

改性沸石去除微污染原水中的铊(Tl)

任刚^{1,2} 余燕³ 李明玉^{1,2} 彭素芬^{1,2}

(1. 暨南大学环境学院, 广州 510632;

2. 广东省高校水土环境毒性污染防治与生物修复重点实验室, 广州 510632;

3. 广东省食品药品检验所, 广州 510632)

摘要 随着有色金属工业的发展, 地表水的铊(Tl)污染问题已经对饮用水卫生安全构成严重威胁. 在改性的基础上, 采用实验室小试方法对“沸石吸附-混凝沉淀”工艺除 Tl 可行性及主要影响因素进行了研究. 红外光谱(IR)和扫描电镜(SEM)结果表明, 经壳聚糖改性后的沸石表面孔道增多, 比表面积增大, 有利于其吸附交换能力的提高. 延长吸附时间和增加投加量, 有利于去除效果的改善. 对于 Tl 浓度不超过 0.25 $\mu\text{g/L}$ 的微污染原水, 采用预先吸附 10 min 后进行混凝沉淀处理, 可满足标准限值要求. 改性沸石的吸附速度明显快于天然沸石. 相对于单纯的混凝沉淀工艺而言, pH 对“沸石吸附-混凝沉淀”工艺的影响更大. 沸石除 Tl 最佳 pH 范围为 8~9.5. 综合考虑除 Tl 效果和对混凝沉淀的影响, 改性沸石投加量宜控制在 100~300 mg/L 范围内. 投加沸石对混凝除浊影响不大, 低投加量下可以提高 TOC 去除率.

关键词 改性沸石 铊 微污染原水 聚合氯化铝(PAC)

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2015)05-2149-06

Removal of thallium (Tl) in micro-polluted water by modified-zeolite

Ren Gang^{1,2} Yu Yan³ Li Mingyu^{1,2} Peng Sufen^{1,2}

(1. School of Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutes, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

3. Guangdong Institute for Food and Drug Control, Guangzhou 510630, China)

Abstract Pollution in surface water caused mainly by the development of nonferrous metal industry has posed a serious threat to the health and safety of drinking water. Based on the modification, feasibility of “adsorption-coagulation” process and main influencing factors were studied. Results of IR and SEM experiments indicated that there were more pores and larger specific area on the modified-zeolite surface, which was favorable to enlarge the adsorption capability. Extending adsorption time or increasing dosage was helpful to the adsorption. Adsorption of 10 minutes previously to coagulation could be effective to meet the standard for micro-polluted water in which the concentration of Tl was not exceeding 2.5 $\mu\text{g/L}$. Adsorption velocity was accelerated after modified. Adsorption-coagulation process was more sensitive to the alteration of pH compared with traditional coagulation. Optimal pH for Tl removal was between 8 and 9.5. The dosage of modified-zeolite had better to be controlled to 100~300 mg/L when comprehensively considering the Tl removal efficiency and effects on succeeding coagulation.

Key words modified-zeolite; Tl; lightness-polluted water; PAC

铊(Tl)是一种在我国分布较广的典型伴生元素, 在有色金属的开采、冶炼等工艺环节, Tl 可通过废水、烟道尾气等形式进入水体或大气, 并可通过颗粒沉降或降水挟带再次进入附近水域. 作为人体非必要元素, 较低剂量 Tl 即可对肝肾、神经系统和消化系统造成不可逆损伤, 并产生急性和慢性中毒效应^[1]. 美国环保局(USEPA)和欧盟、俄罗斯等已将 Tl 列为优先控制污染物, 并规定饮用水中 Tl 限值为

基金项目: 国家“水体污染控制与治理”科技重大专项子课题(2008ZX07420-005); 广东省“十一五”重大科技专项(2007A032400001); 广东省产学研重大专项(2012B090400023); 广东省研究生教育创新计划项目(2013JGXM-ZC01); 暨南大学科研培育与创新项目(11611345); 广州市科技支撑项目(2010Z1-E141)

收稿日期: 2014-04-04; 修订日期: 2014-05-09

作者简介: 任刚(1977—), 男, 博士, 讲师, 主要从事微污染水源水处理研究工作. E-mail: clark_hit@163.com

2 $\mu\text{g/L}$ (安全阈值)、0.5 $\mu\text{g/L}$ (远期安全值) 和 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。我国《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006) 则规定 Tl 限值为 0.1 $\mu\text{g/L}$ ^[2,3]。已有研究表明, 英国 Tdaho、Cornwall^[4]、加拿大 New Brunswick^[4,5]、中国黔西南和粤北^[5,6]、湘南^[6] 等矿区附近水域及下游水体的北江、湘江^[6,9] 均多次出现高于饮用水标准 $10^2 \sim 10^4$ 倍的监测值。部分河段底泥中铊的单因子污染指数甚至达到 14.15 倍的危险水平^[9], 这意味着在如暴雨、疏浚河道等情况下, 底泥和土壤表层中的 Tl 会再次释放到水体中并形成二次污染的风险大大提高, 同时, 对河流下游地区的供水企业带来隐患。在我国, Tl 污染已经对饮用水的卫生安全构成严重威胁^[10-12]。目前, 对于除 Tl 的研究多停留在单纯的吸附方法^[13-16], 尚未有针对现有水处理工艺的适用性进行分析。

沸石是架状构造硅酸盐中的一族矿物, 由于比表面积大、孔道发达、Al-Si 骨架构造中富含 K^+ / Na^+ 等移动性强的可交换正离子等优点, 对重金属、氨氮等污染物有较好的去除效果, 被广泛应用于废水和微污染水的治理^[17,18]。本研究对天然沸石和壳聚糖复合改性沸石吸附微污染水中 Tl 的性能进行了探讨, 并结合混凝沉淀处理工艺考察了改性沸石应用于水处理工艺的可行性及主要影响因素。

1 材料与方法

1.1 材料

化学试剂: 基准纯硝酸铊 (固体 TlNO_3 , 99.99%) 购于美国 Tedia Co. Ltd., 优级纯硝酸 (HNO_3) 和氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化钾 (KOH)、盐酸 (HCl)、腐殖酸 (HA)、高岭土等分析纯试剂, 购于国药集团化学试剂有限公司。絮凝剂聚合氯化铝 (PAC) 购于河南某水处理材料公司。

ICP 调谐液: 10 $\mu\text{g/L}$ 的 Li/Co/Y/Ce/Tl 混合溶液由 Agilent 公司提供。

实验所用沸石材料为斜发沸石, 产自河南巩义。

1.2 仪器

振荡器; ZR4-6 型混凝实验搅拌机 (深圳市中润水工业技术发展有限公司); 电热恒温鼓风干燥箱; pH 计; 电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, Agilent 7700x); 编程六位变速定时搅拌器 (ZR4-6)。

1.3 Tl 检测

参考美国 EPA 6020、EPA3051. A 和我国的 GB/T5750-2006 等标准, 本实验水样 Tl 浓度采用 ICP-MS 法检测。具体操作如下: 待测水样先用 0.45 μm 滤膜过滤, 然后用优级纯 HNO_3 进行酸化至 pH 2.0, 并准备上机检测。ICP-MS 工况使用调谐液进

行优化确定, 经调整优化后本实验采用检测工作条件为: RF 功率 1 200 W、载气流速 1.21 L/min、进样深度 7.7 mm、雾化室温度 4 $^{\circ}\text{C}$ 。该操作条件下, Tl 浓度在 0.05 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ 范围内标准曲线的线性相关系数 $R^2 = 0.9986$, 对标准溶液检测 5 次的标准偏差为 1.9%, 满足实验分析要求。

1.4 改性沸石的制备

天然沸石粉碎后用 200 目筛分, 采用 1 mol/L 的 HNO_3 震荡浸泡 4 h, 取出并冲洗后, 再用 1 mol/L 的 NaOH 震荡浸泡 2 h, 然后将沸石过滤取出, 用重蒸馏水冲洗至冲洗液 pH 恒定, 去除可溶性杂质, 并在 104 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 4 h 至恒重。然后取 50 g 上述预处理后的天然沸石和壳聚糖 (壳聚糖与天然沸石的质量比为 1:40) 于锥形瓶中, 加入 500 mL 的 KOH 溶液 (2 mol/L) 振荡 24 h 后用去离子水浸泡、冲洗至 pH 恒定, 在 104 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 4 h 至恒重后待用。

采用 HNO_3 预处理, 一方面可使沸石骨架中的 K^+ 、 Mg^{2+} 等金属阳离子溶出, 另一方面也可溶解沸石表面上附着的少量碳酸盐等杂质; 而适当的 NaOH 预处理则可溶解沸石表面部分骨架结构, 特别是存在晶格缺陷的区域, 并中和在酸处理环节被交换到沸石上的 H^+ , 避免使用过程中对 pH 产生影响。

1.5 实验方法

实验过程分为吸附预反应和混凝 2 个步骤。

吸附反应阶段: 将 Tl 标准储备液 100 $\mu\text{g/L}$ 稀释配成一定浓度的原水, 取 800 mL 于烧杯中, 根据需要采用 1 mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节 pH 后加入适量天然沸石或改性沸石, 置于混凝搅拌机快搅 (150 r/min) 一定时间后进入后续混凝沉淀。

混凝沉淀阶段: 采用标准杯罐实验法, 混凝设备 ZR4-6 搅拌桨尺寸为 25 mm \times 75 mm, 转速为 10 ~ 500 r/min, 实验搅拌杯采用 1 000 mL 方形杯。混凝实验采用的操作参数见表 1, 絮凝过程 Camp 准数 $\text{GT} = 4.9 \times 10^4$, 符合絮凝过程 GT 范围 $10^4 \sim 10^5$ 的要求。沉淀 15 min 后, 于液面下 3 cm 处虹吸取样,

表 1 混凝实验操作参数

Table 1 Control parameters of coagulation experiment

| | 快速混合 | 絮凝 | |
|-------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | 快速絮凝 | 慢速絮凝 |
| n (r/min) | 300 | 150 | 30 |
| T (s) | 30 | 180 | 600 |
| G (s^{-1}) | 420 | 165 | 32 |
| GT | 1.3×10^4 | 3.0×10^4 | 1.9×10^4 |

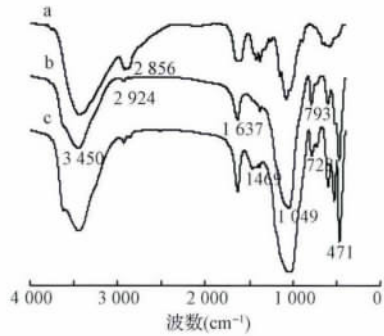
注: 搅拌水样消耗功率与搅拌桨转速之间的关系参考卡萨特金提出的公式估算^[19]。

用 0.45 μm 滤膜过滤后分析 Tl 浓度。混凝剂采用聚合氯化铝(PAC),并预先配制成 300 mg/L(以 Al 计,下同)溶液待用。参考现有水厂运行数据,实验中混凝剂投加量均采用 3 mg/L。

2 结果与讨论

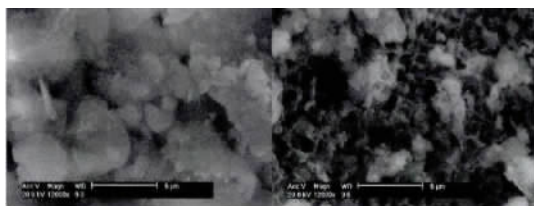
2.1 天然沸石与改性沸石的表征

采用 KBr 压片法,测定天然沸石、壳聚糖和改性沸石的红外光谱,结果如图 1 所示。



(a. 壳聚糖 b. 天然沸石粉 c. 改性沸石粉)
图 1 天然沸石与改性沸石的红外光谱对比
Fig. 1 Contrast of IR results of natural zeolite and modified-zeolite

与天然沸石相比,改性沸石在 1469 cm⁻¹处出现表征—CH₃、—CH₂—的 C—H 变形吸收峰,在 728 cm⁻¹处出现表征 n≥4 的(CH₂)_n基团的骨架吸收峰,说明改性沸石体系中存在壳聚糖组分。



(左图为天然沸石,右图为改性沸石)
图 2 天然沸石与改性沸石 SEM 对比
Fig. 2 SEM comparison of natural and modified zeolite

在扫描电子显微镜下观察天然沸石粉、壳聚糖和改性沸石粉,可见经改性处理后的沸石表面形貌由原来的鳞片状转为多孔状,改性沸石的表面附着壳聚糖并形成覆盖性多孔状结构。

根据 N₂ 吸附实验结果,用 BET 模型分别计算样品的比表面积(S_{BET})和平均孔径(W_p, 4V/A),用 t-Plot 方法计算微孔表面积(S_{mi}),外表面(S_e)和微孔容积(V_{mi}),用 BJH 模型分析介孔表面积(S_{me})和介孔容积(V_{me}),用密度函数法(DFT)分析微孔至介孔间的孔径分布,沸石改性前后的孔结构参数如表 2 所示。

改性前后沸石 BET 比表面积变化不大,但改性沸石的总孔容积和平均孔径分别增大为原来的 1.62 和 1.71 倍。

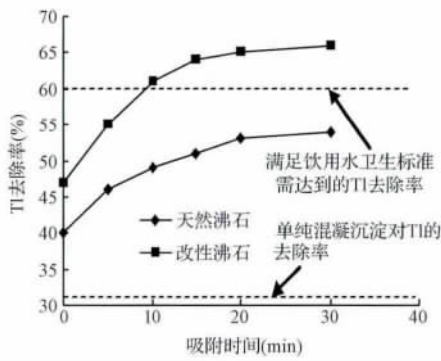
2.2 吸附时间对 Tl 去除的影响

吸附时间与吸附-混凝沉淀工艺对 Tl 去除率的影响见图 3。实验中未投加沸石/改性沸石时,单纯混凝沉淀对 Tl 的去除率为 31.5%,而在 0.25 μg/L 初始浓度下,达到 0.1 μg/L 的卫生标准对应去除率须不小于 60%,仅靠混凝沉淀处理难以满足标准限值。天然沸石与混凝剂同时投加时,可提高 Tl 去除率至 40.1%,改性沸石则可以提高去除率至 48%。延长吸附时间可提高除 Tl 效果,天然沸石在 30 min 时可提高到 54.5%,但仍然不满足 60% 的要求;改性沸石 10 min 时即可达到 61.3% 的去除率,在 20 min 达到最大值 65.5%。无论是与混凝剂同时投加还是先吸附再混凝,天然沸石/改性沸石均可明显提高 Tl 的去除效率。对于 Tl 不超过饮用水卫生标准 2.5 倍以下的微污染原水,采用改性沸石预先吸附 10 min 后进行混凝沉淀处理,可以满足标准限值要求。此外通过对比可知,改性沸石在 15~20 min 即可达到吸附平衡,而天然沸石则需要 20~30 min 才能达到,改性沸石吸附速度明显快于天然沸石。较短的吸附时间和较快的吸附速度意味着吸附反应可在较小空间内完成,有利于改性沸石在实际工程中的应用。

表 2 天然沸石改性前后的孔结构参数

Table 2 Pore parameters of zeolite and modified-zeolite

| 孔结构参数 | S _{BET} | S _{mi} | S _e | S _{BJH} | V _t | V _{mi} | V _{BJH} | W _p |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|----------------|-----------------|------------------|----------------|
| | (m ² /g) | (m ² /g) | (m ² /g) | (m ² /g) | (mL/g) | (mL/g) | (mL/g) | (nm) |
| | | t-Plot | t-Plot | BJH | | t-Plot | BJH | BET(4V/A) |
| 天然沸石 | 21.3252 | 2.3490 | 18.9762 | 23.1651 | 0.05435 | 0.000811 | 0.06755 | 10.19453 |
| 改性沸石 | 21.9072 | 3.8559 | 18.0513 | 22.8694 | 0.09426 | 0.001607 | 0.10979 | 17.20987 |



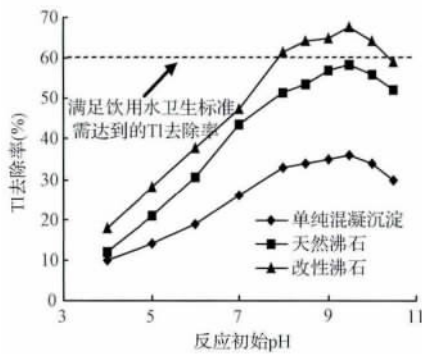
(吸附时间是从沸石/改性沸石投加到混凝剂投加之间的时间间隔;沸石/天然沸石投加量为 100 mg/L,反应初始 pH7.8 初始 Tl 浓度为 0.25 μg/L,PAC 投加量 3 mg/L 温度 21 ~ 22℃)

图3 吸附时间对 Tl 去除率的影响

Fig.3 Effects of adsorption time on Tl removal efficiency

2.3 反应初始 pH 对 Tl 去除的影响

反应初始 pH 对 Tl 去除的影响如图 4 所示,沸石除 Tl 最佳 pH 范围是 8 ~ 9.5。当 pH ≤ 9.5 时,随着 pH 的升高,Tl 的去除率逐渐上升至最大值。继续提高 pH,Tl 的去除率反而略有下降。如 pH 从 4.0 上升至 9.5 时,天然沸石对 Tl 的去除率从 12% 提高到 58.5%,改性沸石对 Tl 的去除率则从 18% 上升至 67.7%,而不投加沸石的单纯混凝沉淀方法对 Tl 的去除率则从 10% 提高到 36%。相对于单纯混凝沉淀而言,pH 对吸附-混凝沉淀工艺的影响更大。

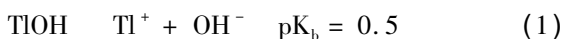


(反应初始 pH 指投加沸石前溶液 pH;沸石/天然沸石投加量为 100 mg/L 初始 Tl 浓度为 0.25 μg/L,PAC 投加量 3 mg/L 温度 21 ~ 22℃)

图4 反应初始 pH 对 Tl 去除率的影响

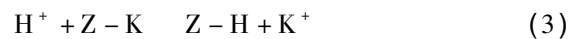
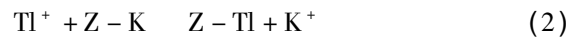
Fig.4 Effects of initial pH on Tl removal efficiency

Tl 在水中主要以可溶性水合离子形式存在,对氢氧化物水解反应如下:



由氢氧化亚铊(TlOH)的碱电离常数 pKb 可知,

pH 在 4.0 ~ 11.0 范围内不会影响低浓度 Tl 的存在状态。因此,pH 对除 Tl 效果的影响主要体现在对混凝剂的水解反应和水解产物、以及 Tl 在沸石表面吸附交换的影响。一般认为 pH 在 6.5 ~ 8.5 时,PAC 的水解产物主要为多核络离子或氢氧化物凝胶物,混凝机理以吸附架桥和网捕卷扫为主;pH ≥ 9 时,水解产物中 Al(OH)₄⁻ 的含量大大增加,不利于水中胶体颗粒的吸附脱稳,混凝效果变差^[20]。同时由于沸石骨架中含有以 K⁺ 为代表的可交换离子,在含 Tl 原水中可发生如下反应:



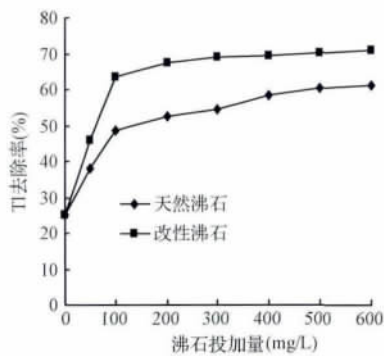
当 pH 较低时,H⁺ 浓度相对较高,与 Tl 在沸石上的吸附交换反应形成竞争,并抑制 Tl 的去除;随着 pH 升高,H⁺ 浓度降低,竞争反应效应减弱,有利于 Tl 的去除。该现象和机理分析与已有相关文献报导规律较为吻合^[21-22]。此外由于改性沸石负载壳聚糖分子中的活性基团氨基-NH₂ 和羟基-OH 与重金属离子有螯合作用,pH 对这部分活性基团的活性和吸附性可能也产生一定影响。需要指出的是,由于沸石除 Tl 的机理包括离子交换,原水的一些水质条件如共存金属阳离子、离子强度等因素均会对吸附效果产生一定影响,这部分内容将在后续研究中展开。

2.4 沸石/改性沸石投加量对 Tl 去除的影响

沸石投加量是影响除 Tl 效果的重要因素。从图 5 可以看出,随投加量的增加,天然沸石和改性沸石的除 Tl 效果均呈上升趋势,当天然沸石投量超过 400 mg/L、改性沸石超过 300 mg/L 后增加趋势变缓。在相同投量下,改性沸石对原水中 Tl 的去除率明显高于天然沸石。实验范围内,两者对应最大去除率分别为 61% 和 70.8%。增加沸石投加量的同时也会提高浊度,加大后续混凝沉淀环节的负荷,并增加沉淀和过滤环节的污泥产量。实验过程中发现,当沸石投加量超过 400 mg/L 时,沉淀泥渣量开始明显增加。综合考虑除 Tl 效果和对混凝沉淀的影响,改性沸石最大投加量宜控制在 100 ~ 300 mg/L 范围内。

2.5 改性沸石对混凝除浊、除有机物的影响

投加沸石后,原水浊度有所上升,对后续混凝沉淀也会带来一定负荷。从图 6 可以看出,投加沸石后浊度与投加量近似呈线性关系,投加量 600 mg/L 时浊度已经上升至 39.8 NTU,同时沉后水浊度也随之上升,从不投加沸石时的 0.2 NTU 上升至 0.9 NTU,但仍低于 1 NTU 的限值。这说明悬浮沸石颗粒易于在混凝沉淀环节去除,不会对后续如过滤、消

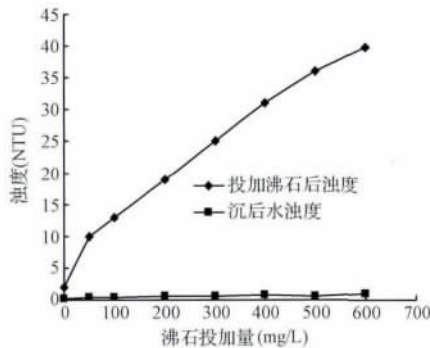


(反应初始 pH 7.8, 初始 Tl 浓度为 0.25 μg/L, PAC 投加量 3 mg/L, 水温 21 ~ 22℃)

图 5 沸石投加量对 Tl 去除率的影响

Fig. 5 Effects of zeolite dosage on Tl removal efficiency

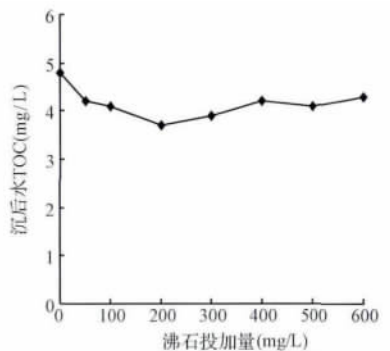
毒等环节带来额外影响。此外,对于浊度较低的原水,投加少量沸石(≤200 mg/L)可以提高 TOC 去除率,较大投加量时 TOC 又略有上升。其原因可能是



(反应初始 pH 7.8, 水温 21 ~ 22℃, PAC 投加量 3 mg/L; 原水 3.5 NTU, TOC 7.2 mg/L)

图 6 沸石投加量对吸附-混凝除浊的影响

Fig. 6 Effects of zeolite dosage on turbidity removal efficiency by adsorption and coagulation



(反应初始 pH 7.8, PAC 投加量 3 mg/L, 水温 21 ~ 22℃; 原水 3.5 NTU, TOC 7.2 mg/L)

图 7 沸石投加量对吸附-混凝除 TOC 的影响

Fig. 7 Effects of zeolite dosage on TOC removal efficiency by adsorption and coagulation

低投加量下沸石颗粒可以作为絮凝核心,促进絮体形成并可提高有机物去除率,但较大投加量下可能占据絮凝体较多的吸附点位,造成絮凝体对有机物的吸附去除效果降低。

3 结 论

(1) 经壳聚糖改性后的沸石表面孔道增多,比表面积增大,有利于其吸附交换能力的提高。

(2) 沸石对 Tl 的去除效果随吸附时间的延长呈上升趋势。20 ~ 30 min 即可达到吸附平衡。改性沸石对 Tl 的吸附速度明显快于天然沸石。对于 Tl 浓度不超过饮用水卫生标准 2.5 倍的微污染原水,采用改性沸石预先吸附 10 min 后进行混凝沉淀处理,即可满足标准限值要求。

(3) 相对于单纯的混凝沉淀工艺而言,pH 对“吸附-混凝沉淀”工艺的影响更大。沸石除 Tl 最佳 pH 范围是 8 ~ 9.5。

(4) 随投加量的增加,天然沸石和改性沸石的除 Tl 效率均呈上升趋势。综合考虑除 Tl 效果和对混凝沉淀的影响,改性沸石最大投加量宜控制在 100 ~ 300 mg/L 范围内。

(5) 投加沸石对混凝除浊影响不大,但会增加沉淀池污泥产量;少量沸石可以提高 TOC 去除率,但较大投加量时又可影响 TOC 的去除。

参 考 文 献

[1] 李德先,高振敏,朱咏焯,等. 地表水中 Tl(I) 的光致化学氧化. 环境科学, 2004, 25(6): 44-48
Li Dexian, Gao Zhenmin, Zhu Yongxuan, et al. Photoxidation reaction of Tl(I) in surface water. Environmental Science, 2004, 25(6): 44-48 (in Chinese)

[2] GB5749-2006 生活饮用水卫生标准 2006
GB5749-2006 Standards for Drinking Water Quality. 2006 (in Chinese)

[3] U. S. EPA. Technical Factsheet on: Thallium. 2008. <http://www.epa.gov/safewater/pdfs/factsheets/ioc/tech/thallium.pdf>

[4] Tatsi K., Turner A. Distributions and concentrations of thallium in surface waters of a region impacted by historical metal mining (Cornwall, UK). Science of the Total Environment, 2014, 473-474: 139-146

[5] Xiao Jun, Jin Zhangdong, Wang Jin. Geochemistry of trace elements and water quality assessment of natural water within the Tarim River Basin in the extreme arid region, NW China. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 136: 118-126

[6] 肖唐付,何立斌,陈敬安. 黔西南铊污染区铊的水环境地球化学研究. 地球与环境, 2004, 32(1): 35-41

- Xiao Tangfu, He Libin, Chen Jing'an. Aqueous environmental geochemistry of thallium in a thallium contaminated area of Southwest Guizhou. *Earth and Environment*, **2004**, 32(1): 35-41 (in Chinese)
- [7] 吴颖娟, 陈永亨, 王正辉. 环境介质中铊的分布和运移综述. *地质地球化学*, **2001**, 29(1): 52-56
Wu Yingjuan, Chen Yongheng, Wang Zhenghui. Dispersion and migration of thallium in environmental medium. *Geology-Geochemistry*, **2001**, 29(1): 52-56 (in Chinese)
- [8] 李德先, 高振敏, 朱咏喧. 环境介质中铊的分布及其分析测试方法. *地质通报*, **2002**, 21(10): 682-688
Li Dexian, Gao Zhenmin, Zhu Yongxuan. Distribution of thallium in environmental media and its analytical methods. *Geological Bulletin of China*, **2002**, 21(10): 682-688 (in Chinese)
- [9] 张天付, 陈少红. 有色金属冶炼区铊(Tl)的水环境分布特征与环境对策——以大冶冶炼厂地区的东岗河为例. *安全与环境工程*, **2005**, 12(2): 27-30
Zhang Tianfu, Chen Shaohong. The Water-environmental distributing characteristics and environmental countermeasure of thallium in the area of nonferrous metals-smelting-research in Donggang River in the area of Daye, Hubei Province. *Safety and Environmental Engineering*, **2005**, 12(2): 27-30 (in Chinese)
- [10] 张晓健, 陈超, 米子龙, 等. 饮用水应急除镉净水技术与广西龙江河突发环境事件应急处置. *给水排水*, **2013**, 39(1): 24-32
Zhang Xiaojian, Chen Chao, Mi Zilong, et al. Emergent cadmium removal technology for drinking water and measures for environmental accident in Guangxi Longjianghe River. *Water & Wastewater Engineering*, **2013**, 39(1): 24-32 (in Chinese)
- [11] 樊伟, 卞战强, 田向红, 等. 南方某省农村饮用水中金属污染现状调查. *环境与健康杂志*, **2012**, 29(5): 432-433
Fan Wei, Bian Zhanqiang, Tian Xianghong, et al. Investigation of heavy metals in rural drinking water in a province in South China. *Journal of Environment and Health*, **2012**, 29(5): 432-433 (in Chinese)
- [12] 凌亮, 周勤, 蔡展航, 等. 饮用水水源突发性铊污染应急处理试验研究. *安全与环境学报*, **2012**, 12(4): 76-79
Ling Liang, Zhou Qin, Cai Zhanhang, et al. Experimental study on the emergency treatment of drinking water source accidents caused by thallium pollution. *Journal of Safety and Environment*, **2012**, 12(4): 76-79 (in Chinese)
- [13] Zhang Lei, Huang Ting, Zhang Min, et al. Studies on the capability and behavior of adsorption of thallium on nano-Al₂O₃. *Journal of Hazardous Materials*, **2008**, 157(2-3): 352-357
- [14] Pu Yubing, Yang Xiaofang, Zheng Hong, et al. Adsorption and desorption of thallium(I) on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 219: 403-410
- [15] Amin A. S., El-Sharjawy A. M., Kassem M. A. Determination of thallium at ultra-trace levels in water and biological samples using solid phase spectrophotometry. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2013**, 110: 262-268
- [16] Wan Shunli, Ma Minghai, Lv Lu, et al. Selective capture of thallium(I) ion from aqueous solutions by amorphous hydrous manganese dioxide. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 239: 200-206
- [17] 朱丰华, 任刚, 李明玉, 等. 改性沸石去除微污染水中氨氮的试验. *暨南大学学报(自然科学版)*, **2010**, 31(3): 286-289
Zhu Fenghua, Ren Gang, Li Mingyu, et al. Removal of ammonia nitrogen in micro-polluted water by modified zeolite. *Journal of Ji'nan University (Natural Science)*, **2010**, 31(3): 286-289 (in Chinese)
- [18] 孙帅, 李明玉, 任刚, 等. 改性沸石粉吸附去除微污染水中 Ni(II) 的试验研究. *生态科学*, **2013**, 32(3): 351-354
Sun Shuai, Li Mingyu, Ren Gang, et al. Study on the removal of nickle(II) in micro-polluted water by modified zeolite powder. *Ecological Science*, **2013**, 32(3): 351-354 (in Chinese)
- [19] 任刚, 崔福义, 林涛, 等. 常规混凝沉淀工艺对阴离子表面活性剂的去除研究. *给水排水*, **2004**, 30(7): 1-6
Ren Gang, Cui Fuyi, Lin Tao, et al. Experimental research on removal of anion-surfactants by conventional coagulation-settlement process. *Water & Wastewater Engineering*, **2004**, 30(7): 1-6 (in Chinese)
- [20] 陈桂霞, 胡承志, 朱灵峰, 等. 铝盐混凝除砷影响因素及机制研究. *环境科学*, **2013**, 34(4): 1386-1391
Chen Guixia, Hu Chengzhi, Zhu Lingfeng, et al. Influencing factors and mechanism of arsenic removal during the aluminum coagulation process. *Environmental Science*, **2013**, 34(4): 1386-1391 (in Chinese)
- [21] 刘焯. 饮用水中铊污染的净化技术研究. 广州: 广东工业大学硕士学位论文, **2013**
Liu Ye. Research on purified technology of drinking water polluted by thallium. Guangzhou: Master Dissertation of Guangdong University of Technology, **2013** (in Chinese)
- [22] 凌亮. 基于常规给水处理工艺的饮用水强化除铊研究. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, **2012**
Ling Liang. Research on enhanced removal of thallium in drinking water based on traditional water supply process. Guangzhou: Master Dissertation of South China University of Technology, **2012** (in Chinese)