

# Study on Treatment of Wastewater Containing Thallium with Flota-Extraction

Caihong Peng<sup>1,2</sup>, Ping Zhang<sup>2</sup>, Yongheng Chen<sup>1,3</sup>, Ying Huang<sup>3</sup>, Chenmin Liu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Water Safety and Protection in the Pearlrivier Delta of Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

<sup>2</sup>Chemistry and Chemical Engineering College, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong

<sup>3</sup>College of Environmental Science and Engineering, and Innovation Center and Key Laboratory of Waters Safety & Protection in the Pearl River Delta, Ministry of Education, Guangzhou University, Guangzhou Guangdong  
Email: [caimei1224@163.com](mailto:caimei1224@163.com)

Received: Sep. 30<sup>th</sup>, 2015; accepted: Oct. 19<sup>th</sup>, 2015; published: Oct. 22<sup>nd</sup>, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

---

## Abstract

This study used Flota-extraction to treat Tl-bearing industrial wastewater, separation aqueous phase and foam layer, through flame atomic absorption spectrophotometric method to detect thallium concentration in aqueous phase. Using Foam-Extraction method can effectively remove heavy metal waste water containing thallium, especially for waste water with complex contaminant and a high salinity has good removal effect. By experimental verification, the ratio of wastewater to extractant is 125:1 and 50:1, the removal rate of Tl could reach 80% and 95%. This method has got the characteristics of lower pollution, steady effect and user-friendly control.

## Keywords

Flota-Extraction, Thallium, Industrial Wastewater

---

# 泡沫萃取法处理含铊工业废水的研究

彭彩红<sup>1,2</sup>, 张平<sup>2</sup>, 陈永亨<sup>1,3</sup>, 黄颖<sup>3</sup>, 刘陈敏<sup>2</sup>

<sup>1</sup>广州大学“珠江三角洲水质安全与保护省部教育部共建重点实验室”, 广东 广州

<sup>2</sup>广州大学化学与化工学院, 广东 广州

<sup>3</sup>珠江三角洲水质安全与保护协同创新中心暨省部共建重点实验室, 广东 广州

Email: [caimei1224@163.com](mailto:caimei1224@163.com)

收稿日期: 2015年9月30日; 录用日期: 2015年10月19日; 发布日期: 2015年10月22日

## 摘要

本研究利用泡沫萃取法处理含铊工业废水, 分离泡沫相和水相, 通过火焰原子吸收分光光度法测定水相中铊浓度。采用泡沫萃取法能够有效的去除含铊重金属废水, 尤其对基质较复杂, 盐基度高废水有良好的去除效果。实验结果表明: 当废水与萃取剂体积比125:1和50:1, 铊去除率达80%和95%。该方法污染小、效果稳定、操作简便。

## 关键词

泡沫萃取法, 铊, 工业废水

## 1. 引言

铊是一种剧毒的重金属元素, 广泛分布在地表环境中, 陆地层中铊的平均含量为 0.49 mg/L, 海洋中的平均含量为 0.013 mg/L [1]。但由于人为开采富铊矿床以及不合理利用, 使铊通过水体、土壤等途径迁移和富集, 造成铊区域性污染。冶炼厂、钢铁厂等需要消耗大量富铊矿产, 因而造成大量含铊废水的超标排放, 如黔西南地区由于金汞矿资源开发利用造成环境铊污染[2]。目前常用的处理方法是使用铁盐、矿渣和氧化剂等将一价铊氧化为三价铊, 投加石灰或者液碱, 使铊和其它重金属一同沉降[3] [4]。在工业应用中, 常规混凝沉降法需要大量消耗氧化剂、底泥多、污水废渣难以回收利用等缺点, 而其它报导的处理方法难以适应大规模的工业废水处理量。Sebba [5]于 1959 年首次提出利用离子萃取技术从稀水溶液中回收和除去金属离子[6], 其萃取分离过程一般具有效率高、能耗低的特点[7]。近年来, 泡沫萃取作为处理含低浓度重金属离子废水的引起人们的关注。本研究利用泡沫萃取法处理含铊重金属废水, 是一种高效、简便的方法, 受废水基质影响小, 对铊有良好的去除效果。

## 2. 实验部分

### 2.1. 仪器和试验试剂

TAS-990 火焰原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司), SB-5200DTS 双频超声波清洗机, BT124S 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司), DHG-9053A 电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科学仪器有限公司)。其它常规玻璃仪器。

硝酸亚铊, 优级纯(上海化学试剂采购供应试剂厂)。用 1% (体积分数)  $\text{HNO}_3$  配置成  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  铊储备液。实验中所用试剂均为优级纯, 水为超纯水。实验所用玻璃仪器均用 2% 稀硝酸浸泡 12 h, 并超声清洗 30 min 后使用。

废水样品采自广东省某炼钢厂脱硫废水, 模拟废水为稀硝酸介质下的硝酸亚铊纯溶液。

### 2.2. 泡沫萃取的作用原理

本次实验所用的泡沫萃取剂是主要活性基团为 R-S 异极性分子, 结构用符号 “—○” 表示, 前端表示非极性基, 疏水性; 后圆端表示极性, 易溶于水。该萃取剂因其高分子特性兼有捕捉剂和起泡剂的作用。

用效果。泡沫萃取的作用原理如图 1 所示：该反应发生在气、液的相界面，当萃取剂与含铊废水在界面接触后，通过起泡充分接触，含 S 的极性基与  $Tl^+$  发生反应形成絮状大分子(即絮粒)，而 R 作为非极性基即疏水基在界面定向排列，形成了比重小于水的浮体，在起泡的过程中附着在气泡上，通过气泡和絮状大分子的碰撞粘附、网补和共聚作用[8]以及浮力作用上浮至水面，达到分离固、液的目的。

## 2.3. 试验方法

### 2.3.1. 标准曲线的测定

分析参数：火焰原子吸收分光光度计，Tl 空心阴极灯及其必要的附件。Tl 波长：276.8 nm，光谱带宽：0.4 nm，工作灯电流：3.0 mA。燃气流量：1500 mL/min。

标准溶液的配制：用移液管分别量取 1 mg/L、2 mg/L、4 mg/L、6 mg/L、8 mg/L、10 mg/L 的铊标准储备液于 6 个 100 ml 容量瓶，用 1% 的稀硝酸定容至刻度，摇匀。用火焰原子吸收分光光度计测定溶液吸光度值，绘制标准曲线。在此工作参数下和测定样品得出的相关系数为 0.9995，说明该工作曲线有良好的相关性。

### 2.3.2. 泡沫萃取剂处理模拟含铊废水的用量比

本研究模拟工业浮选柱的工作原理，以分液漏斗代替浮选柱，采用静态浮选的方式，初步研究浮选剂对含铊废水的处理效果。用储备液配置 4 mg/L 的 Tl 标准溶液(稀硝酸介质)作为模拟含铊模拟废水备用。准备 6 支 60 ml 分液漏斗，各加入 10 ml 4 mg/L 的 Tl 模拟废水，分别滴加 0.05 ml、0.1 ml、0.2 ml、0.3 ml、0.4 ml、0.5 ml 泡沫萃取剂，摇振直至泡沫不在增加，静置 30 min。取下层清液测铊浓度，用 Tl 去除率评价萃取效果。

### 2.3.3. 泡沫萃取剂与废水的用量比

为使泡沫萃取剂能广泛应用，本实验采用小样与中样的对比试验，所用水样均为某钢铁厂废水。第 1 组分别取 10 ml 废水约含铊 4 mg/L 于 5 支 60 ml 分液漏斗，分别加入 0.05 ml、0.1 ml、0.2 ml、0.3 ml、0.4 ml 泡沫萃取剂，充分摇振 5~8 min，观察到分液漏斗内起泡充分，摇振直至泡沫不在增加，静置 30 min，取下层清液测铊浓度。第 2 组取 500 ml 约含铊 4 mg/L 废水至 1000 ml 分液漏斗中，依次分开加入 0.25、0.50、0.75、1.00、1.25、1.50、1.75、2.00、2.50、2.75、3.25、3.75、4.25、4.75、5.00 ml，每次加样后需摇振萃取 5~8 min，摇振直至泡沫不在增加，静置 30 min，检测下层液中铊浓度，去除率评价萃取效果。

将这 2 组试验处理后的样品静置 24 h，72 h，分别测铊浓度，以观测泡沫萃取法的稳定性。

### 2.3.4. 萃取时间对铊去除率的影响

取约含铊 4 mg/L 废水 30 ml，按照实验 2.3.1 中确定的最佳用量比 10:1 加入泡沫萃取剂。记录萃取时间 10 min、20 min、30 min、40 min、60 min、90 min 时铊去除率。

### 2.3.5. 氧化剂、酸碱度对萃取效率的影响

工业废水处理常用的酸碱试剂以及双氧水对泡沫萃取剂的影响。现做以下试验：取 4 支 60 ml 分液

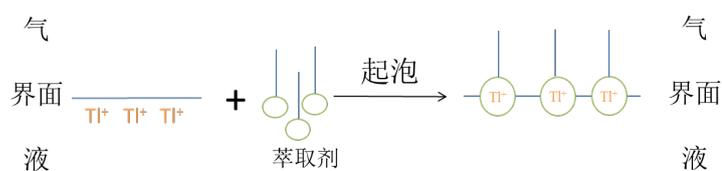


Figure 1. The principle of flota-extraction  
图 1. 泡沫萃取的作用原理

漏斗，各加入 30 ml 钢铁厂废水，并滴加 1 ml 泡沫萃取剂，按以下 4 种条件：3 ml 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、氢氧化钠调  $\text{pH} = 8.5$ 、碳酸钠调  $\text{pH} = 8.5$ 、1:1 稀硝酸调  $\text{pH} = 3.0$ ，依次加入上述反应液中，摇振直至泡沫不在增加，静置 30 min，测定不同条件下的铊浓度。

### 3. 结果和讨论

本研究利用萃取前后废水中的 Tl 含量来评价分离效果的优劣。Tl 去除率(也可用回收率)定义如下：

$$R = \frac{C - C_0}{C} \times 100\% \quad (1)$$

公式(1)中， $C$  为 Tl 在废水中的初始浓度， $C_0$  为 Tl 在处理后废水中的浓度。

从分析化学角度来讲，本研究属于沉淀吸附分离。泡沫萃取剂包括起泡剂和捕捉剂。在处理废水的过程中加入泡沫萃取剂，使溶液成为由沉淀 - 泡沫萃取剂 - 空气组成的体系，达到吸附分离的目的[9]。

#### 3.1. 泡沫萃取剂与模拟废水的用量比

由表 1 看出：以 4 mg/L 含铊模拟废水为研究对象，按一定体积比加入泡沫萃取剂后，模拟铊废水与泡沫萃取剂体积比为 50:1 时，铊去除率可达到 86.7%，且用量比越大，铊去除效果越明显。说明该萃取剂对铊具有一定的效果。因泡沫萃取剂为含 S 有机沉淀剂，所以只针对含铊(I)废水进行研究。当用量比大于 50:1，处理效果没有显著性增加，铊去除率仅增加 3.3%，考虑实际效益、经济成本等因素，本实验中泡沫萃取剂与废水的最佳用量比为 50:1。

#### 3.2. 泡沫萃取剂处理含铊废水的最佳用量比

对比图 2 和图 3 可知：第 1 组试验中，当泡沫萃取剂用量为 0.15 ml 时，铊去除率可达 80%，继续加入，铊去除率可达 94%，并趋于稳定。第 2 组试验中，当泡沫萃取剂用量为 4 ml 时，铊去除率也达到 80%。当铊达到最大去除率时，小样和中样废液：萃取剂的最佳萃取比分别为 50:1 和 125:1。当处理废水量较大时，可按照废水与萃取剂体积比 125:1，此时铊去除率达 80%，增大萃取剂用量可以提高铊去除率至 95%，但萃取剂用量较多，铊去除率不呈线性增长关系。将 1 组和 2 组的处理液静置 24 h，72 h，铊浓度不回升，说明该萃取剂处理效果稳定。对于突发性铊污染事件，泡沫萃取剂与废水用量比为 125:1 时，可基本控制污染扩散，这对以后铊污染治理具有实际应用的价值。

#### 3.3. 萃取时间对泡沫萃取剂的影响

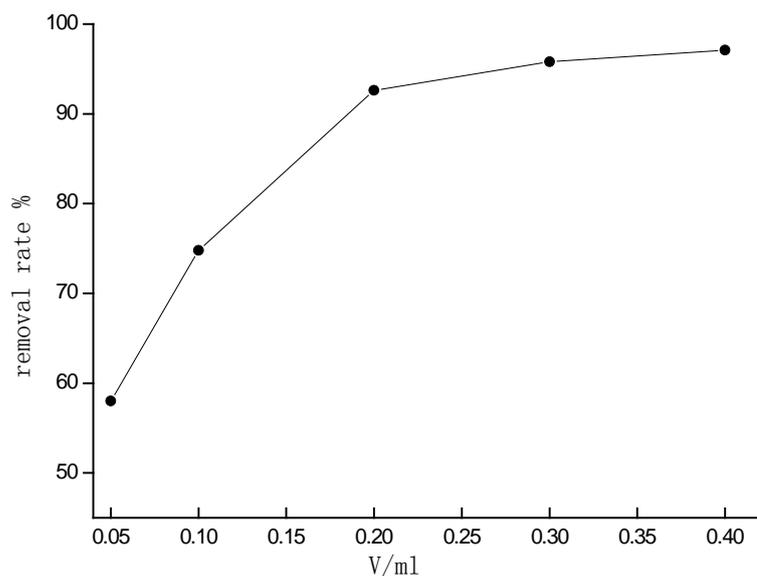
本试验水样为某钢铁厂废水。根据试验 2.3.2. 中研究结果，当泡沫萃取剂与模拟废水的用量比为 10:1 时，铊的去除率达到最大，即 90.3%。以此为最佳实验条件，准备若干组 30 ml 废水，研究时间对铊去除效果的影响。结果如图 4 所示：反应刚开始 10~30 min 内，铊的去除率迅速增加，而 30~60 min 内铊去除率达到 80%~90%，大于 60 min 后铊浓度降到最低且不再增加。这说明在处理废水过程中，萃取时间在 30~40 min 为最佳条件。

#### 3.4. 泡沫萃取剂的干扰因素

工业废水的污染物复杂，单一处理方法不能有效地一次性根本解决废水污染。针对含铊工业废水，加入泡沫萃取剂是一种较好的方法，通过以下试验结果显示，可与其它的废水处理方法联合使用。如表 2 所示：当废水中加入双氧水，部分一价铊氧化成三价，铊去除下降，表明该萃取剂只与一价铊作用， $\text{pH} = 8.5$ ，NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等常用的碱液不显著影响处理效果。若废液在酸性/氧化的条件下，铊去除率降低，说明  $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}_2$  存在时，铊(III)含量增加，降低了  $\text{S}^{2-}$  反应进程。一般情况下，泡沫萃取是在可动的

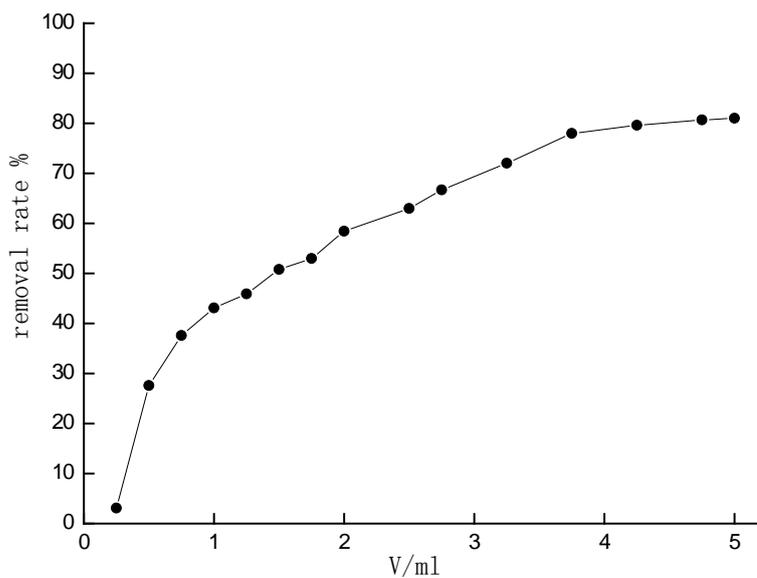
**Table 1.** Ratio of foam-extraction agent to Tl-simulation wastewater  
**表 1.** 泡沫萃取剂与模拟废水的用量比

V <sub>废水</sub> :V <sub>泡沫萃取剂</sub>	平衡浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	去除率/(%)
2000:1	1.921	52.0
100:1	1.191	70.2
50:1	0.533	86.7
33:1	0.483	87.9
25:1	0.402	90.0
10:1	0.386	90.3



**Figure 2.** Removal efficiency of Tl of the group 1

**图 2.** 第 1 组试验的铊去除率



**Figure 3.** Removal efficiency of Tl of the group 1

**图 3.** 第 1 组试验的铊去除率

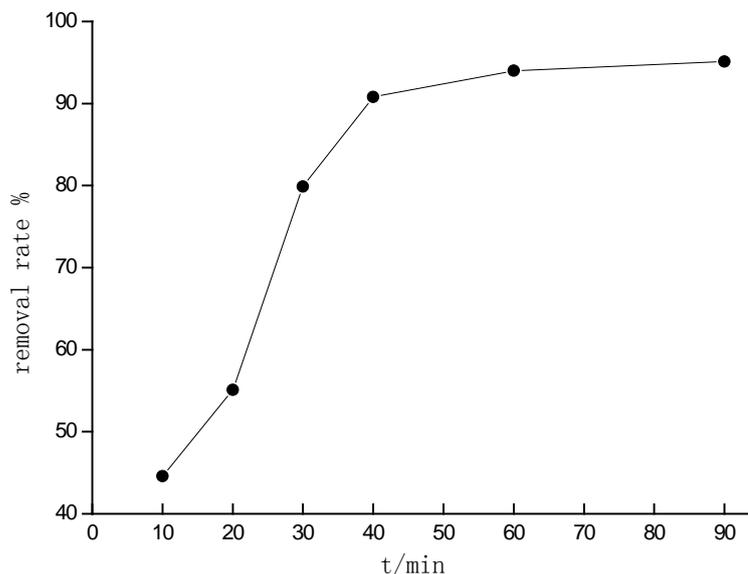


Figure 4. Effect of time on removal efficiency of Tl

图 4. 萃取时间对铊去除率的影响

Table 2. System resulting data of standard experiment influence factors

表 2. 标准试验系统结果数据

	萃取剂	萃取剂 + 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	萃取剂 + NaOH pH = 8.5	萃取剂 + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH = 8.5	萃取剂 + 1:1 HCl pH = 3
铊去除率%	82.1	60.2	81.1	80.8	58.4

液/气界面上进行的[9], 铊进入泡沫相, 鼓风分离泡沫相, 干燥后得到含铊沉淀物, 达到铊的回收和利用的目的。

#### 4. 结论

1) 泡沫萃取法处理含铊废水, 可以取得良好的处理效果, 受水体盐度干扰小, 工艺简单, 操作方便的优点。泡沫萃取法可以弥补常规化学氧化混凝法处理深度不够的缺陷, 对于稀有贵金属的处理和回收利用是很好的选择。

2) 含铊废水的处理一直也是水污染控制的目标之一, 如何在处理铊污染时做好资源的回收利用也是要考虑的因素。泡沫萃取是一个研究方向, 但这种技术在理论和实践中存在的问题还需更多研究。

#### 基金项目

国家自然科学基金(NO. 41273100, NO. 41373118)。

#### 参考文献 (References)

- [1] Delvalls, T.A., Saenz, V., Arias, A.M., et al. (1999) Thallium in the marine environment: First ecotoxicological assessments in the Guadalquivir estuary and its potential adverse effect on the Doñana European natural reserve after the Aznalcollar mining spill. *Ciencias Marinas*, **25**, 161-175.
- [2] 陈永亨, 谢文彪, 吴颖娟, 王正辉 (2001) 中国含铊资源开发与铊环境污染. *深圳大学学报*, **1**, 57-63.
- [3] 张平 (2006) 含铊废水的处理方法. 中国专利: 1715204.
- [4] 刘娟, 王津, 陈永亨 (2013) 黄铁矿烧渣处理含铊重金属废水的研究. *武汉科技大学学报*, **4**, 295-298.

- [5] Sebba, F. (1959) Concentration by ion flotation. *Nature*, **184**, 1062-21063. <http://dx.doi.org/10.1038/1841062a0>
- [6] 文震林, 沈文豪, 余佳平 (2006) 泡沫浮选萃取分离回收废水中铜锌. *上海大学学报(自然科学版)*, **3**, 320-324.
- [7] 刘剑, 王九思, 吕江平, 等 (2008) 表面活性剂在泡沫浮选分离中的应用. *精细石油化工进展*, **6**, 50-53.
- [8] 陶有胜, 朱联锡, 张克仁 (1993) 沉淀浮选法处理矿山含重金属废水技术初探. *四川环境*, **2**, 36-38.
- [9] 朱锡海 (1980) 泡沫分离技术. *分析化学*, **3**, 280-284.