

doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.01.007

# 高级氧化联合混凝法去除锂焙砂浸出液中铊的工艺研究

黎洪<sup>1</sup>, 陆亚男<sup>2</sup>, 陈慧<sup>3</sup>, 袁章福<sup>1</sup>, 王勇<sup>2</sup>

(1. 北京科技大学 钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083;

2. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190;

3. 河北化工医药职业技术学院, 石家庄 050026)

**摘要:** 锂云母焙砂浸出液中常含有高毒性的铊元素, 实现铊的高效脱除对于锂云母提锂过程意义重大。本研究采用硫酸亚铁活化过硫酸钠形成高级氧化, 并与 $\text{Fe}^{3+}$ 混凝沉淀相结合脱除锂云母焙砂浸出液中的铊, 系统研究了溶液pH、药剂投加量、共存离子等对铊去除的影响, 并在实际锂焙砂浸出液进行了验证。 $E_h$ -pH图表明, 较高的pH和 $E_h$ 条件下, Tl以固体 $\text{Tl}_2\text{O}_3$ 的形式存在。试验结果表明, Tl去除率在初始pH=3~11范围内变化不大, 随混凝pH的升高而逐渐升高, 随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加而增加, 共存离子 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 对除铊效果有显著抑制作用; 自由基淬灭试验显示溶液氧化性的提高主要通过 $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸盐产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 来实现。在优化条件下, 模拟溶液中铊的去除率可以达到95.5%, 实际锂焙砂浸出液中铊去除率达到80%, 锂损失率 $<0.5\%$ 。

**关键词:** 锂焙砂浸出液; 铊; 高级氧化法; 混凝

中图分类号: TF826+.3; X703

文献标志码: A

文章编号: 1007-7545(2026)01-0062-08

**引用格式:** 黎洪, 陆亚男, 陈慧, 等. 高级氧化联合混凝法去除锂焙砂浸出液中铊的工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2026(1): 62-69. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.01.007.

LI Hong, LU Yanan, CHEN Hui, et al. Process Research on the Removal of Thallium from Lithium Calcine Leachate by Advanced Oxidation Method Combined with Coagulation[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2026(1): 62-69. DOI: 10.20237/j.issn.1007-7545.2026.01.007.

锂及其化合物凭借独特优势, 成为21世纪能源与轻质合金领域的理想原材料, 在宇航、冶金、石油化工、电子、医疗等诸多领域均有广泛应用<sup>[1-3]</sup>。碳酸锂作为锂的主要无机化合物之一, 是制备各类锂化合物的关键原料。碳酸锂的主流制备工艺以锂矿“焙烧—浸出法”为主。由于铊兼具亲石性与亲硫性的地球化学特征, 其常与锂矿资源共生, 导致锂矿焙烧浸出过程中产生的浸出液普遍含有铊<sup>[4]</sup>。铊作为典型高毒性重金属, 不仅会对生态环境和人类安全构成严重威胁, 也会降低后续锂产品的纯度与品质<sup>[5]</sup>, 因此, 实现锂焙砂浸出液中铊的高效脱除已成为碳酸锂制备工艺中的关键问题。

锂焙砂浸出液脱铊可采用吸附法<sup>[6-7]</sup>、沉淀法<sup>[8]</sup>、离子交换法<sup>[9]</sup>、萃取法<sup>[10-11]</sup>等。沉淀法凭借流程简易、除铊高效等优势, 已成为工业脱铊的主流技术<sup>[12]</sup>。铊有 $\text{Tl}^+$ 和 $\text{Tl}^{3+}$ 两种价态,  $\text{Tl}^{3+}$ 不稳定, 容易被还原为 $\text{Tl}^+$ , 因此在自然水体环境中,  $\text{Tl}^+$ 占据绝大多数<sup>[13]</sup>。目前, 关于沉淀法去除溶液中铊的研究主要集中在铅锌行业中, 包括硫化沉淀法、螯合沉淀法、氧化沉淀法等。硫化沉淀法容易生成毒性气体 $\text{H}_2\text{S}$ , 且形成的 $\text{Tl}_2\text{S}$ 沉淀颗粒细小, 固液分离困难<sup>[14-15]</sup>; 螯合沉淀法药剂成本高, 有机药剂容易残留在溶液中<sup>[16]</sup>; 氧化沉淀法通过将 $\text{Tl}^+$ 氧化为 $\text{Tl}^{3+}$ , 调pH后 $\text{Tl}^{3+}$ 以 $\text{Tl}(\text{OH})_3$ 沉淀形式析出, 实现铊的脱除。具有污染小、去取效

收稿日期: 2025-10-27

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项资助项目(XDC0230400)

作者简介: 黎洪(2002—), 男, 硕士研究生; 通信作者: 陈慧(1981—), 女, 副教授

果稳定的优点。

锂焙砂浸出液中铊的含量为1~10 mg/L,工业废水排放标准中铊应低于5  $\mu\text{g/L}$ 。同时,与铅锌行业含铊废水相比,锂焙砂浸出液具有钠钾离子含量高、硫酸根含量高等特征,并且除铊过程需要避免锂损失。目前针对该体系的氧化沉淀除铊工作还较少。氧化沉淀除铊过程常用强氧化剂包含高锰酸钾、次氯酸钠、双氧水和过硫酸盐等<sup>[17-18]</sup>。其中,过硫酸盐活化是一种高级氧化工艺,广泛应用于有机物的降解<sup>[19]</sup>, $\text{Fe}^{2+}$ 等过渡金属可活化过硫酸盐,生成高氧化活性的 $\cdot\text{OH}$ 与 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ ,将 $\text{TI}^+$ 氧化为 $\text{TI}^{3+}$ ,同时生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 具备混凝的效果<sup>[20-21]</sup>。

本文系统研究了初始pH、混凝pH、过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )和七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )投加量、浸出液中主要离子浓度对铊去除效果的影响,进一步考察了该除铊方法在实际锂焙砂浸出液中的应用效果,为锂焙砂浸出液中铊的沉淀法脱除提供了参考与数据支撑。

## 1 试验部分

### 1.1 材料与仪器

试验使用的化学试剂有七水合硫酸亚铁、过硫酸钠、氢氧化钠、氯化钾、氯化钠、氯化钙、氯化锂、硝酸锂、硫酸锂、甲醇、叔丁醇等,均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司;试验用水为去离子水。浓硝酸( $\text{HNO}_3$ , GR, 西陇科学股份有限公司,汕头)和氢氧化钠稀释后用于调节溶液pH。铊标准溶液购自国家有色金属及电子材料分析测试中心,浓度1 000  $\mu\text{g/mL}$ 。锂焙砂浸出液取自国内某锂盐生产企业,溶液组成( $\text{mg/L}$ ):  $\text{Li}^+$  4 600、 $\text{Na}^+$  28 550、 $\text{K}^+$  15 000、 $\text{Ca}^{2+}$  387.3、 $\text{TI}^+$  0.5~3.0、 $\text{Cl}^-$  400、 $\text{SO}_4^{2-}$  52 000、 $\text{F}^-$  27.51。

试验使用到的仪器包括原子吸收光谱仪(AAS, PinAAcle 900T, PerkinElmer公司,美国);电感耦合等离子体光谱仪(ICP-OES, Optima 5300DV, PerkinElmer公司,美国);电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, iCAP Qc, Thermo Scientific公司,美国);便携式pH计(雷磁PHB-4型,上海仪电科学仪器股份有限公司,上海);轨道振荡器(UXI HT-20型,上海沪析实业有限公司,上海)等。

### 1.2 试验步骤

#### 1.2.1 除铊试验

由锂焙砂浸出液组成可知,测得的锂焙砂浸出液

中 $\text{TI}$ 的浓度为0.5~3  $\text{mg/L}$ 。锂焙砂浸出液中铊浓度会随着不同批次原料及工艺变化而有一定的波动,为了适应铊浓度的异常波动,确保铊浓度过高时也能够对铊实现有效的去除,使用铊标液配置浓度为5  $\text{mg/L}$ 的含铊废水。取50 mL废水置于100 mL锥形瓶中,调节溶液初始pH,固定于轨道振荡器上,加入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,以250 r/min的速度振荡氧化10 min,调节混凝pH,100 r/min混凝沉淀30 min,混凝结束后静置30 min,使用一次性针头过滤器(滤膜为亲水性PTFE材质,孔径0.45  $\mu\text{m}$ ,)取溶液表面下方2 cm处的上清液10 mL并过滤,采用体积分数为1%的硝酸酸化后,通过ICP-OES测试溶液中铊浓度。研究初始pH、混凝pH、过硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )和七水合硫酸亚铁( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )投加量、浸出液中主要离子浓度、铊初始浓度对铊去除效果的影响。考察该方法在锂焙砂浸出液中的实际除铊效果及锂的损失。

#### 1.2.2 自由基淬灭试验

向50 mL反应液中投加甲醇( $\text{MeOH}$ )或叔丁醇(TBA)作为淬灭剂。淬灭剂的浓度分别为20、40、60、80、100  $\text{mmol/L}$ ,固定其他反应条件,测定反应后溶液中的残留铊浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TI-H}_2\text{O}$ 的 $E_h$ -pH图

氧化沉淀法需要控制铊离子在一定的pH和氧化还原电位( $E_h$ )条件下,形成固体的 $\text{TI}_2\text{O}_3$ ,然后结合混凝法实现去除。本研究采用Factsage软件绘制铊( $\text{TI}$ )的 $E_h$ -pH图(初始浓度5  $\text{mg/L}$ ),结果如图1所示。溶液中铊的存在形态受pH和 $E_h$ 影响明显,在较宽的pH和 $E_h$ 范围内内主要以一价铊离子( $\text{TI}^+$ )的形态存在,较高的pH和 $E_h$ 有利于固体 $\text{TI}_2\text{O}_3$ 的形成。

### 2.2 反应条件的影响

#### 2.2.1 pH

铊的赋存形式受到pH的影响,本部分研究了初始pH和混凝终点平衡pH对于铊去除的作用规律。在溶液中初始铊浓度 $c(\text{TI})=5 \text{ mg/L}$ , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量3  $\text{mmol/L}$ , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量3  $\text{mmol/L}$ 的条件下,初始pH对铊去除效果的影响如图2(a)所示。初始pH处于3~11时,铊的去除率稳定在90%以上,溶液平衡pH稳定在2.8~3.0,结果如图2(c)所示;当初始pH升高至12时,铊的去除率下降至78.5%,溶液平衡pH变为11.26,体系电位降低至50 mV。由图2(c)可知,当初始pH=4时,反应10 min后的电位

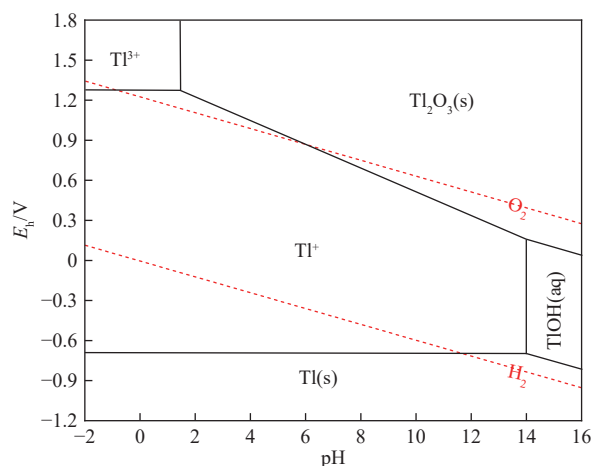
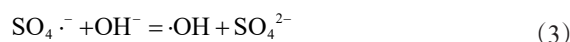
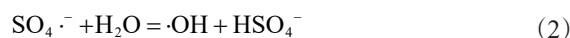
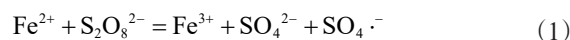


图1 Tl-H<sub>2</sub>O体系的E<sub>h</sub>-pH图(c(Tl)=5 mg/L)

Fig. 1 E<sub>h</sub>-pH plot of the Tl-H<sub>2</sub>O system (c(Tl)=5 mg/L)

达到最高 893 mV, 溶液整体电位越高, Tl<sup>+</sup>更易被氧化为 Tl<sup>3+</sup>, 对铊的去除更有利, 因此设定后续实验初始 pH=4。在该体系中, Fe<sup>2+</sup>催化 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>生成硫酸根自由基(SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>), 同时 Fe<sup>2+</sup>被氧化为 Fe<sup>3+</sup>, 反应如式(1)

所示; 生成的 SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>还可进一步与水及羟基(OH<sup>-</sup>)发生反应, 生成羟基自由基(·OH), 反应如式(2)和式(3)所示<sup>[22]</sup>。在高碱性条件下, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>易发生水解反应, 生成 Fe(OH)<sub>2</sub>/Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀, 导致部分 Fe<sup>2+</sup>失去催化活性, 进而降低 S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>的活化效率; 其次, 碱性环境下, SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>会与 OH<sup>-</sup>发生反应, 转化为氧化电位更低的·OH, 具体反应过程如式(3)所示, 这也会对铊的去除效果产生不利影响<sup>[23]</sup>。



混凝终点平衡 pH 对 Tl 去除效果的影响规律如图 2(b) 所示。随着混凝 pH 由 7 升至 11, 铊去除率逐渐增加, pH=11 时达峰值 95.5%; 继续提至 pH=12, 去除率小幅下降。这是由于高碱度下 Fe(OH)<sub>3</sub>胶体发生返溶现象, 导致混凝作用减弱, 部分已被吸附的铊离

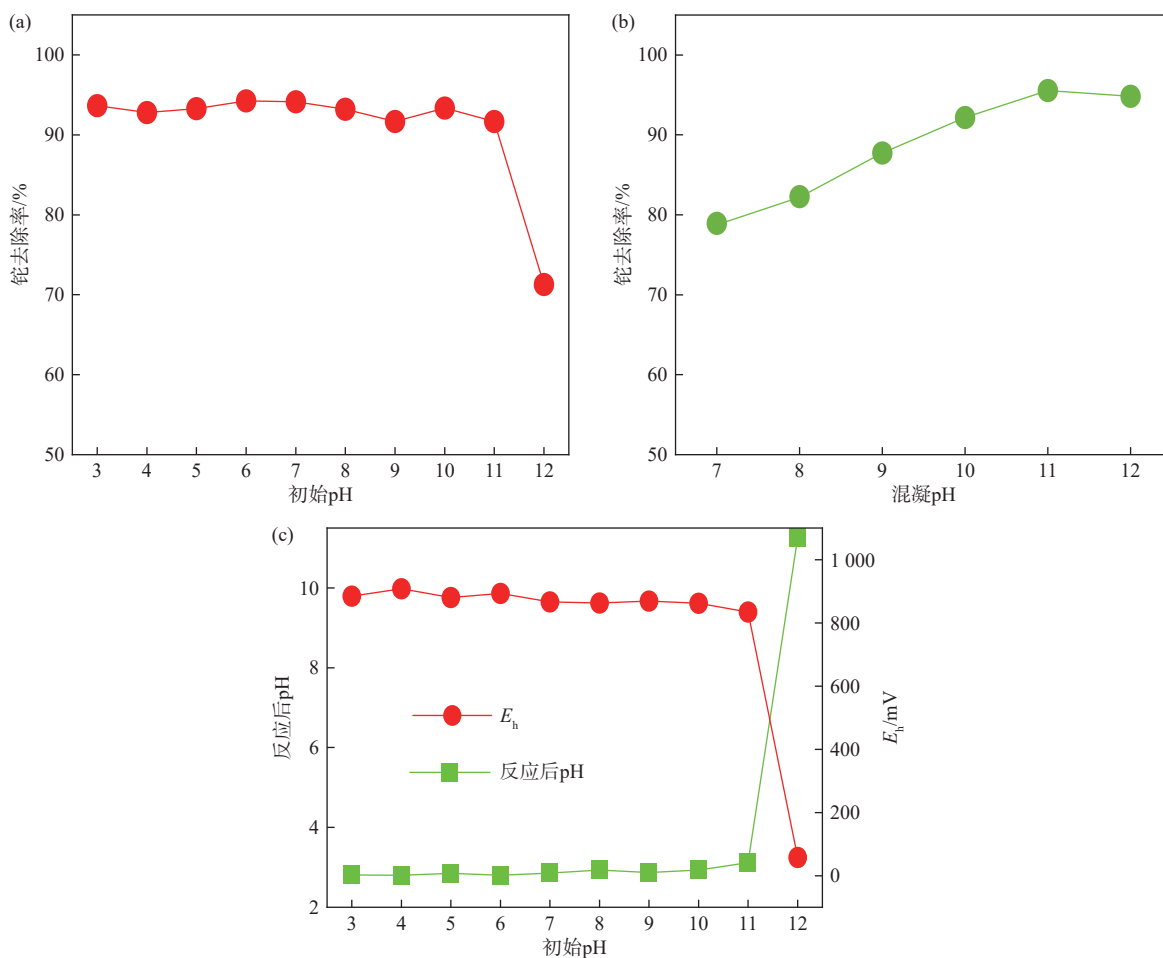


图2 (a) 初始 pH; (b) 混凝 pH 对铊去除率的影响; (c) 同初始 pH 下反应 10 min 后的 pH 和 E<sub>h</sub> 变化

Fig. 2 (a) Effect of initial pH on thallium removal rate; (b) Effect of coagulation pH on thallium removal rate; (c) Changes in pH and E<sub>h</sub> after 10 min of reaction at different initial pH

子重新释放至溶液中,最终造成铊去除率的降低<sup>[24]</sup>。

### 2.2.2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的加入可以调节溶液的氧化还原电位,从而影响铊的赋存形式。在 $c(\text{Tl})=5 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{FeSO}_4)=3 \text{ mmol/L}$ , 初始 $\text{pH}=4$ , 混凝 $\text{pH}=11$ 的条件下,研究了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量对铊去除效果的影响,结果如图3(a)所示。随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的增加,铊去除率逐渐增加,当 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=3 \text{ mmol/L}$ 时,铊的去除率达到最大;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度继续增加时,铊去除率略微下降,这是由于过量的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 会和 $\text{SO}_4 \cdot ^-$ 反应生成

氧化活性较低过硫酸根自由基( $\text{S}_2\text{O}_8 \cdot ^-$ ),氧化能力下降,最佳 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量为 $3 \text{ mmol/L}$ <sup>[25]</sup>。

在 $c(\text{Tl})=5 \text{ mg/L}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=3 \text{ mmol/L}$ , 初始 $\text{pH}=4$ , 混凝 $\text{pH}=11$ 的条件下,研究了 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量对铊去除效果的影响,结果如图3(b)所示。随着 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量的增加,铊去除率逐渐升高,当 $c(\text{FeSO}_4)=3 \text{ mmol/L}$ 时,铊去除率达到 $91.6\%$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 投加量继续增加,铊去除率变化不大,但过量的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 会使溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 残留过多且产生大量絮凝污泥,后续试验 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量为 $3 \text{ mmol/L}$ 。

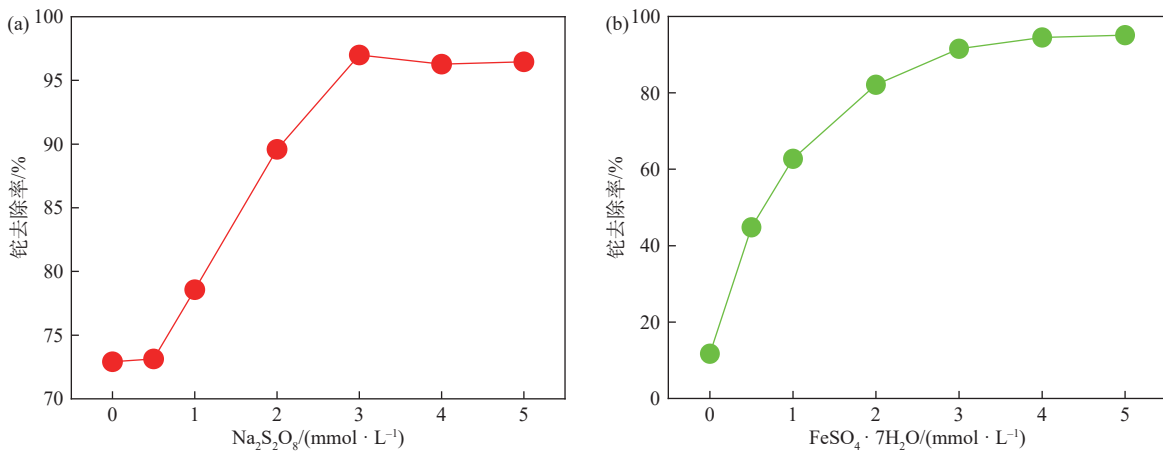


图3  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量(a)和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 用量(b)对铊去除率的影响

Fig. 3 Effects of  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dosage (a) and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dosage (b) on thallium removal rate

### 2.2.3 铊初始浓度

锂焙砂浸出液中的铊离子浓度随原料波动较大,理论上药剂的加入量与铊离子的初始浓度保持一致即可,但在过低的铊浓度条件下,药剂加入量过少会影响整体溶液的氧化和絮凝效果。本试验研究了相同

药剂加入比例( $c(\text{Tl}^+)_0:c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}):c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=10 \text{ mg/L}:3 \text{ mmol/L}:3 \text{ mmol/L}$ ),不同铊初始浓度( $c(\text{Tl}^+)_0=1, 3, 5, 7, 10 \text{ mg/L}$ )条件下铊的去除效果见图4(a)。当铊初始浓度为 $1 \text{ mg/L}$ 时,铊去除率仅为 $71\%$ ,这是由于在较低的铊浓度下,药剂投加量较少,

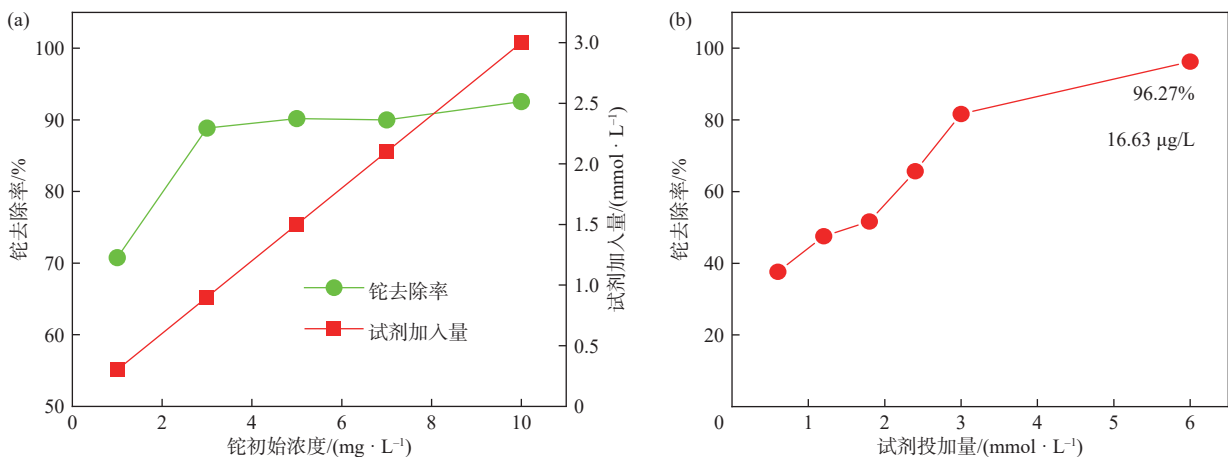


图4 (a) 铊初始浓度对铊去除率的影响; (b) 不同试剂投加量对锂焙砂浸出液中铊去除效果的影响

Fig. 4 (a) Effects of initial thallium concentration on thallium removal rate; (b) Effect of different reagent dosages on thallium removal from lithium roasted product leachate

导致 $\text{Fe}^{2+}$ 转化生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 浓度不足, 混凝吸附作用较弱, 最终造成除铊效率偏低。随着铊初始浓度的逐步升高, 铊去除率呈现出持续上升的趋势。这是由于铊浓度增加时, 试剂投加量相应提升, 反应体系中生成的 $\text{Fe}^{3+}$ 含量随之逐步增多, 混凝吸附效果不断增强。

对于配制的含铊废水, 提高药剂的投加量可以提高铊的去除率。锂焙砂浸出液成分复杂, 铊浓度更低, 提高药剂投加量是否可以提高铊的去除率还未可知。对于铊浓度为 $0.446 \text{ mg/L}$ 的锂焙砂浸出液, 通过改

变试剂的投加量,  $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}):c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=1$ , 投加量分别为 $0.6$ 、 $1.2$ 、 $1.8$ 、 $2.4$ 、 $3$ 、 $6 \text{ mmol/L}$ , 铊的去除率变化如图4(b)所示。随着试剂投加量的增加, 铊的去除率逐渐升高, 当投加量为 $6 \text{ mmol/L}$ 时, 铊的去除率达到 $96.27\%$ , 残余铊浓度为 $16.63 \text{ }\mu\text{g/L}$ 。

### 2.3 共存离子的影响

与铅锌行业含铊废水不同, 锂焙砂浸出液中主要有钾、钠等阳离子以及硫酸根等阴离子。试验系统研究了 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 金属阳离子和 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 阴离子对于除铊的影响, 结果见图5。

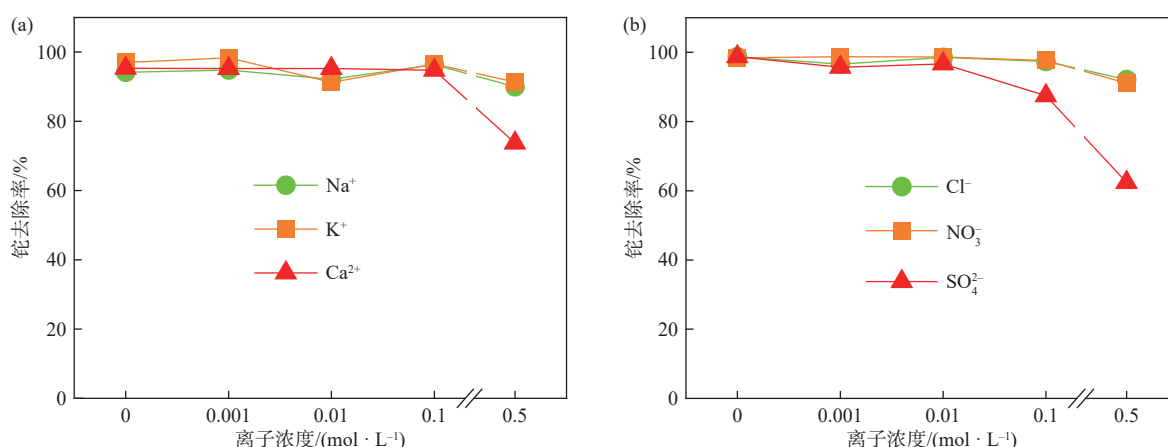


图5 共存阳离子(a)和共存阴离子(b)对铊去除率的影响

Fig. 5 Effects of coexisting cations (a) and coexisting anions (b) on thallium removal rate

如图5(a)所示, 对于溶液中共存的 $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ , 随着离子浓度从 $0.001 \text{ mol/L}$ 增加到 $0.5 \text{ mol/L}$ , 铊的去除率变化不大, 在 $90\%$ 以上; 当 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度增至 $0.5 \text{ mol/L}$ 时, 铊去除率降低至 $73.7\%$ 。这是因为 $\text{Ca}^{2+}$ 会与硫酸根反应生成不溶性的硫酸钙沉淀<sup>[21]</sup>, 与铊竞争吸附位点, 造成铊的去除率降低。

锂焙砂浸出液中阴离子对于除铊的影响如图5(b)所示, 随着 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 的浓度逐渐升高, 铊的去除率有微小下降, 从 $98\%$ 下降到 $92\%$ ; 随着 $\text{SO}_4^{2-}$ 浓度升高, 铊去除率由 $98.7\%$ 降低至 $62.4\%$ 。这是因为 $\text{SO}_4^{2-}$ 会与 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 形成稳定的络合物, 造成溶液中的 $\text{Fe}^{2+}$ 含量降低,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 活化效率下降,  $\text{Ti}^+$ 氧化不完全, 去除率降低。

### 2.4 自由基淬灭试验

$\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸盐会产生 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ <sup>[21]</sup>来提高溶液氧化性, 为了探究在除铊过程中哪种自由基发挥了更大的作用, 进行了淬灭试验。采用甲醇淬灭 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 和 $\cdot\text{OH}$ , 叔丁醇淬灭 $\cdot\text{OH}$ , 不同浓度梯度淬灭剂下反应后的铊去除率变化如图6所示, 加入不

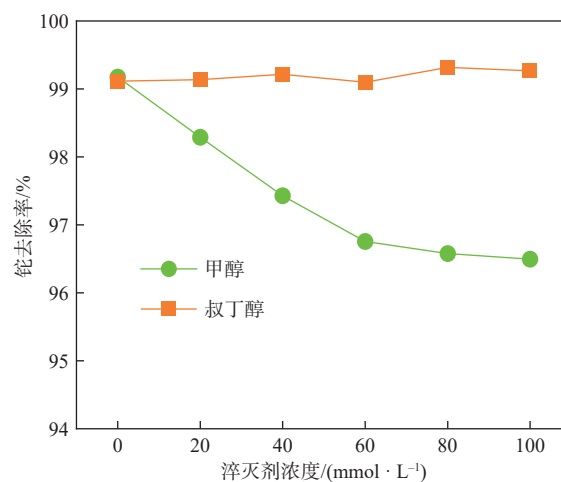


图6 不同浓度甲醇和叔丁醇下铊的去除率变化

Fig. 6 Variations in thallium removal rate at different concentrations of methanol and tert-butanol

同浓度叔丁醇后, 反应后铊去除率基本保持不变, 说明 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率很小, 随着甲醇加入量的增加, 铊去除率逐渐降低, 说明 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在氧化 $\text{Ti}^+$ 的过程中占据主导作用。

## 2.5 锂焙砂浸出液除铊试验

对国内某锂盐生产企业的一次锂焙砂浸出液进行除铊试验,成分分析见1.1节。考察了 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量对除铊效果的影响和锂的损失情况, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量分别为1、2、3、4、5、6 mmol/L,初始pH=4,混凝pH=11, $c(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})=3$  mmol/L,结果如图7所示。当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的投加量为4 mmol/L时,铊的去除率最高达到了80%,残余铊浓度为0.21 mg/L,为下一步的深度除铊奠定基础。在锂焙砂浸出液

中铊的去除率较模拟溶液偏低,这可能是因为锂焙砂浸出液中盐含量较高,高离子强度促使絮体过度致密、粒径变小,吸附能力减弱,且锂焙砂浸出液中硫酸根离子的含量高达52 g/L,会与 $\text{Fe}^{3+}$ 络合,阻止铁的水解,进而降低混凝效率,使铊的去除率降低。如图7(b)所示,随着 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量的变化,锂的损失率始终小于0.5%,说明该体系对锂焙砂浸出液中的锂损耗很小,可以用于工业化过程。

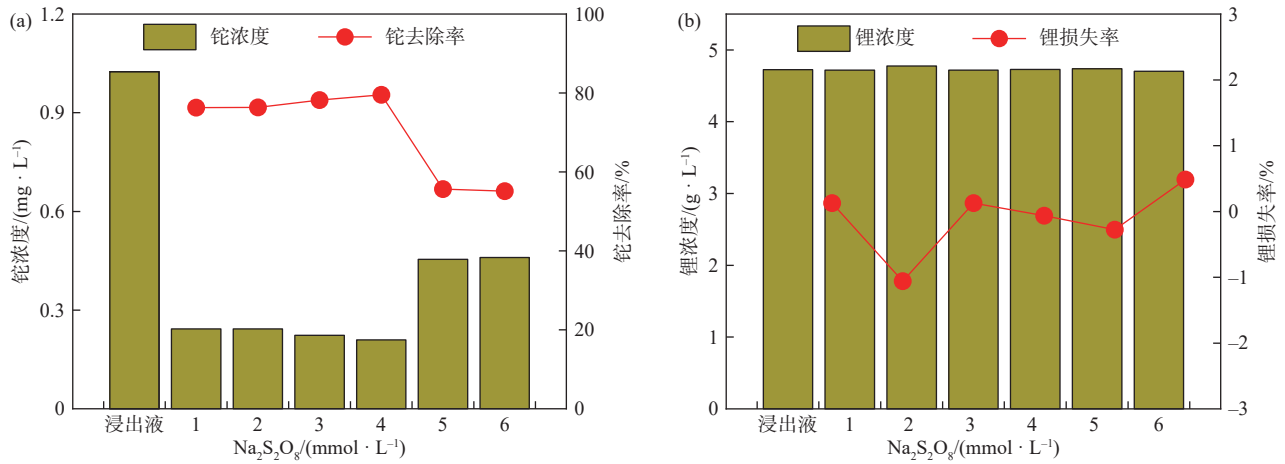


图7 (a) 锂焙砂浸出液中铊去除率随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的变化; (b) 锂焙砂浸出液中锂损失率随 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度的变化

Fig. 7 (a) Variations of thallium removal rate with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  concentration in lithium roasted product leachate; (b) Variation of lithium loss rate with  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  concentration in lithium roasted product leachate

## 3 结论

基于 $E_h$ -pH图中固体 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 的形成优势区位,在较高的pH和 $E_h$ 条件下,有利于铊元素通过沉淀和絮凝去除,研究形成了 $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸盐高级氧化与混凝过程相结合脱除锂焙砂浸出液中铊的新技术,为锂焙砂浸出液中铊的脱除提供了一条可行的路径。

锂焙砂浸出液中铊的脱除率在初始pH 3~11的范围均大于90%,混凝pH为11时去除效果最佳, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的最佳投加量均为3 mmol/L,在此条件下,对5 mg/L含铊模拟废水的去除率达到95.5%。共存离子 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 对除铊效果影响较小,而 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ 会显著抑制除铊效果;在真实锂焙砂浸出液处理中,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 投加量为4 mmol/L时,铊去除率达到80%,残余铊浓度降至0.21 mg/L,锂损失率小于0.5%。淬灭试验证实, $\text{Fe}^{2+}$ 活化过硫酸盐可生成 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 与 $\cdot\text{OH}$ 两类自由基。其中 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 在 $\text{Ti}^+$ 氧化过程中起主导作用,将 $\text{Ti}^+$ 氧化为 $\text{Ti}^{3+}$ 后形成 $\text{Ti}(\text{OH})_3$ 沉淀,同时 $\text{Fe}^{3+}$ 的混凝作用协同去除铊。

## 参考文献

- [1] 李会泉, 孙振华, 邢鹏, 等. 我国特色锂资源绿色循环利用技术发展现状与展望[J]. 有色金属(冶炼部分), 2025(2): 1-16.  
LI H Q, SUN Z H, XING P, et al. Development status and prospects of green recycling technology in China for characteristic lithium resources[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2025(2): 1-16.
- [2] 刘丹丹, 童雄, 谢瑞琦, 等. 黏土型锂矿提锂研究进展[J]. 有色金属(选矿部分), 2025(8): 30-38.  
LIU D D, TONG X, XIE R Q, et al. Research on the progress of lithium extraction from clay-type lithium[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2025(8): 30-38.
- [3] 余亮良, 黄敏. 含锂资源提锂技术现状及研究进展[J]. 有色冶金设计与研究, 2024, 45(2): 5-9, 24.  
YU L L, HUANG M. Current status and research progress of lithium extraction technology for lithium-bearing resources[J]. Nonferrous Metals Engineering & Research, 2024, 45(2): 5-9, 24.
- [4] 张宝贵, 张忠, 胡静, 等. 铊地球化学和铊超常富集[J]. 贵州地质, 2004, 21(4): 240-244.

- ZHANG B G, ZHANG Z, HU J, et al. Thallium geochemistry and its ultra-normal enrichment[J]. *Guizhou Geology*, 2004, 21(4): 240-244.
- [5] GALVÁN-ARZATE S, SANTAMARÍA A. Thallium toxicity[J]. *Toxicology Letters*, 1998, 99(1): 1-13.
- [6] 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122378.
- [7] ZHANG G S, LUO J L, CAO H L, et al. Highly efficient removal of thallium(I) by facilely fabricated amorphous titanium dioxide from water and wastewater[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12: 72. DOI: 10.1038/s41598-021-03985-3.
- [8] 邵立南. 我国有色金属行业重金属废水处理技术研究现状和发展趋势[J]. *矿冶*, 2025, 34(1): 12-18, 33.
- SHAO L N. Current situation and development tendency of non-ferrous metal heavy metal wastewater treatment in China[J]. *Mining and Metallurgy*, 2025, 34(1): 12-18, 33.
- [9] HORNE R A. The ion-exchange resin adsorption of thallium(I) and (III)[J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1958, 6(4): 338-343.
- [10] XU H Y, LUO Y L, WANG P, et al. Removal of thallium in water/wastewater: a review[J]. *Water Research*, 2019, 165: 114981. DOI: 10.1016/j.watres.2019.114981.
- [11] DE A K, SEN A K. Solvent extraction and separation of gallium(III), indium(III), and thallium(III) with tributylphosphate[J]. *Talanta*, 1967, 14(6): 629-635.
- [12] LI H S, LI X W, LONG J Y, et al. Oxidation and removal of thallium and organics from wastewater using a zero-valent-iron-based Fenton-like technique[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 221: 89-97.
- [13] VINK B W. The behaviour of thallium in the (sub) surface environment in terms of  $E_h$  and pH[J]. *Chemical Geology*, 1993, 109(1/2/3/4): 119-123.
- [14] 史鑫, 王振威, 李瑞冰. 含铊废水的处理方法[J]. *辽宁化工*, 2024, 53(3): 461-464, 470.
- SHI X, WANG Z W, LI R B. Treatment method of thallium-containing wastewater[J]. *Liaoning Chemical Industry*, 2024, 53(3): 461-464, 470.
- [15] SKOOG D A, WEST D M, HOLLER F J, et al. *Fundamentals of analytical chemistry*[M]. [S.l.]: Brooks Cole, 2003.
- [16] 郑进熙. 混凝强化ZTI重金属捕集法去除烧结脱硫废水中铊的工程实践[D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- ZHENG J X. Treatment of thallium-containing FGS wastewater by coagulation enhanced ZTI clelator (CEZTI) and its engineering practice[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [17] 陈韦帆, 周丽玲, 陈家斌, 等. 化学沉淀法处理含铊钢铁废水研究及应用进展[J]. *净水技术*, 2025, 44(3): 35-43, 85.
- CHEN W F, ZHOU L L, CHEN J B, et al. Research and application progress of chemical sedimentation for thallium removal in steel industrial wastewater[J]. *Water Purification Technology*, 2025, 44(3): 35-43, 85.
- [18] TSITONAKI A, PETRI B, CRIMI M, et al. In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2010, 40(1): 55-91.
- [19] ZHOU Z, LIU X T, SUN K, et al. Persulfate-based advanced oxidation processes (AOPs) for organic-contaminated soil remediation: a review[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 372: 836-851.
- [20] STEFAN M I. *Advanced oxidation processes for water treatment: fundamentals and application*[M/OL]. [S.l.]: IWA Publishing, 2017. [2025-09-09]. <https://doi.org/10.2166/9781780407197>.
- [21] LI K K, LI H S, XIAO T F, et al. Removal of thallium from wastewater by a combination of persulfate oxidation and iron coagulation[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2018, 119: 340-349.
- [22] EPOLD I, TRAPIDO M, DULOVA N. Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 279: 452-462.
- [23] 陈江安, 黄金秋, 万志豪, 等. 红土镍矿碳热还原制备负载型铁镍双金属及其活化过硫酸盐去除四环素研究[J]. *有色金属(中英文)*, 2025, 15(8): 1430-1438.
- CHEN J A, HUANG J Q, WAN Z H, et al. Study on the preparation of supported iron-nickel bimetal via carbothermal reduction of laterite nickel ore and its activation of persulfate for tetracycline degradation[J]. *Nonferrous Metals*, 2025, 15(8): 1430-1438.
- [24] JIANG J Q. The role of coagulation in water treatment[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2015, 8: 36-44.
- [25] 武文龙, 高俣辰, 张晋玮, 等. 紫外光协同磁性离子交换树脂活化过硫酸盐去除水中腐殖酸的效能与机理[J]. *过程工程学报*, 2024, 24(5): 566-579.
- WU W L, GAO Y C, ZHANG J W, et al. Removal performance and mechanism of humic acid by persulfate activated with ultraviolet light combined with magnetic ion exchange resin[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2024, 24(5): 566-579.

## Process Research on the Removal of Thallium from Lithium Calcine Leachate by Advanced Oxidation Method Combined with Coagulation

LI Hong<sup>1</sup>, LU Yanan<sup>2</sup>, CHEN Hui<sup>3</sup>, YUAN Zhangfu<sup>1</sup>, WANG Yong<sup>2</sup>

(1. Collaborative Innovation Center for Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. Hebei Chemical and Pharmaceutical Vacation College, Shijiazhuang 050026, China)

**Abstract:** This study presents a novel and efficient method for removing highly toxic thallium (Tl) from leachate of lepidolite calcine. The proposed approach integrates Fe<sup>2+</sup>-activated persulfate advanced oxidation with Fe<sup>3+</sup> coagulation and precipitation. In this system, ferrous ions activate sodium persulfate to generate highly reactive sulfate radicals (SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>), which oxidize monovalent thallium (Tl<sup>+</sup>) to trivalent thallium (Tl<sup>3+</sup>). Under the elevated pH conditions, Tl<sup>3+</sup> forms insoluble Tl(OH)<sub>3</sub> precipitates, while the concurrently formed Fe<sup>3+</sup> ions act as a coagulant to enhance solid-liquid separation and further remove thallium from the solution. An E<sub>h</sub>-pH diagram of the Tl-H<sub>2</sub>O system is constructed using Factsage software. The diagram reveals that thallium tends to exist in the solid form of Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under high pH and high oxidation potential (E<sub>h</sub>), which supports the feasibility of oxidative precipitation for thallium removal. Batch experiments were conducted to investigate the effects of key parameters, such as initial pH, coagulation pH, oxidant and coagulant dosages, initial thallium concentration, and coexisting ions, on thallium removal efficiency. The results show that thallium removal efficiency remains above 90% across an initial pH range of 3 to 11. The removal rate significantly increases with rising coagulation pH, reaching a maximum of 95.5% at pH 11. Further increase in coagulation pH to 12 leads to a slight decrease in removal efficiency due to the re-dissolution of Fe(OH)<sub>3</sub> colloids, which reduce the coagulation efficiency. The optimal dosages of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O are both determined to be 3 mmol/L for synthetic wastewater containing 5 mg/L Tl. The presence of coexisting ions, commonly found in lithium leachates, is found to affect thallium removal. Among the cations tested, K<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> have minimal impact, Ca<sup>2+</sup> significantly inhibits removal at high concentrations, possibly due to the formation of CaSO<sub>4</sub> precipitates that compete with thallium for adsorption sites. Among anions, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> shows the strongest inhibitory effect due to the formation of stable complexes with Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>, which reduce the availability of free iron ions for radical generation and coagulation. Radical quenching experiments using methanol and tert-butanol confirm that sulfate radicals (SO<sub>4</sub>·<sup>-</sup>) play a dominant role in oxidizing Tl<sup>+</sup>, while hydroxyl radicals (·OH) contribute minimally. The optimized process was applied to real lepidolite calcine leachate obtained from a lithium production plant. Under the best conditions (4 mmol/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, 3 mmol/L FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, initial pH 4, coagulation pH 11), the thallium removal rate reaches 80%, with the residual thallium concentration reduced to 0.21 mg/L. Importantly, the lithium loss rate remains below 0.5%, indicating high selectivity and minimal impact on lithium recovery. The process offers high efficiency, good selectivity, and potential for industrial application, providing both theoretical insights and technical support for the treatment of thallium-containing wastewater in the lithium extraction industry.

**Key words:** leachate of the lepidolite roasted product; thallium; advanced oxidation; coagulation

**Received date:** 2025-10-27

**Foundation item:** Project(XDC0230400) supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences

**First author:** LI Hong; Tel: +86-18720612686; E-mail: 2090176017@qq.com

**Corresponding author:** CHEN Hui; Tel: +86-13930135319; E-mail: chenhui@hebcpc.edu.cn