果的影响

将废水(铊质量浓度为3.624 mg/L)分成10组(每组1 000 mL),倒入烧杯中,利用质量浓度为0.01 mol/L的Ca(OH)<sub>2</sub>依次调节pH=9,采用pH计测定并记录。调整pH后水样铊质量浓度为3.621 mg/L。经150 r/min搅拌10 min后,依次加入50、100、150、200、250、300、350、400、450、500 mg除铊材料,并继续用150 r/min搅拌30 min,反应温度为25 ℃。搅拌结束后静置1 h,

经滤膜过滤后,采用 ICP-MS 测定滤液中的铊含量。检测结果如图 4 所示。



1—铊质量浓度; 2—除铊率。

图 4 不同药剂用量的除铊效果

Fig. 4 Thallium removal efficiency under different material dosages

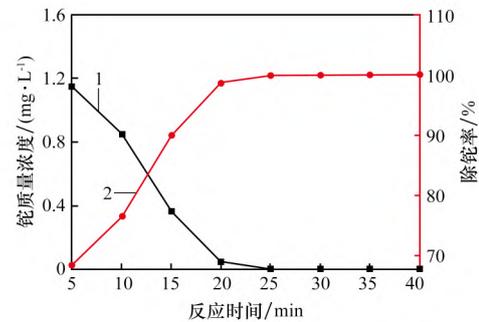
从图 4 中可以看出,除铊率随药剂用量的增加而提高。当药剂用量为 400 mg/L 时,除铊率达到了 99.94%,继续增加药剂用量,除铊率虽有提高但趋势缓慢,基本趋于平衡。这是由于药剂用量不足时,吸附剂活性位点无法完全覆盖废水中的铊离子,吸附过程受限于药剂供给量,导致除铊率未达峰值;当药剂用量为 400 mg/L 时,吸附剂提供的活性位点与废水中的铊离子浓度达到最优匹配,能够确保铊离子被完全吸附;当药剂过量时,由于溶液中剩余的铊离子浓度已极低,且吸附剂的活性位点已被完全占据,继续投加药剂无法增加吸附量,边际去除率显著下降<sup>[13]</sup>,除铊率因此仅表现为缓慢提升并最终趋于平衡。考虑到药剂成本及吸附效果,在后续试验中,药剂用量取 400 mg/L。

### 3.3 反应时间对除铊效果的影响

将废水(铊质量浓度为 3.624 mg/L)分成 8 组(每组 1 000 mL),倒入烧杯中,利用质量浓度为 0.01 mol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  依次调节 pH=9,采用 pH 计测定并记录。调整 pH 后水样铊质量浓度为 3.621 mg/L。经 150 r/min 搅拌 10 min 后,加入除铊材料 400 mg,在 150 r/min 下依次搅拌 5、10、15、20、25、30、35、40 min,反应温度为 25 °C。搅拌结束后静置 1 h,经滤膜过滤后,采用 ICP-MS 测定滤液中的铊含量。检测结果如图 5 所示。

从图 5 中可以看出,除铊率随反应时间的增加而提高。当反应时间为 30 min 时,除铊率达到

了 99.95%。继续增加反应时间,除铊率虽有提高但趋势缓慢,基本趋于平衡。这是由于反应初期,药剂与铊离子的浓度梯度大,碰撞频率高,反应速率快,除铊率快速上升;在反应时间超过 30 min 后,大部分铊离子已被去除,剩余浓度极低,扩散动力不足,导致反应速率显著下降。因此,在后续试验中,反应时间采用 30 min。



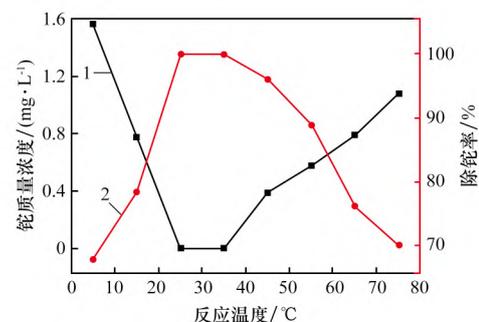
1—铊质量浓度; 2—除铊率。

图 5 不同反应时间的除铊效果

Fig. 5 Thallium removal efficiency at different reaction times

### 3.4 反应温度对除铊效果的影响

将废水(铊质量浓度为 3.624 mg/L)分成 8 组(每组 1 000 mL),倒入烧杯中,利用质量浓度为 0.01 mol/L  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  依次调节 pH=9,采用 pH 计测定并记录。调整 pH 后水样铊质量浓度为 3.621 mg/L。经 150 r/min 搅拌 10 min 后,加入除铊材料 400 mg,在 150 r/min 下分别在 5、15、25、35、45、55、65、75 °C 的水浴锅中搅拌 30 min。搅拌结束后静置 1 h,经滤膜过滤后,采用 ICP-MS 测定滤液中的铊含量。检测结果如图 6 所示。



1—铊质量浓度; 2—除铊率。

图 6 不同反应温度的除铊效果

Fig. 6 Thallium removal efficiency at different reaction temperatures

从图6中可以看出,随着反应温度的升高,除铊率呈先上升后下降的趋势。当反应温度为25~35℃时,除铊率达到了99.95%以上。继续升高反应温度,除铊率缓慢下降。这是由于温度的升高(5~35℃)加快了分子热运动,铊离子的扩散速率提高,材料与铊离子的络合反应增强。当反应温度为25~35℃时,吸附速率与脱附速率达到最优比例,净吸附量最大。随着温度的继续升高,高温增强了分子动能,打破了吸附剂与铊离子间的结合力,脱附速率超过吸附速率,吸附性能下降。因此,最优的反应温度为25~35℃。

### 3.5 吸附动力学

为了探究除铊材料去除铊离子的动力学过程,结合图5数据,采用了准一阶[式(1)]和准二阶[式(2)]两种动力学模型进行分析,采用式(3)计算平衡吸附量。线性回归见图7和图8,相关拟合数据见表1。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (1)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (2)$$

式中:  $Q_e$  为平衡吸附量, mg/g;  $t$  为反应时间, min;  $Q_t$  为时间  $t$  时的吸附量, mg/g;  $k_1$  为准一阶动力学速率常数;  $k_2$  为准二阶动力学速率常数。

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3)$$

式中:  $C_0$  为初始吸附质质量浓度, mg/L;  $C_e$  为平衡时吸附质质量浓度, mg/L;  $V$  为溶液体积, L;  $m$  为吸附剂质量, g。

由图7,图8和表1可以看出,除铊材料的准二阶动力学,  $t/Q_t$  与  $t$  显示出良好的线性关系,相关系数为0.99618,大于准一阶动力学模型的相

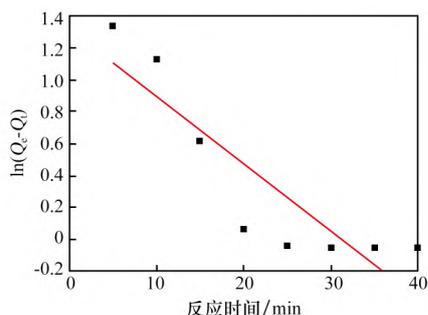


图7 准一阶动力学线性拟合

Fig. 7 Linear fit for pseudo-first-order

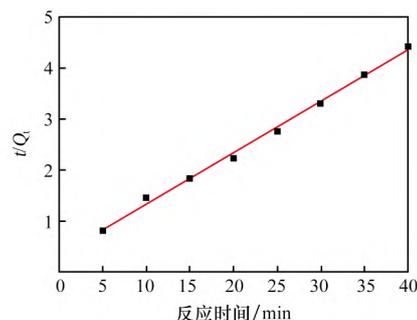


图8 准二阶动力学线性拟合

Fig. 8 Linear fit for pseudo-second-order

表1 准一阶和准二阶动力学参数

Table 1 Kinetic parameters for pseudo-first and pseudo-second order model

动力学模型	动力学速率常数	$Q_e /$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	相关系数 ( $R^2$ )
准一阶	$k_1 = 0.0422 \text{ min}^{-1}$	3.7388	0.75589
准二阶	$k_2 = 0.1008 (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	9.9200	0.99618

关系数,说明由准二阶动力学模型计算出的吸附容量与实验数据吻合良好。这些结果表明,除铊材料的动力学过程以化学吸附为主。

综上所述,除铊材料最佳的反应条件: pH = 9, 药剂投加量为 400 mg/L, 反应时间为 30 min, 反应温度为 25~35℃。研究表明,除铊材料对水中铊离子的吸附机制以化学吸附为主。以上研究结果为除铊材料的工业化应用提供了重要的理论依据和技术支持,有利于其在实际水处理工程中的推广和应用。

## 4 除铊材料工业应用效果

铊在水体中主要以  $\text{Tl}^+$  和  $\text{Tl}^{3+}$  的形式存在,两种价态的铊离子化学性质差异较大,在环境中的行为和对生物的毒性也有所不同。 $\text{Tl}^{3+}$  具有更强的氧化性和毒性,但稳定性低于  $\text{Tl}^+$ ,且极易被还原为  $\text{Tl}^+$ 。在工业废水中,铊主要是以  $\text{Tl}^+$  的形式存在,常与  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  等多种重金属共存<sup>[14]</sup>。由于  $\text{Tl}^+$  及其化合物在 pH 值 0~14 的广泛范围内高度可溶且性质稳定<sup>[15]</sup>,难以被常规的材料吸附,因此,含铊废水的治理面临着巨大挑战。

本研究中的除铊材料使用工艺简单,可以直接整合到企业现有的废水净化系统中,通过对已

有设备的简单改造,利用加药机将除铊材料加入到废水中进行反应,即可实现对废水中金属铊的深度脱除。

#### 4.1 湖南某钢铁厂现场除铊应用

某钢铁厂含铊脱硫废水呈弱酸性, pH 值为 4.0~6.5, 铊质量浓度为 1~5 mg/L。脱硫废水中的  $\text{Cl}^-$  浓度很高,同时也含有汞、铅、锌、镉等多种重金属离子。该钢铁厂原有的废水处理工艺为“中和+重金属捕获剂+絮凝沉淀”,该工艺能够有效去除废水中的绝大部分重金属离子,使汞、铅、锌、镉等重金属含量达到排放标准,但铊含量仍然无法稳定控制在  $5 \mu\text{g/L}$  以下。针对该钢铁厂现场工艺实际情况,结合除铊材料特性,对钢铁厂原有的废水处理工艺进行简单改造,仅在原有的重金属反应池中开设了一个除铊材料加料口。此次改造不改变原有工艺及设备,且不影响现有重金属捕获剂的效果。改造后的工艺流程如图 9 所示。

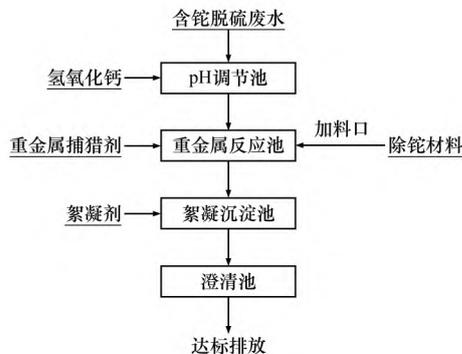


图 9 改进后的除铊工艺流程

Fig. 9 Improved thallium removal process flowchart

钢铁厂产生的含铊废水经管道有序流入调节池,池内设有搅拌装置,保证废水成分均匀混合。向调节池中投加氢氧化钙将废水 pH 调节至碱性,而后通过水泵输送至重金属反应池。重金属反应池是整个工艺的核心,在这个环节,原有的重金属捕获剂会被添加到水中去除大部分重金属离子。同时在此处新增一个加药机,将除铊材料精准投加至水中并与水中的铊离子充分接触,通过配位螯合作用生成难溶的铊化合物沉淀,并在除铊材料的絮凝作用下生成大尺寸、密实且沉降性能良好的絮体沉淀。反应后的水通过水泵输送至絮凝沉淀池进一步去除水中悬浮物和细小颗粒,该环

节包括絮凝反应和沉淀分离两个部分。絮凝剂通过加药机定量投加至水中,水中的细小悬浮颗粒和胶体物质,以及生成的铊化合物沉淀,在不断的搅拌下相互碰撞、聚集,形成较大的絮体。经过絮凝反应形成的大颗粒絮体在沉淀区依靠重力作用下沉,与水分离。沉淀下来的污泥经压滤机固液分离后,含铊泥饼单独处置。上清液则经格栅过滤后进入澄清池进行进一步处理,最终实现达标排放。

利用除铊材料对该钢铁厂连续 5 d(2024 年 4 月 16 日—4 月 20 日)现场含铊废水进行吸附试验,材料投加前后脱硫废水中除铊率如表 2 所示。

表 2 除铊材料投加前后脱硫废水除铊率  
Table 2 Thallium removal rate in desulfurization wastewater before and after the addition of thallium removal material

项目	投加前废水铊质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	投加后废水铊质量浓度/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	除铊率/ %
4 月 16 日	4.82	0.002 68	99.94
4 月 17 日	3.28	0.002 36	99.92
4 月 18 日	4.86	0.004 79	99.90
4 月 19 日	2.41	0.002 10	99.91
4 月 20 日	1.89	0.001 33	99.93
平均	3.45	0.002 65	99.92

从表 2 中可以看出,未投加除铊材料时,脱硫废水中铊质量浓度在 1.89~4.86 mg/L,平均值为 3.45 mg/L;投加除铊材料后,废水中的铊降低至 0.001 33~0.004 79 mg/L,均达到了  $5 \mu\text{g/L}$  以下,符合国家规定的排放标准;除铊率稳定在 99% 以上,平均除铊率达 99.92%,具有优异的除铊效果。

#### 4.2 广东某冶炼企业现场除铊应用

广东省对冶炼企业除铊工作提出了更高要求,进一步收严了铊排放标准。根据《工业废水铊污染物排放标准》(GB 42249—2022),废水中总铊排放限值为  $2 \mu\text{g/L}$ 。广东某冶炼企业含铊脱硫废水进水口 pH 值为 6.0~9.0,铊质量浓度为 0.04~0.3 mg/L。脱硫废水中含有较高质量浓度的 COD、悬浮物、氨氮,还另有少量氟化物和铊、砷、锌、镉、汞等重金属。经现有废水处理工艺处理后,

能够将 COD、氨氮、氟化物、硫化物, 以及其他重金属控制达到排放标准, 然而铊质量浓度始终无法达标。

为了进一步进行铊处理, 针对该企业现有的工业废水处理工艺, 对其进行了优化升级, 在硫化反应池后端新增了一个除铊反应池。具体的废水处理工艺全流程如图 10 所示。在曝气调节池中, 通过投加次氯酸钠对含铊脱硫废水进行氧化处理, 降低废水中的 COD 及氨氮质量浓度。随后废水进入 pH 调节池, 通过投加氢氧化钙将废水 pH 值调节至 9, 为重金属离子沉淀提供适宜碱性环境。接着, 废水在硫化反应池中投加硫化钠, 使大部分重金属离子生成硫化物沉淀。在除铊反应环节, 废水输送至专用除铊反应池, 精准投加除铊材料。在搅拌机充分搅拌作用下, 除铊材料与残余的铊离子充分混合, 经配位螯合作用生成难溶性的铊化合物沉淀, 并在除铊材料本身的絮凝作用下絮凝沉降。之后, 废水流入絮凝沉淀池, 颗粒、悬浮物等进一步在絮凝剂作用下形成较大的絮凝体, 经重力作用沉降实现固液分离。底泥进入污泥箱进行压滤处理, 上清液经过滤后进入澄清池进一步净化。最终澄清池溢流的达标清水经清水池暂存后安全排放。

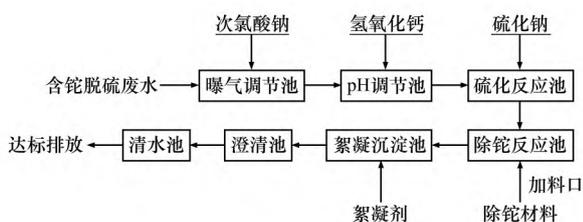


图 10 废水处理工艺流程

Fig. 10 Wastewater treatment process flowchart

利用除铊材料对该企业连续 5 d (2024 年 9 月 5 日—9 月 9 日) 现场含铊废水进行吸附试验, 材料投加前后脱硫废水中除铊率如表 3 所示。

从表 3 中可以看出: 脱硫废水中铊质量浓度在 0.052 ~ 0.275 mg/L, 平均值为 0.145 mg/L; 投加除铊材料处理后, 吸附脱除了废水中大量的铊, 铊质量浓度控制在 0.000 29 ~ 0.001 03 mg/L, 均达到了 2 μg/L 以下, 符合广东省规定的排放标准; 平均除铊率为 99.51%, 同样展现出优异的除铊效果。

表 3 除铊材料投加前后脱硫废水除铊率  
Table 3 Thallium removal rate in desulfurization wastewater before and after the addition of thallium removal material

项目	投加前废水铊质量浓度 / (mg·L <sup>-1</sup> )	投加后废水铊质量浓度 / (mg·L <sup>-1</sup> )	除铊率 / %
9 月 5 日	0.052	0.000 29	99.44
9 月 6 日	0.136	0.000 71	99.47
9 月 7 日	0.275	0.001 03	99.63
9 月 8 日	0.168	0.000 89	99.47
9 月 9 日	0.094	0.000 62	99.34
平均	0.145	0.000 71	99.51

结合目前冶炼企业现有的生产工艺以及运行结果数据, 选择该除铊材料的优点: ① 处理流程短。该除铊材料吸附速率快, 可短时间深度吸附铊, 在具体实施过程中, 可直接利用现有系统, 仅需外接并入部分设备, 能够极大程度上减少成本投入。② 深度除铊效率高。经除铊材料处理后的脱硫废水, 除铊率均达 99% 以上, 且能稳定达到国家和地方规定的排放标准。③ 吸附容量高。该吸附材料中拥有丰富的杂原子吸附位点, 可吸附大量铊离子。④ 不会引发水体二次污染。该材料稳定性高, 在高温和酸碱条件下都不会发生分解, 且不溶于水及有机溶剂, 使用过程中无有机残留, 从而避免二次污染。⑤ 该工艺适用性强, 操作简单, 除铊效率高, 不会对水体造成二次污染。在实际的工业化应用中, 充分展现了其在复杂工业废水处理场景下的高效性和可靠性。

## 5 结 论

(1) 通过将聚丙烯酰胺与二硫化碳、氢氧化钠反应, 制备了一种二硫化碳改性聚丙烯酰胺高分子除铊材料。该材料能够与铊金属离子进行配位螯合生成难溶性的铊络合物沉淀, 且材料结构稳定, 耐酸碱, 不溶于水和有机溶剂, 不会对水体进行二次污染。

(2) 除铊材料吸附性能最佳操作条件: pH = 9, 药剂投加量为 400 mg/L, 反应时间为 30 min, 反应温度为 25 ~ 35 °C。同时, 该材料对水中铊离子的吸附机制以化学吸附为主。

(3) 实践应用表明, 除铊材料性能优异, 除铊率均可达到 99% 以上, 能够稳定达到国家和地方规定的排放标准。

### 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.  
ZHAO Zhenhua. Toxicity and pollution of thallium [J]. Environmental Protection, 1980, 8(3): 36-37.
- [2] 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 Qin, WU Zengling, WANG Qiankun. Technology of thallium-containing wastewater treatment in the nonferrous metals industry and its industrial application [J]. Gold, 2023, 44(2): 84-90.
- [3] ARBAB-ZAVAR M H, CHAMSAZ M, ZOHURI G, et al. Synthesis and characterization of nano-pore thallium (III) ion-imprinted polymer as a new sorbent for separation and preconcentration of thallium [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(1): 38-43.
- [4] 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 Hongmei, CHEN Yongheng. Thallium pollution and its ecological effect in water [J]. Environmental Chemistry, 2008, 27(3): 363-367.
- [5] 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 Jiawei. Research progress on industrial thallium-containing wastewater treatment technology [J]. Leather Manufacture and Environmental Technology, 2023, 4(23): 15-17.
- [6] PONTIUS F W. Update on USEPA's drinking water regulations [J]. Journal AWWA, 2003, 95(3): 57-68.
- [7] ZHAO Z, XIONG Y H, CHENG X K, et al. Adsorptive removal of trace thallium (I) from wastewater: A review and new perspectives [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 393: 122378.
- [8] 梁汉超. 膜分离法在饮用水处理中的应用 [J]. 四川建材, 2014, 40(2): 306-307.  
LIANG Hanchao. Application of membrane separation method in drinking water treatment [J]. Sichuan Building Materials, 2014, 40(2): 306-307.
- [9] 刘娟, 王桢, 解小凡, 等. 含铊废水微生物处理技术的研究进展 [J]. 环境与健康杂志, 2015, 32(2): 183-185.  
LIU Juan, WANG An, XIE Xiaofan, et al. Research progress on microbial treatment technology of wastewater containing thallium [J]. Journal of Environment and Health, 2015, 32(2): 183-185.
- [10] 何宝菊, 王刚, 徐敏, 等. 新型重金属絮凝剂二巯代羧基化羟甲基聚丙烯酰胺制备条件的优化 [J]. 化工新型材料, 2018, 46(8): 211-216.  
HE Baoju, WANG Gang, XU Min, et al. Optimization of preparation condition of novel heavy metal flocculant dithiocarboxyl hydroxymethyl-polyacrylamide [J]. New Chemical Materials, 2018, 46(8): 211-216.
- [11] 王志科. 高分子螯合一絮凝剂二巯代羧基化胺甲基聚丙烯酰胺的制备及性能研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2017.  
WANG Zhike. Preparation and properties of dithiocarboxyl amino-methylated polyacrylamide used as macromolecule chelating-flocculant. Lanzhou: Lanzhou Jiatong University, 2017.
- [12] JIN S Y, TAGLIAZUCCHI M, SON H J, et al. Enhancement of the yield of photoinduced charge separation in zinc porphyrin-quantum dot complexes by a bis (dithiocarbamate) linkage [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(9): 5195-5202.
- [13] LIU Y, HU L S, TAN B, et al. Adsorption behavior of heavy metal ions from aqueous solution onto composite dextran-chitosan macromolecule resin adsorbent [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 141: 738-746.
- [14] 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 Jianting. Present situation and treatment technology of thallium pollution in smelting wastewater [J]. Hunan Nonferrous Metals, 2022, 38(6): 66-68.
- [15] XU H Y, LUO Y L, WANG P, et al. Removal of thallium in water/wastewater: A review [J]. Water Research, 2019, 165: 114981.