

技术总结

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2020.21.006

# 给水处理工艺铊超标原因分析及控制方法探究

张晓娜, 何嘉莉, 莫婉湫, 巢 猛

(东莞市水务集团供水有限公司, 广东 东莞 523112)

**摘 要:** 通过设计规模为  $120 \text{ m}^3/\text{d}$  的某中试发现,给水处理工艺中会出现清水池出水铊升高的现象,经分析发现,原因是砂滤料表面的锰氧化物富集重金属铊,滤池反冲洗过程导致滤料表面锰氧化物脱落,进入清水池。当水源水质发生变化时,水体中芳香性蛋白质类物质和溶解性微生物代谢产物类物质等荧光溶解性有机物浓度升高,这些有机物与清水池底泥中的重金属铊发生络合反应,从而导致清水池出水铊浓度升高。高锰酸钾、单过硫酸氢钾、二氧化氯以及次氯酸钠预氧化技术不能达到控制铊污染的效果。通过修复试验发现,采用酒石酸、丙二酸、柠檬酸和草酸等高浓度多元有机酸浸泡修复砂滤料后对重金属锰和铊去除效果明显;采用高浓度盐酸浸泡修复砂滤料,对重金属铊的去除效果显著;采用低浓度草酸加高浓度氯离子溶液浸泡修复砂滤料,可以显著提高对重金属铊的去除效果。

**关键词:** 锰砂; 铊; 原位修复; 三维荧光光谱

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2020)21-0035-07

## Cause of Standard-exceeding of Thallium in Water Supply Treatment Process and Its Control Method

ZHANG Xiao-na, HE Jia-li, MO Wan-qiu, CHAO Meng

(Dongguan Water Group Water Supply Co. Ltd., Dongguan 523112, China)

**Abstract:** In a water supply treatment process of a pilot test with a design capacity of  $120 \text{ m}^3/\text{d}$ , it was found that thallium concentration in the product water of clear water tank increased. The reason was that manganese oxides on the surface of sand filter material were enriched with thallium, and the manganese oxide fell off and entered the clear water tank during the backwash process. When the water quality changed, the concentration of fluorescent dissolved organic matters (such as aromatic proteinaceous substances and soluble microbial metabolites) increased. The organic compounds could complex with thallium in the sediment of the clear water tank, resulting in an increase in the concentration of thallium. Preoxidation technologies of potassium permanganate, monopotassium persulfate, chlorine dioxide and sodium hypochlorite had no effect on controlling thallium pollution. The repair experiment indicated that high concentration multi-organic acids (such as tartaric acid, malonic acid, citric acid and oxalic acid) had obvious effects on the removal of manganese and thallium on the surface of the sand filter. High concentration hydrochloric acid had a remarkable effect on the removal of heavy metal thallium on the surface of the sand filter. Soaking treatment with low concentration oxalic acid and high concentration chloride ion solution could significantly improve the removal efficiency of heavy metal thallium.

**Key words:** manganese sand; thallium; in-situ repair; three-dimensional fluorescence spectroscopy

随着经济的快速发展,矿产资源开发力度不断增强,在开采过程中,一定程度上会使铊(Tl)、镉(Cd)、铅(Pb)、铜(Cu)、锌(Zn)等重金属释放到环境中。目前,我国大部分地区地表水都存在重金属超标的水源水质问题。我国铊资源丰富,铊储量在全世界排名居首,铊污染问题更是严峻。黔西南地区曾出现两次大规模铊污染事件,导致数百人铊中毒<sup>[1]</sup>;云南南华曾出现严重的铊污染现象<sup>[2]</sup>;广州市北江饮用水水质监测结果表明,水源水铊年超标率已接近80%,铊污染现象普遍存在<sup>[3]</sup>。笔者通过中试研究发现,当水源水质发生变化时,会出现清水池出水铊含量升高的现象,随后开展了系统深入的研究,找出原因并尝试通过预处理技术和滤料原位修复技术控制铊超标。

## 1 研究背景与方法

### 1.1 研究背景

某中试基地位于南方某水厂内,于2009年建成,运行至今。共有四组流程,每组设计规模为5 m<sup>3</sup>/h(120 m<sup>3</sup>/d),其中A组流程采用混凝/沉淀/砂滤/消毒常规处理工艺(见图1)。

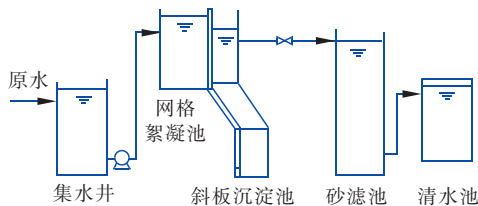


图1 中试工艺流程

Fig.1 Flow chart of the pilot test

原水取自D江水,属于微污染水源水。由于试验研究需要,取D江原水与当地运河水按照1:1体积比进行配水,通过配水试验研究发现,该流程清水池出水中重金属铊含量超标,数据如表1所示。

表1 不同水源水质条件下各工艺段出水铊含量

Tab.1 Effluent thallium content in each process section under different water quality conditions  $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

项目	原水	沉淀后水	砂后水	清水池出水
运河配水	0.040 ~ 0.050	0.040 ~ 0.050	0.040 ~ 0.050	0.100 ~ 0.142
D江原水	0.040 ~ 0.050	0.040 ~ 0.050	0.040 ~ 0.050	0.030 ~ 0.040

由表1可以看出,对于D江原水,虽然常规处理工艺对重金属铊的去除效果不明显,但D江原水铊含量较低,不存在铊超标风险;对于运河配水,原水经过常规工艺,重金属铊含量也没有明显的变化,而进入清水池后,铊含量显著升高,甚至超过了《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)中0.100  $\mu\text{g}/\text{L}$ 的限值。对清水池进行了排查分析,发现清水池长期未清洗,底部出现了大量积泥,可能积泥里面含有较高浓度的重金属铊,在水源水质发生变化的情况下,底泥中的重金属铊被释放出来,导致清水池出水铊含量升高。为验证这一猜想,对清水池底泥进行了清洗,清洗后清水池出水不存在重金属铊升高的现象。为查明根本原因,展开了一系列试验,寻求有效控制清水池出水铊超标的方法。

### 1.2 试验方法

COD<sub>Mn</sub>: 酸性高锰酸钾滴定法; TOC: 岛津TOC-V CPH总有机碳分析仪; UV<sub>254</sub>: 水样经0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤后,采用紫外可见分光光度计测定; 氨氮: 纳氏试剂比色法; 重金属指标: 采用Thermo Scientific X series II ICP-MS进行测定。

三维荧光光谱: 使用日立F-7000荧光光度计测量。激发光源为氙灯, 波长范围如下: 激发波长为200~400 nm, 步长5 nm; 发射波长为280~550 nm, 步长2 nm。狭缝宽度为10 nm, 光电倍增管电压为500 V, 扫描速度为30 000 nm/min, 在1 cm石英荧光比色皿中测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 清水池底泥重金属成分分析

清水池底泥的形成主要有两方面因素: 一方面, 混凝沉淀出水进入滤池后, 水中较大的颗粒物被滤池截留去除, 较小的颗粒物可以穿透滤池进入清水池, 形成积泥; 另一方面, 为了维持滤池的运行效果, 需要定期对滤池进行反冲洗, 在反冲洗的过程中, 滤料之间相互碰撞摩擦, 导致滤料表面的黑化物质变成细小的颗粒脱落下来, 这些小颗粒可以穿透滤层进入清水池。在清水池水流流速较小、停留时间较长的情况下, 这些小颗粒逐渐沉降到池底, 形成积泥。据相关文献报道<sup>[4]</sup>, 砂滤池中的石英砂滤料运行到一定年限后, 滤料表面会逐渐黑化, 附着在滤料

表面的黑色物质主要成分为锰、铁、铝、硅等元素,其中,锰元素主要以锰氧化物形式附着在滤料表面<sup>[5]</sup>。为探究清水池底泥的主要来源以及底泥各金属成分分布情况,取清水池底泥和砂滤料,测定其重金属含量分布情况,结果见图2。

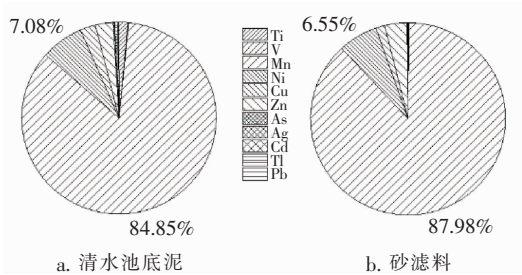


图2 清水池底泥与滤砂表面重金属成分分布

Fig. 2 Distribution of heavy metal components in the sediment of the clear water tank and on the surface of sand filter

由图2可以看出,清水池底泥和砂滤料表面的重金属分布情况相似,说明清水池底泥主要来自砂滤料表面的黑化物质脱落。两者中的锰含量均占比最大,分别达到了84.85%和87.98%,说明底泥和砂滤料表面的黑化物质主要成分为锰氧化物。据相关文献报道<sup>[6]</sup>,锰氧化物表面含有丰富的羟基,负电荷官能团量大,对重金属铊吸附性能较好。中试石英砂滤料运行至今,滤料表面黑化现象严重,滤料表面附着的锰氧化物对重金属铊有长期吸附的过程,通过对清水池底泥重金属铊进行检测,发现底泥中重金属铊含量达到90.01  $\mu\text{g/g}$ 。因此,清水池出水铊含量升高很可能是因为水源水质发生变化导致清水池底泥中重金属铊析出。

## 2.2 配水水质分析

为考察配水的水质情况,取运河配水,对其 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{TOC}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 有机物指标以及氨氮指标进行检测,并与D江原水进行对比,结果如表2所示。

表2 运河配水和D江原水水质情况对比

Tab. 2 Comparison of water quality between canal prepared water and D river raw water

项目	$\text{COD}_{\text{Mn}}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{TOC}/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$	氨氮/ $(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
运河配水	2.96 ~ 3.63	3.522 ~ 5.118	0.034 ~ 0.048	1.00 ~ 2.50
D江原水	1.06 ~ 2.04	1.126 ~ 3.406	0.014 ~ 0.024	0.02 ~ 0.50

由表2可以看出,与D江原水相比,运河配水的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{TOC}$ 、 $\text{UV}_{254}$ 和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度明显升高。

运用三维荧光光谱技术对运河配水和D江原水进行溶解性有机物(DOM)的荧光特性分析,荧光图谱见图3。三维荧光光谱根据模式化合物的荧光特性分为5个区域<sup>[7]</sup>,区域I( $\lambda_{\text{Em}} < 330 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Ex}} < 250 \text{ nm}$ )和区域II( $330 \text{ nm} < \lambda_{\text{Em}} < 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Ex}} < 250 \text{ nm}$ )表征芳香性蛋白质类物质;区域III( $\lambda_{\text{Em}} > 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Ex}} < 250 \text{ nm}$ )表征富里酸类物质;区域IV( $\lambda_{\text{Em}} < 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Ex}} > 250 \text{ nm}$ )表征溶解性微生物代谢产物类物质;区域V( $\lambda_{\text{Em}} > 380 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Ex}} > 250 \text{ nm}$ )表征腐殖酸类物质。由图3可知,运河配水在区域II、III、IV有明显的特征峰,D江原水在区域II、IV有明显的特征峰,说明DOM主要由芳香性蛋白质类物质和溶解性微生物代谢产物类物质组成。

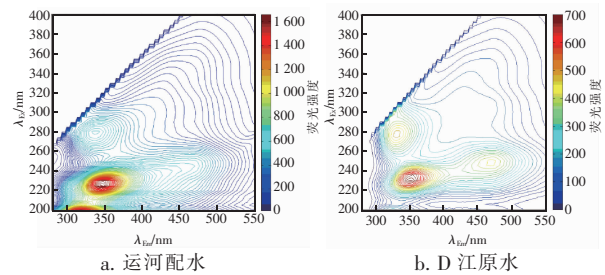


图3 运河配水和D江原水溶解性有机物荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of dissolved organic matter in canal prepared water and D river raw water

对各工艺段出水溶解性有机物荧光光谱各区域的荧光强度进行积分,得到各区的区域标准体积,如图4所示。

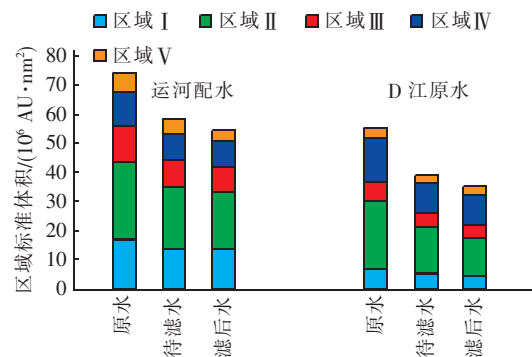


图4 各工艺段出水DOM荧光强度分布

Fig. 4 Effluent DOM fluorescence intensity distribution in each process section

由图4可以看出,运河配水中荧光溶解性有机物相对D江原水增加了33.89%,其中芳香性蛋白质类物质增加了48.69%。常规工艺对荧光溶解性有机物去除效果不明显,使得滤后水中芳香性蛋白



质类物质以及溶解性微生物代谢产物类物质浓度依然较高。由于水中这些溶解性有机物具有特殊的官能团,如羟基、羰基和羧基等,易与重金属铊发生络合反应,因此这些有机物一旦与清水池底泥中重金属铊发生络合反应,就会生成络合物进入水中,导致出水中铊含量升高。

### 2.3 控制清水池底泥铊析出方法

清水池底泥源自砂滤料表面的黑化物质脱落,这些黑化物质含有较高浓度的重金属铊。在水源水质发生变化的情况下,水体中带入的芳香性蛋白类物质和微生物代谢产物类物质含有羟基、羧基和羰基等官能团,易与底泥中的重金属铊发生络合反应,使重金属铊从底泥中析出,释放到水中,提高了清水池出水中的铊含量。因此,要控制清水池出水铊浓度升高可以从两个途径解决:一是对水源水进行预处理,将水体中带入的芳香性蛋白类物质和微生物代谢产物类物质去除,避免其与清水池底泥中的重金属铊发生络合反应;二是将清水池底泥清洗干净,同时,对砂滤料进行原位修复,去除滤料表面的黑化物质,从根源上防止清水池底泥形成。因此,通过一系列小试,寻求有效控制清水池底泥铊析出的方法。

#### 2.3.1 预氧化技术控制清水池底泥铊析出

取运河配水采用ZR4-6型六联搅拌机模拟水厂进行混凝沉淀小试,分别投加高锰酸钾、单过硫酸氢钾、二氧化氯与次氯酸钠对运河配水进行预氧化试验,氧化剂投加量均为1.0 mg/L,接触时间为15 min,再投加2.0 mg/L的聚合氯化铝(以有效铝计)进行混凝试验,取沉淀后水100 mL倒进锥形瓶中,加入1 mL清水池底泥,充分摇匀后,静置浸泡2 h,取浸泡液过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜,测定浸泡液中重金属铊的含量,以D江原水沉淀后水为参比,对比分析预氧化技术控制清水池底泥铊析出的效果,结果如图5所示。

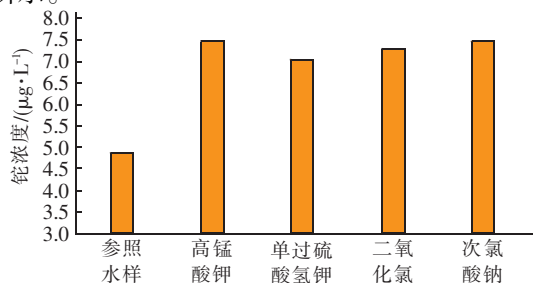


图5 预氧化技术控制铊污染

Fig. 5 Control of thallium pollution by preoxidation technology

由图5可以看出,水厂常用的预氧化技术均不能达到控制清水池底泥铊析出的效果。说明水厂常用的预氧化技术对水体中带入的芳香性蛋白类物质和微生物代谢产物类物质的去除效果不明显,这类物质依然能够进入清水池与底泥中的重金属铊发生络合反应,导致清水池出水重金属铊浓度升高。

#### 2.3.2 浸泡修复砂滤料

##### ① 有机酸浸泡修复砂滤料

低分子质量有机酸含有一个或多个羧基官能团,对重金属有较强的亲和能力,可以络合和螯合重金属阳离子形成重金属有机结合体。大量研究者<sup>[8-11]</sup>利用有机酸与土壤中的重金属发生反应,形成溶解性的重金属离子或者金属-试剂络合物,使得重金属从固相转移到液相,达到对土壤中重金属的修复效果。选取了酒石酸、醋酸、丙二酸、柠檬酸和草酸这几种有机酸对砂滤料进行浸泡小试。

称取10 g已干燥处理砂滤料置于锥形瓶中,加入20 mL质量分数为5%的有机酸浸泡液,充分摇匀后,静置4 h,浸泡结束后,取适量浸泡液,过0.45  $\mu\text{m}$ 滤膜过滤,测定浸泡液中重金属锰和铊的含量,计算浸泡处理对重金属锰和铊的去除率,结果如图6所示。

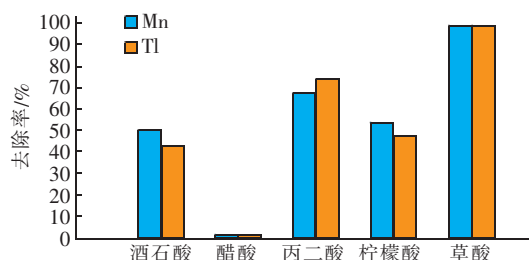


图6 有机酸对重金属锰和铊的去除效果

Fig. 6 Removal effect of heavy metals manganese and thallium by organic acids

由图6可以看出,酒石酸、丙二酸、柠檬酸和草酸对滤料表面的重金属锰和铊去除效果明显,其中,草酸对滤料表面的重金属锰和铊去除效果最好,浸泡4 h,对滤料表面的重金属锰和铊去除率达到100%;醋酸对滤料表面的重金属锰和铊去除效果不明显,浸泡4 h,对滤料表面的重金属锰和铊去除率仅分别为2.34%和1.96%。究其原因,可能是由于酒石酸、丙二酸、柠檬酸和草酸均属于多元有机酸,含有较丰富的羧基官能团,相比醋酸这种一元酸,更易于与砂滤料表面的重金属锰和铊发生络合

反应,达到去除砂滤料表面重金属的效果。

## ② 无机酸浸泡修复砂滤料

据相关文献报道<sup>[4]</sup>,用无机酸浸泡锰砂,可以去除锰砂表面的黑化物质。称取 10 g 已干燥处理的砂滤料置于锥形瓶中,分别加入 20 mL 氢离子浓度均为 1.0 mol/L 的硫酸、硝酸以及盐酸三种常用的无机酸浸泡液,充分摇匀后,静置 4 h,对比研究其对砂滤料表面重金属锰和铊的去除效果,结果如图 7 所示。

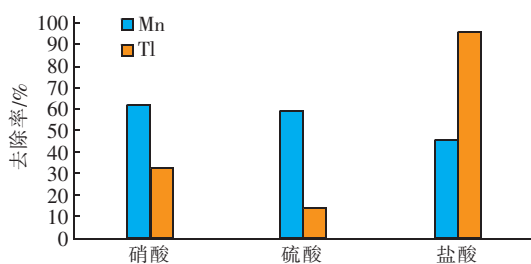


图 7 无机酸对重金属锰和铊的去除效果

Fig. 7 Removal effect of heavy metals manganese and thallium by inorganic acids

由图 7 可以看出,硫酸、硝酸以及盐酸三种酸对重金属锰的去除效果较差,均不高于 62%,无机酸的酸性比有机酸强,但对锰的去除效果却差于有机酸,说明对于重金属锰,浸泡液酸性的强弱不是决定锰析出的关键因素,锰的析出主要依靠有机酸的络合作用去除。

在相同氢离子浓度条件下,盐酸对重金属铊的去除效果显著,去除率达到 100%。可能是因为重金属铊在砂滤料表面主要以  $Tl_2O_3$  和  $Tl(OH)_3$  的形式存在,难溶于水,1.0 mol/L 盐酸中含有高浓度的  $Cl^-$ ,在强酸性条件下,滤料表面的锰氧化物发生酸化反应,使高浓度的  $Cl^-$  与固态的  $Tl^{3+}$  络合反应更完全,形成了  $(TiCl_4)^-$  络合物,使  $Tl^{3+}$  从固态中解析到水相中<sup>[2,12]</sup>,从而增强了对重金属铊的去除效果。

## 2.3.3 原位浸泡清洗滤料

高浓度的  $Cl^-$  易于与固态的  $Tl^{3+}$  形成  $(TiCl_4)^-$  络合物,使  $Tl^{3+}$  从固态中解析到水相中。为此,尝试延长浸泡时间,利用低浓度酸溶液加入高浓度  $Cl^-$  溶液浸泡处理去除滤料表面的重金属铊,寻求适合水厂生产运用的滤料原位修复方法。

### ① 低浓度盐酸浸泡处理

称取 10 g 已干燥处理砂滤料置于锥形瓶中,取 20 mL 不同浓度的盐酸溶液(盐酸溶液 pH 值对应

为 0、1、2、3、4、5)分别投加与不投加 NaCl 进行浸泡处理(NaCl 浓度为 10%),并以 10% NaCl 浸泡处理做空白对比,充分摇匀后,静置 24 h,对比研究其对砂滤料表面重金属锰和铊的去除效果,结果如图 8 所示。

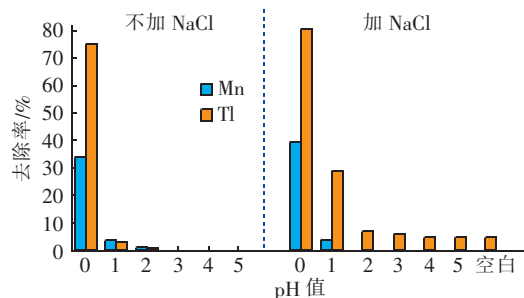


图 8 盐酸加 NaCl 对重金属锰和铊的去除效果

Fig. 8 Removal effect of heavy metals manganese and thallium by hydrochloric acid and NaCl solution

由图 8 可见,在不投加 NaCl 的条件下,降低浸泡液中盐酸的浓度,重金属锰和铊的去除率明显降低。当盐酸溶液 pH 值=3 时,对锰和铊几乎没有去除效果。原因可能是,盐酸浓度降低,锰氧化物在弱酸条件下不能被酸化,导致对锰和铊的去除率降低。在低浓度盐酸溶液中加入高浓度  $Cl^-$ ,对锰的去除效果影响不大,而对铊的去除效果明显上升,但与空白试验的去除效果相当,原因可能是在弱酸性条件下,锰氧化物不能够被酸化,高浓度  $Cl^-$  只能与滤料最表层的固态  $Tl^{3+}$  形成  $(TiCl_4)^-$  络合物,使  $Tl^{3+}$  从固态中解析到水相中。而滤料表面深层的固态  $Tl^{3+}$  被外层密实的锰氧化物覆盖,锰氧化物对固态  $Tl^{3+}$  具有保护作用,使得  $Cl^-$  不能进一步与滤料中的固态  $Tl^{3+}$  发生络合作用,从而导致对铊的去除效果与单独使用高浓度  $Cl^-$  溶液浸泡的去除效果相当。

### ② 低浓度草酸浸泡处理

称取 10 g 已干燥处理的砂滤料置于锥形瓶中,取不同体积 1% 草酸溶液分别投加与不投加 NaCl 进行浸泡处理(NaCl 浓度为 10%),充分摇匀后,静置 24 h,对比研究其对砂滤料表面重金属锰和铊的去除效果,结果如图 9 所示。可以看出,随着浸泡液体积增大,对重金属锰和铊的去除效果明显提高,原因是在同一浓度条件下,草酸溶液体积增大,浸泡液中与砂滤料表面锰氧化物发生络合反应的物质增加,导致对锰和铊的去除效果提高。同时可以看出,在草酸溶液中投加 NaCl 对重金属锰的去除效果影

响不大,但可以显著提高对重金属铊的去除效果。原因可能是在低浓度草酸溶液中加入高浓度氯离子,虽然对锰的去除率没有明显变化,但滤料表面的锰氧化物部分变成细小颗粒脱落或者滤料表面致密层变得疏松,使得更多的固态  $Tl^{3+}$  被暴露出来,  $Cl^{-}$  与这些固态  $Tl^{3+}$  发生络合反应,形成  $(TlCl_4)^{-}$  络合物,解析到水相中,从而增强了对铊的去除效果。因此,在水厂实际运行中,如果滤料表面的锰氧化物含量较高,可以利用低浓度草酸加高浓度  $Cl^{-}$  溶液多次浸泡处理的方式去除滤料表面的重金属铊。

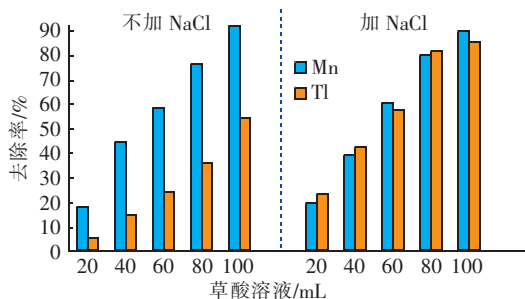


图9 草酸加 NaCl 对重金属锰和铊的去除效果

Fig.9 Removal effect of heavy metals manganese and thallium by oxalic acid and NaCl solution

### 3 结论

① 清水池底泥中重金属成分主要是锰氧化物,这些锰氧化物主要来自滤池滤料表面的黑化物质。

② 运河配水中荧光溶解性有机物主要由芳香性蛋白质类物质和溶解性微生物代谢产物类物质组成。相比 D 江原水,运河配水中芳香性蛋白质类物质增加了 48.69%。常规工艺对荧光溶解性有机物去除效果较弱,这些物质具有特殊的官能团,如羟基、羰基和羧基等,易与清水池底泥中的重金属发生络合反应,导致清水池出水铊含量升高。

③ 对运河配水进行预氧化处理,不能将水中的芳香性蛋白质类物质和微生物代谢产物类物质去除,因此,控制清水池底泥铊析出的效果不明显。

④ 通过锰砂修复试验发现,酒石酸、丙二酸、柠檬酸和草酸等多元有机酸对滤料表面的重金属锰和铊去除效果明显,而一元酸醋酸去除效果差。在相同氢离子浓度条件下,硫酸、硝酸和盐酸对重金属锰的去除效果不佳,而盐酸对重金属铊的去除效果显著,浸泡 4 h,可以使砂滤料表面的重金属铊 100% 去除。

⑤ 使用低浓度盐酸溶液不能有效去除滤料表面的重金属铊,在低浓度草酸溶液中加入高浓度氯离子可以显著提高对重金属铊的去除效果。

⑥ 在水厂实际运行中,如出现清水池底泥重金属铊析出的问题,通过高浓度草酸和盐酸浸泡处理可以有效去除滤料表面的锰和铊,但考虑到滤池以及相关配件的耐腐蚀性,需要将滤料挖出进行异位修复。清洗清水池积泥可以控制清水池铊超标问题,但是清水池结构复杂,需要停产处理,也很难彻底清洗干净。对于锰和铊含量较低的滤料,通过低浓度草酸加入高浓度氯离子对滤料进行浸泡处理可以有效去除滤料表面的重金属铊;对于锰和铊含量较高的滤料,多次浸泡处理也能达到较好的去除效果,这是一种从源头上有效控制给水处理中铊超标的方法。

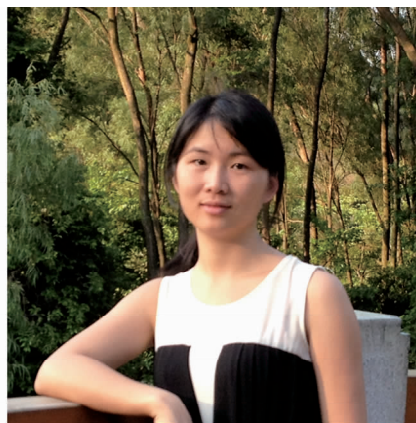
致谢:诚挚感谢清华大学张晓健老师提供了宝贵的意见和建议,这些建议对改进本文提供了很大的帮助。

### 参考文献:

- [1] 聂爱国,龙江平. 贵州西南地区慢性铊中毒途径研究[J]. 环境科学与技术,1997(1):12-14,45.  
Nie Aiguo, Long Jiangping. A research on pathway of chronic thallium poisoning in southwestern of Guizhou Province, China [J]. Environmental Science & Technology, 1997(1):12-14,45 (in Chinese).
- [2] 张兴茂. 云南南华砷铊矿床的矿床和环境地球化学[J]. 矿物岩石地球化学通报,1998,17(1):44-45.  
Zhang Xingmao. Nanhua arsenic-thallium deposit and its environmental geochemistry in Yunnan [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 1998, 17(1): 44-45 (in Chinese).
- [3] 李祥平,齐剑英,陈永亨. 广州市主要饮用水源中重金属健康风险的初步评价[J]. 环境科学学报,2011,31(3):547-553.  
Li Xiangping, Qi Jianying, Chen Yongheng. Preliminary health risk assessment of heavy metals in the main drinking water sources of Guangzhou [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2011, 31(3):547-553 (in Chinese).
- [4] 汤光明,郭雪松,施周,等. 滤料表面黑化物质的组成及其洗除技术研究[J]. 净水技术,2002,21(1):35-37,47.  
Tang Guangming, Guo Xuesong, Shi Zhou, et al. Study on the chemical composition and clean methods of



- surface adhesive materials of blackened sand filter[J]. Water Purification Technology, 2002, 21(1): 35-37, 47 (in Chinese).
- [5] 刘德明,徐爱军,李维,等. 鞍山市大赵台地下水除锰机理试验[J]. 中国给水排水, 1990, 6(4): 42-49.  
Liu Deming, Xu Aijun, Li Wei, *et al.* Mechanism of manganese removal mechanism in Dazhaotai, Anshan City[J]. China Water & Wastewater, 1990, 6(4): 42-49 (in Chinese).
- [6] 皇甫小留. 纳米  $\text{MnO}_2$  凝聚动力学及其在强化常规工艺去除痕量铊的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.  
Huangfu Xiaoliu. Aggregation Kinetics of Nano  $\text{MnO}_2$  and Its Application in Enhanced Conventional Treatment Process for Trace Thallium Removal [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015 (in Chinese).
- [7] Chen C, Zhang X, Zhu L, *et al.* Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in north China: Seasonal changes and fraction analysis[J]. Sci Total Environ, 2008, 397(1/3): 140-147.
- [8] 黄亮,周启星,张倩茹. 柠檬酸、草酸和乙酸对污泥中镉、铅、铜和锌的去除效果[J]. 应用生态学报, 2008, 19(3): 641-646.  
Huang Liang, Zhou Qixing, Zhang Qianru. Removal effects of citric acid, oxalic acid and acetic acid on Cd, Pb, Cu and Zn in sewage sludge[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2008, 19(3): 641-646 (in Chinese).
- [9] 张华,朱志良,张丽华,等. 天冬氨酸和柠檬酸对污泥中重金属萃取的比较研究[J]. 环境科学, 2008, 29(3): 733-737.  
Zhang Hua, Zhu Zhiliang, Zhang Lihua, *et al.* Extraction of heavy metals from sewage sludge using aspartic acid and citric acid[J]. Environmental Science, 2008, 29(3): 733-737 (in Chinese).
- [10] 黄翠红,孙道华,李清彪,等. 利用柠檬酸去除污泥中镉、铅的研究[J]. 环境污染与防治, 2005, 27(1): 73-75.  
Huang Cuihong, Sun Daohua, Li Qingbiao, *et al.* Removal of heavy metal Cd, Pb from sludge by extraction with citric acid[J]. Environmental Pollution & Control, 2005, 27(1): 73-75 (in Chinese).
- [11] 张宏波,王刚,马恩. 天然有机酸对污染土壤中 Cd 和 Cu 萃取效果的对比研究[J]. 环境保护与循环经济, 2008, 28(9): 29-31, 35.  
Zhang Hongbo, Wang Gang, Ma En. Comparative study on extraction of Cd and Cu from polluted soil by natural organic acids[J]. Environmental Protection and Circular Economy, 2008, 28(9): 29-31, 35 (in Chinese).
- [12] Woods M J M, Gallagher P K, Hugus Z Z, *et al.* Thermodynamics of association of thallium(III) ion and chloride ion in aqueous solution[J]. Inorg Chem, 1964, 3(9): 1313-1317.



作者简介: 张晓娜(1988-), 女, 广东东莞人, 硕士, 环境保护工程师, 主要研究方向为给水处理技术。

E-mail: 741246917@qq.com

收稿日期: 2020-04-22

坚持节水优先, 强化水资源管理