

引文格式:赵旭,雷治武,孙一格,等. 工业废水中铍的去除研究进展[J]. 中国有色冶金,2024,53(3):101-110.

ZHAO Xu, LEI Zhiwu, SUN Yige, et al. Review of beryllium removal from industrial wastewater[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(3):101-110.

## 工业废水中铍的去除研究进展

赵旭<sup>1</sup>, 雷治武<sup>2</sup>, 孙一格<sup>3</sup>, 王清良<sup>2</sup>, 胡鄂明<sup>2</sup>, 王红强<sup>2</sup>, 吕俊文<sup>2</sup>

(1. 南华大学 核科学与技术学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 南华大学 资源环境与安全工程学院, 湖南 衡阳 421001;  
3. 安徽农业大学 资源与环境学院, 安徽 合肥 230000)

[摘要] 铍是一种有毒金属,对人的身体会造成极大的危害,工业生产中会产生大量的含铍废水,造成极高的生态风险。本文基于前期的研究,综述了不同处理方法(沉淀法、吸附法、离子交换法、溶剂萃取法和生物法)对含铍废水中铍去除的材料用量、处理所需 pH 值、处理选择性、去除效率、去除机理及回收性能等方面的优劣,以期开发出绿色高效的除铍方法及综合利用铍资源提供参考。传统的沉淀法在治理铍废水过程中会产生二次污染,并且沉淀剂的使用量较大;吸附法虽然可回收铍,但竞争离子对吸附效果有影响、吸附成本高,开发新型吸附材料、制备廉价吸附剂,才能提高其工业应用价值;离子交换法同样可以回收铍,但工艺废水难以处理,且树脂易氧化失效、费用较高;溶剂萃取法主要用于矿业加工的提取阶段,不适合用于处理工业铍废水;基于生物改性的生物吸附材料则具有使用量低、处理范围广、不易造成二次污染以及选择吸附能力强等优点。因此,研发新型处理工艺,寻求环境友好、价格低廉、处理性能优异的处理方法,是实现高效处理含铍废水的未来发展趋势。以下几点可能成为重点研究方向:制备对铍具有高选择性吸附性能的吸附剂,比如负载碳酸根、磷酸根和羧基等基团的吸附剂;开发高吸附容量的生物吸附剂;综合各种处理方法的优点,开发新型处理工艺。

[关键词] 含铍废水; 铍回收; 除铍; 沉淀法; 吸附法; 生物法; 离子交换法; 溶剂萃取法

[中图分类号] X758 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)02-0101-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.013

## 0 引言

铍(Be)是一种碱土元素,属 IIA 族,水溶液中的 Be 在所有二价离子中具有最高的表面电荷密度。铍是一种轻质金属元素,被广泛用于各种专业和工业领域。由于其独特的化学和物理性质,例如高刚度-重量比、耐极端温度和高导热性,在核武器、核反应堆、惯性制导元件、x 射线管、空间光学、微电子等领域均得到了广泛应用。随着铍的开

采量日益增多,铍的应用也日趋广泛。但铍选矿过程中产生的大量工艺废水、尾矿废水、矿石洗涤、沉淀废水、除尘净化装置的淋洗水、操作区地面洗涤、设备冲洗及工作服洗涤水等会污染周边环境中的地表水和地下水资源<sup>[1]</sup>。同时,铍也是一种有毒物质,纯铍金属的毒性并没有多高,但是铍的一些化合物拥有很高的毒性,人体长期暴露在铍的环境中会导致很多健康问题,包括肉芽肿性慢性铍病和肺水肿等,甚至有致癌的风险<sup>[2]</sup>。根据报告可知,弗拉克林冶炼厂垃圾场周围土壤中的铍含量高达113 mg/kg<sup>[3]</sup>。因此,我国对铍废水的排放标准制定了严苛的要求,规定了铍的排放标准不能超过 5  $\mu\text{g/L}$ 。铍元素会由于人类的行为活动而被释放和迁移到环境水生态系统中,存在极高的生态风险,因此亟需开发绿色高效的处理含铍废水的方法。

[收稿日期] 2023-12-23 [修订日期] 2024-02-10

[录用日期] 2024-02-15 [出版日期] 2024-06-01

[第一作者] 赵旭(1999—),男,博士研究生,研究方向为含铍废水中铍的去除。

[通信作者] 王清良(1969—),男,博士,教授,研究方向为铀铍矿石浸出及铀铍废水处理。

[基金项目] 国家科技部重点研发计划课题(2019YFC1907701)

本文总结了当前主要的除铍方法,通过对不同方法中材料用量、除铍深度、除铍选择性和经济环保效益等进行比较,深入探讨各方法的除铍机理,为开发出绿色高效的除铍方法及综合利用铍资源提供参考。

## 1 含铍工业废水的处理方法

目前对含铍工业废水的处理方法主要有吸附法、沉淀法、离子交换法、生物法、溶剂萃取法等,其中吸附法是处理含铍工业废水最常用的处理方法。

### 1.1 吸附法

吸附法是去除废水中铍(Be(II))的最常用方法,吸附机理是利用吸附剂表面基团络合<sup>[4]</sup>、孔隙吸附及静电引力等,目前主要的吸附材料有活性炭<sup>[5-7]</sup>、沸石<sup>[8]</sup>、纳米材料<sup>[9-10]</sup>等。

活性炭由于具有高比表面积及大量的活性基团,常被用于废水处理。Kilinc等<sup>[5]</sup>用活性炭进行对铍的吸附试验,经过一系列浓缩最后使铍的回收率达到85%,机理是通过活性炭具有的羟基将Be(II)固定在活性炭表面。伍敏瞻等<sup>[7]</sup>考察了活性炭粉、蒙脱土粉、高岭沸石粉及硅藻土粉等4种吸附材料对铍的处理效果,其中高岭沸石粉在溶液pH值为8、吸附时间为10 min时,吸附率达到92.36%,吸附效果最优,而活性炭粉的吸附效率仅为57.04%。由于活性炭价格相对昂贵,于是出现了很多替代品,如黏土矿物、稻壳等一系列天然吸附材料,这类吸附材料具有成本低廉、自然界中大量存在、吸附的重金属污染种类更多以及更快的吸附速率的特点<sup>[11-12]</sup>。Dan等<sup>[11]</sup>用NaOH对稻壳进行改性处理,吸附效果从20%提升到50%,吸附机理是稻壳表面带负电,对带正电的金属离子有静电引力。通过增强稻壳活性炭的表面负电荷可达到增强吸附的效果。

活性炭在众多重金属的吸附中表现了较好的吸附效果,但对铍的吸附效果却不尽人意。因此,国内外学者尝试对活性炭进行一系列的改性,从而增强活性炭吸附铍的效果。Zhao等<sup>[13-14]</sup>通过金属氧化物的特征对活性炭多孔材料改性,通过氧化铝和氧化铁改性的荷叶活性炭,在pH=6,温度20℃,吸附剂用量为2~3 g/L时最大吸附容量分别为32.86 mg/g(Al-AC)和45.68 mg/g(Fe-AC);采用不同摩尔浓度的硝酸、硫酸、盐酸和氢氧化钠对吸

附后的材料进行解吸,发现在10% NaOH溶液中,Be离子的有效解吸率为87.5%,但是经过盐酸解吸的材料在二次吸附时的吸附效率较低。图1所示为Al-AC的曲面响应图,铍去除率随pH值和吸附剂用量的增加而增加<sup>[13]</sup>;图2所示为工业废水中的各种金属阳离子可能竞争铍在Fe-AC上的吸附位点的二元体系影响图<sup>[14]</sup>。公式(1)~(3)所示为Fe-AC去除铍的机理;图3所示为Fe-AC的除铍的机理图。Fe-AC处理含铍废水主要是通过Fe-Be共沉淀效应、离子交换和静电引力等作用将铍从水溶液中去。Zhao等<sup>[15]</sup>使用Fe-AC处理含铍废水时发现,在pH为中性时碳酸根可与溶液中的铍离子产生络合反应生成碱式碳酸铍沉淀,根据上述机理,通过采用氯化钙和碳酸钠对荷叶生物炭进行改性(CC-LBC),结果表明改性后的生物炭在pH值为6、温度为25℃时最大吸附容量为55 mg/g。改性后的生物炭比表面积显著增加、平均孔径降低并且表面具有更多的负电荷,通过静电引力及孔隙吸附的作用提高生物炭的除铍效果。吸附过程中化学反应主要包括络合反应、沉淀反应和离子交换等,而物理吸附主要包括表面吸附、膜内扩散和静电引力等。CC-LBC在10%的NaOH溶液中可以有效回收铍,并且在5次循环内吸附和解吸效率均在80%以上。在反应过程中,O—F键断裂,导致游离氟离子和铍离子发生络合反应形成 $\text{BeF}_4^{2-}$ 。游离 $\text{Be}^{2+}$ 与 $\text{OH}^-$ 和 $\text{CO}_3^{2-}$ 形成稳定的 $\text{Be}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Be}(\text{OH})_2$ 沉淀。

除了活性炭外,任刚等<sup>[8]</sup>在碱性条件下采用负载壳聚糖的方式制备改性沸石。研究表明,相较于普通沸石,改性沸石达到吸附平衡的时间明显缩短,在120 min时达到吸附平衡。吸附平衡时改性沸石的去除率可达90.1%,而天然沸石仅为69.1%。表征分析表明,壳聚糖负载于沸石表面,使沸石孔径结构和分布得以改善,形成了较多更适合Be(II)通过的孔径,将铍更稳定地固定在改性沸石表面。

此外,一些学者通过金属氧化物的络合作用吸附铍,金属氧化物纳米粒子主要有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{CoO}$ 等<sup>[9-10]</sup>。金属氧化物纳米粒子在水生系统中是天然存在的胶体纳米离子,由于纳米颗粒的表面积大,通常对金属有较高的反应性和吸附性。金属的吸附量随着温度的升高以及纳米颗粒含量的增加而提高<sup>[9]</sup>。通过表面羟基与铍形

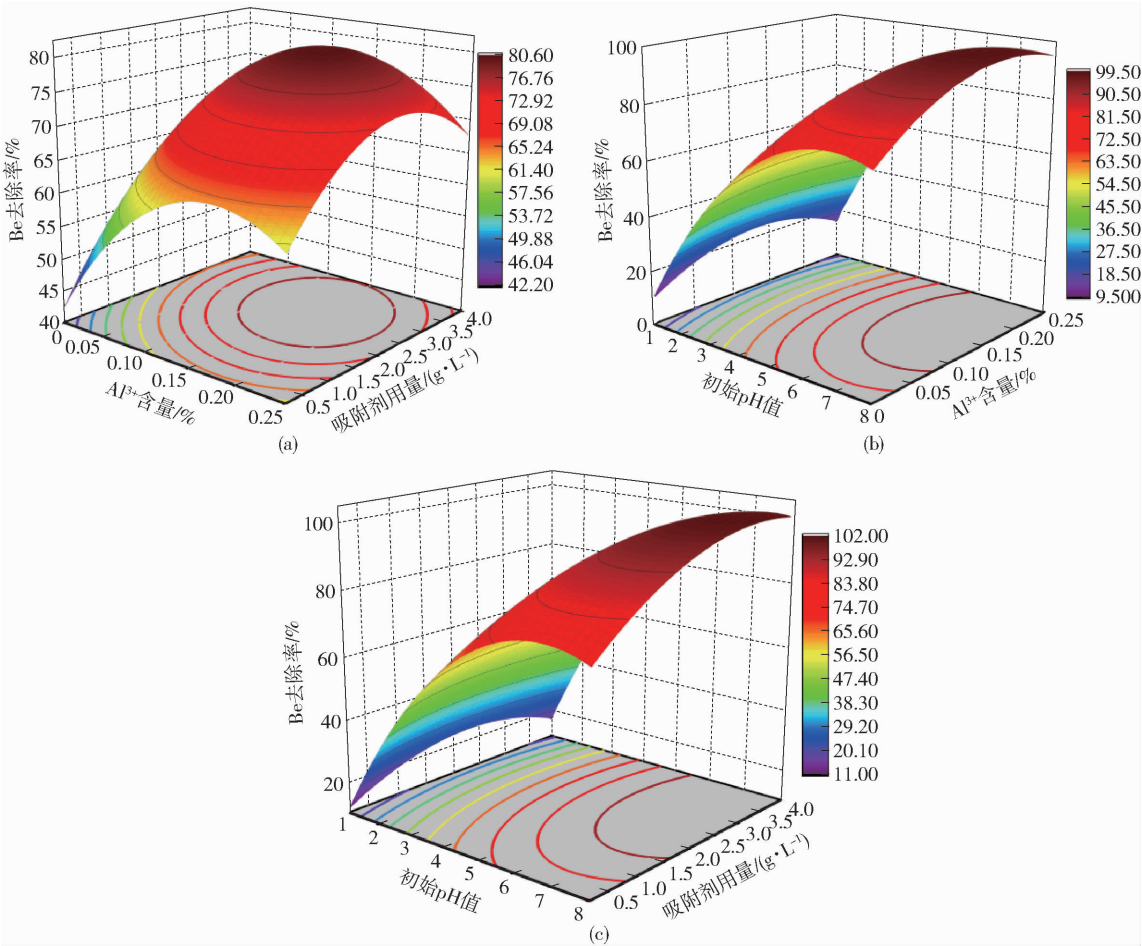
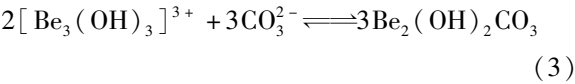
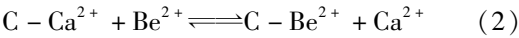
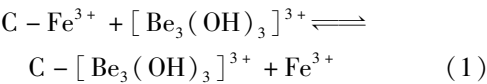


图 1 各因素相互作用响应曲面图<sup>[13]</sup>

Fig.1 Response surface graph for interactions between the factors<sup>[13]</sup>

成络合物达到吸附效果,一个 Be(Ⅱ)与氧化物表面的一个或两个羟基反应。其中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的络合能力最强,原因是氧原子的电荷密度对表面羟基的去质子化和带负电荷的氧原子与 Be<sup>2+</sup> 结合的相反效应<sup>[10]</sup>。



综上所述,改性后的吸附材料普遍具有高比表面、小孔径和多负电荷等优点,表明吸附材料吸附铍的过程中络合反应、沉淀反应及静电引力起主导作用。吸附法具有处理效果好、操作简单、工艺简单等优势,改性后的吸附剂具有吸附效果好、选择吸附性强、可回收铍和可循环使用等优点。目前吸附法需

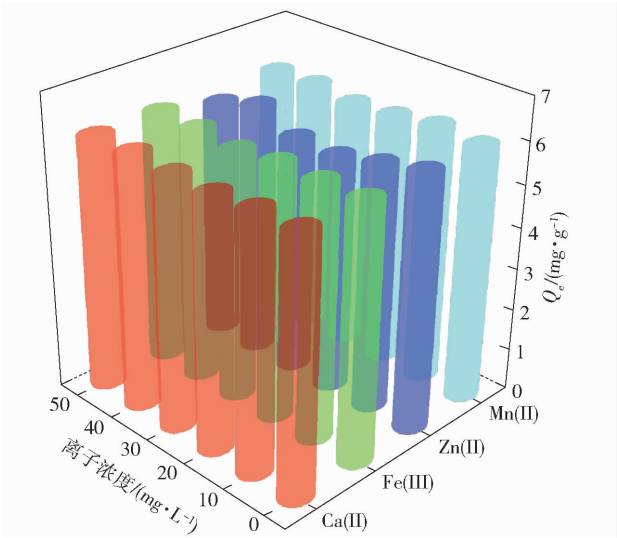


图 2 金属离子共存的影响<sup>[14]</sup>

Fig.2 Effect of coexistent metal ions<sup>[14]</sup>

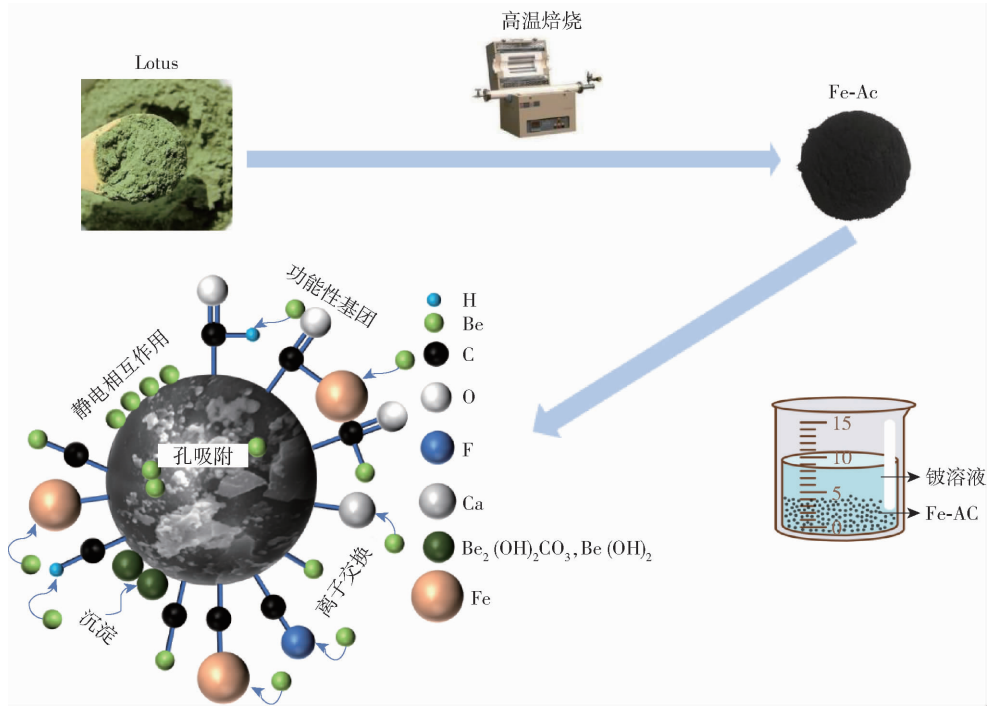


图3 Fe-AC 吸附铍的机理分析<sup>[14]</sup>

Fig.3 Fe-AC adsorption mechanism diagram<sup>[14]</sup>

要克服的是竞争离子对吸附效果的影响,因此需要根据微观机理去开发新型吸附材料,制备廉价吸附剂,降低吸附成本,才能提高其工业应用价值。

1.2 沉淀法

沉淀法是利用铍离子在 pH 值 6 ~ 10 范围内会以  $\text{Be}(\text{OH})_2$  形式沉淀的原理,采用投加碱中和剂或者投加化学沉淀剂的方式使铍离子生成难溶性的氢氧化物,从而达到除铍效果。铍在溶液中的主要离子形态为  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{BeO}_2^{2-}$  和  $\text{HBeO}^-$  等,其平衡关系如表 1 所示<sup>[16]</sup>。主要的中和剂有碱石灰 ( $\text{CaO}$ )、消石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) 等石灰类中和剂<sup>[16]</sup>,以及硫酸亚铁<sup>[16]</sup>、聚合氯化铝<sup>[17]</sup>、聚合硫酸铁<sup>[18]</sup>、三氯化铁<sup>[19-20]</sup>、硫酸铝<sup>[21]</sup> 等。

表 1 铍的存在形态及其平衡关系<sup>[16]</sup>

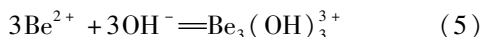
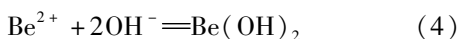
Table 1 Equilibrium relationship between beryllium complexes<sup>[16]</sup>

| 序号 | 平衡方程                                                                                        | 平衡系数                 |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1  | $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{OH}^- = \text{HBeO}^- + \text{H}_2\text{O}$       | $3.2 \times 10^{-2}$ |
| 2  | $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{OH}^- = \text{BeO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ | $2.0 \times 10^{-3}$ |
| 3  | $\text{Be}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+ = \text{Be}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$     | $7.3 \times 10^6$    |

陈鹤文等<sup>[20]</sup>探讨了在铍初始浓度为 0.01 mg/L 时聚合氯化铝、聚合硫酸铁、三氯化铁、硫酸铝的除铍性能。聚合氯化铝、聚合硫酸铁、三氯化铁、硫酸铝在碱性环境下均可将铍浓度降至 0.002 mg/L 以下。除此种单独将铍沉淀方式外,大部分学者采用共沉淀的方式加速铍的沉淀。例如,张灏等<sup>[22]</sup>利用硫酸亚铁和高锰酸钾沉淀去除铍,  $\text{FeSO}_4$  来源广,投加范围大,可应用于多种水体。在  $\text{pH} = 10$ 、 $\text{FeSO}_4$  与  $\text{KMnO}_4$  的重量比为 2:1 时,可以非常有效去除废液中的铍。使沉降后的上清液达到排放标准且吸收后的废物可用普通硅酸盐水泥进行固化。同时有学者提出多种沉淀剂结合处理的方法以增强沉淀效果及提高速率。例如,姜科等<sup>[16]</sup>利用碱沉淀法和铁氧沉淀法相结合的方式处理工业含铍废水,碱沉淀剂采用的是氢氧化钙,通过聚合氯化铝加速铁氧体沉淀物的絮凝沉降。控制  $\text{pH} = 8 \sim 9$ 、氢氧化钙投加量  $3.6 \text{ kg/m}^3$ 、铁氧体投加量  $0.05 \text{ kg/m}^3$ 、聚合氯化铝投加量  $0.1 \text{ kg/m}^3$ ,处理铍浓度  $2438 \text{ }\mu\text{g/L}$  时,出水铍浓度稳定低于  $2.7 \text{ }\mu\text{g/L}$ ,去除率为 99.9%。王世军等<sup>[23]</sup>利用聚合氯化铝和聚丙烯酰胺将污水中的铍和铜进行混凝沉淀,再通过污水处理厂中的斜板澄清器去除沉淀的铍和铜。以上方式主要利用聚丙

烯酰胺对金属阳离子有较强的吸附能力及加速絮凝沉降的特性来除铍。彭敏<sup>[24]</sup>利用化学沉淀和强化混凝联用的技术对铍进行处理,通过在 pH = 8.5 时加入聚合氯化铝使饮用水中的铍达标,主要机理是聚合氯化铝可加速沉淀物的絮凝沉淀;混凝-沉淀工艺消除了沉淀法沉降速率慢的缺点,通过投加混凝剂,增加沉降的速率,但是废渣较多。徐学军等<sup>[17]</sup>对废渣较多等问题进行改进,通过采用无机高分子和有机高分子组成的混凝剂改性聚合氯化铝用于含铍污水的预处理,改性之后的聚合氯化铝具有沉淀效率高、沉渣少等特点,但二次污染以及铍回收困难等问题并没有得到改善。

通过先前的研究,碳酸根可以和铍生成稳定的碱式碳酸铍沉淀从而去除铍。因此,Zhao 等<sup>[25]</sup>采用机械-化学方法改性方解石,结果表明沉淀过程中 Be(II) 的去除效率接近 100%。当 Be(II) 的初始浓度等于 0.5 ~ 1 mg/L 时,处理浓度低于 10 μg/L。在 pH 值超过 5.5 时溶液中会产生 Be(OH)<sub>2</sub> 沉淀,而在加入方解石时,其中的碳酸根与 Be<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>3+</sup> 产生碱式碳酸铍沉淀。在机械-化学改性的过程中,削弱了分子间的作用力,使更多的碳酸根溶解从而达到除铍的效果。方解石处理含铍废水的化学反应如式(3)~(5)所示。以上方式解决了沉降剂用量高及二次污染的缺点,通过只添加方解石的方式减少离子的引入。



沉淀法使用的中和剂价格低廉,主要用于处理高浓度含铍废水,并且大部分学者已经解决了沉降速率慢、沉渣多及二次污染的缺点,但是并未有一种方式同时解决以上缺点,因此沉淀法仍然存在铍回收困难的问题。

### 1.3 离子交换法

离子交换法的过程是铍离子与离子交换树脂发生离子交换,常用的离子交换树脂有阳离子交换树脂<sup>[26]</sup>、螯合树脂<sup>[27]</sup>等。在 pH = 1 ~ 9 时,铍离子主要以 Be<sup>2+</sup>、[Be(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>、Be<sub>x</sub>(OH)<sub>x</sub><sup>x+</sup> 等阳离子的形式存在<sup>[28]</sup>。

Mahmoud 等<sup>[29]</sup>通过改性壳聚糖树脂处理含铍废水。研究表明,改性后吸附剂在 pH = 1 时吸附容量为 44.96 mg/g, pH = 5 时吸附容量为 36.76 mg/g。改性树脂吸附铍的过程主要是共价键与阴离子结合

及改性过程中负载的羟基与铍离子的结合。此外,有学者<sup>[30]</sup>将不溶性交联壳聚糖后与氯磺酸进行相互作用形成功能磺酸基团,经过测试在 pH = 4 时其最大吸附量可达 40.6 mg/g,最后利用尿素和硫酸酸化的方式进行解吸。除上述壳聚糖改性,也有学者利用螯合树脂来除铍,主要机理为螯合基团与铍形成稳定的螯合物。例如,使用聚苯乙烯处理含铍废水,首先将苯乙烯和二乙烯基苯共聚物进行硝化,再将硝基共聚物还原,然后将氨基共聚物重氮化,最后将重氮化氨基共聚物与单体有机试剂进行偶氮化反应,最终在 pH = 3.1 时、反应时间 30 min 条件下得到最大吸附量为 22.5 mg/g<sup>[27]</sup>;随后,使用 10 mL 的 4 mol/L HNO<sub>3</sub> 洗脱 20 min,发现可以将定量的 Be(II) 剥离并有效回收。聚苯乙烯通过其内部丰富的羟基与铍离子及其化合物形成稳定的螯合物,从而达到除铍的效果。

离子交换法可以处理浓度较高的含铍废水,并且具有材料用量较低(3 ~ 5 g/L),处理容量大、离子交换树脂可循环使用和便于回收铍等优点,但是处理过程中很难将废水处理到排放标准,还存在选择性差、树脂易氧化失效、费用较高等问题。

### 1.4 生物法

生物法具有吸附效率高和成本低等优点,非常适合重金属低浓度深度处理,如植物<sup>[31]</sup>、小球藻<sup>[32]</sup>、细菌<sup>[33-34]</sup>、活性污泥<sup>[35]</sup>等。生物吸附铍的过程中与离子交换、络合作用、静电吸引和微沉淀等机理有关。离子交换机制在藻类生物对金属的吸附中起着重要作用。藻类中的微藻相比于大型藻类来说,拥有更大比表面积、更短吸附周期和更高效率<sup>[36]</sup>。微生物对铍的吸附主要是较快的表面吸附和较慢的细胞内深度吸附,较少的铍被吸附在微生物表面,大多数的铍被固定在细胞内。

Javier 等<sup>[33]</sup>利用固定化大肠杆菌和恶臭假单细胞来进行对铍的吸附及回收,利用碳氢化合物细菌修复金属污染物。此外,Phillip 等<sup>[32]</sup>用小球藻对铍进行回收处理。在 pH = 6 ~ 9 时最大结合率超过了 80%,吸附后小球藻在 pH = 1 ~ 2 的环境下可将铍解吸,此时铍的回收率为 100%。为了解决小球藻处理深度不够的问题,Sun 等<sup>[37]</sup>利用好氧颗粒对水溶液中的铍进行处理。在 pH = 6、生物制剂为 3 g/L 时,吸附容量为 14.4 mg/g,其中沉淀、离子交换和络合机制是使用好氧颗粒处理铍的主要机制。共存离

子中的铜离子在高浓度和低浓度均能抑制或促进铍的去除,铁离子的存在也对铍的去除有明显的促进作用。含氧的官能团如羟基和羧基对吸附起到重要作用。例如,庄明龙等<sup>[38]</sup>利用活性污泥去除废水中的铍离子,在 15 ~ 25 ℃、pH = 3 ~ 7 时去除率为 98.39%。在酸性溶液中,H( I ) 会与 Be( II ) 竞争细胞壁上的官能团,从而使 Be( II ) 失去结合机会。因此,采用盐酸可以很好解吸和再生活性污泥,解析率高达 96.73%。同时,利用微生物也可以有效处理生活污水中的铍,例如,孙卫玲等<sup>[34]</sup>提出通过接种微生物的方式同时去除废水中的铍和氨氮,采用生活污水厂 A/O 工艺中好氧段的活性污泥以及富含多种微生物和酶的复合微生物 B350,在 pH = 7.5 ~ 8.5、进水铍浓度为 50 ~ 100 mg/L、氨氮浓度为 200 mg/L 和水力停留时间为 24 h 时,出水氨氮浓度稳定在 1.8 ~ 10.0 mg/L、铍浓度小于 5 μg/L,此时微生物对铍的吸附量达到 684.9 μg/g。B350 中微生物富含易与金属结合的官能团如氨基、羧基、羟基等,通过有机络合作用将铍去除。此外,为了解决生物法不能处理高浓度铍废水的缺点,庄明龙等<sup>[39]</sup>用石灰石沉淀和生物制剂相结合的方法,通过采用城市污水处理厂的活性污泥、添加调整因子 S 来作为生物处理剂和将石灰石作为碱沉淀剂的方式处理含铍废水。初步处理过程中,中和最佳 pH 值为 8 ~ 10、深度处理 pH 值最佳为 7 ~ 10 及温度为 30 ℃ 时,铍的含量可降至 5 μg/L 以下,使用分光光度法<sup>[40-41]</sup>测得生物处理剂对铍的处理效果可达 814.71 μg/g,表明联合处理方法可显著提高单个工艺的去效率。文献[39]采用的联合处理方法同时解决了沉淀法不能深度处理、生物法不能处理高浓度含铍废水的缺点,总体来说,该工艺对污水能够实现深度处理,并且能有效改善二次污染,但是仍存在铍回收困难的问题。

生物处理法具有用量较低(3 ~ 5 g/L)、环保、可多次利用、解吸方便、便于回收金属、pH 值适应范围广、获取途径广等特点<sup>[42]</sup>,但是生物吸附剂的吸附容量较低,需要结合生物学更深入地去找处理效果好、处理量大的生物吸附剂。

### 1.5 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用铍离子在有机相和在水中的溶解度不同,使铍离子浓缩于有机相的分离方

法<sup>[43]</sup>,常用的萃取剂有 NaOH<sup>[44]</sup>、p272<sup>[45]</sup>、p204<sup>[46-47]</sup>等。

表面活性剂辅助分散液-液微萃取过程,主要是由阴离子疏水双尾表面活性剂琥珀酸二辛酯磺酸钠(AOT)<sup>[48]</sup>用作分散溶剂,通过形成囊泡聚集体均匀分散在水溶液和提取液中。在水杨酸的作用下,这些囊泡将铍包在其空腔中,使用氯仿作提取剂,在室温下将携带水杨酸铍的囊泡从大体积水相预浓缩成小的氯仿相,从而为提取过程提供能量;在铍浓度为(0.05 ~ 1 000) ng/mL 时,回收率在 88% ~ 99% 之间,相对标准偏差为 1% ~ 10%。溶剂萃取法经常用在铍的提取中,通过硫酸对铍矿中的铍进行浸出,再使用萃取液萃取,在水相 pH = 2 ~ 2.5、浸出液初始铍浓度 1.5 ~ 2.5 g/L、P204 体积分数 30%、萃取时间 20 min、相比为 1 的条件下,四级逆流萃取后铍萃取率可达到 98%<sup>[49-50]</sup>。

溶剂萃取法主要用于矿业加工的提取阶段,特点主要是适用于高浓度废水、处理效果好、选择性高、回收率高。由于该处理工艺复杂、不易操作且在各级萃取以及反萃取中选用的试剂较多等缺点,故不适合用于处理工业铍废水。

## 2 含铍废水处理方法的效果对比

将上述除铍方法在除铍过程中的选择性能及吸附容量作为处理效果的标准,表 2 所示为各种处理含铍废水方法的效果对比。从表 2 中可知,吸附法中吸附剂的最大吸附容量为 55 mg/g,普遍吸附剂的最佳 pH 值为 6.0 ~ 8.0,去除效率均在 99% 左右;同时吸附法可以有效将铍回收利用,根据铍的性质,在碱性环境下可以有效将铍解吸并富集,酸性条件下也可将铍有效解吸,但是会破坏吸附剂结构,导致不能循环使用。沉淀法中沉淀剂的去除容量最大为 45 mg/g,最佳除铍 pH 值为 7.0 ~ 9.0,去除效率普遍较高(99%)。与前两种方法不同,离子交换法的除铍最佳 pH 值普遍为酸性(pH = 1.0 ~ 3.1)。生物法的生物材料的吸附容量最大为 14.4 mg/g,具有较高的去除效率。溶剂萃取法的最佳 pH 值有较大的区别,具有较好的萃取效率。综上所述,吸附法相较于其余几种方法具有选择性高、吸附容量大等优点。

表 2 含铍废水处理方法及去除效果

Table 2 Treatment method and removal effect of beryllium-containing wastewater

| 处理方法  | 处理材料     | 吸附容量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ | 最佳 pH 值  | 去除率/% | 参考文献 |
|-------|----------|-------------------------------------|----------|-------|------|
| 吸附法   | 活性炭      | $1.20\times10^{-6}$                 | 6.0      | 93.00 | [5]  |
|       | 活性炭粉     | $5.79\times10^{-2}$                 | 6.0      | 58.00 | [7]  |
|       | 改性沸石     | $2.00\times10^{-2}$                 | 7~9      | 90.00 | [8]  |
|       | 金属氧化物    | —                                   | 7.0      | —     | [9]  |
|       | 稻壳活性炭    | $1.60\times10^{-3}$                 | 6.0      | 80.00 | [11] |
|       | Al-AC    | 32.86                               | 6.0      | 99.00 | [13] |
|       | Fe-AC    | 45.68                               | 6.0      | 99.00 | [14] |
|       | CC-AC    | 55.00                               | 6.0      | 99.00 | [15] |
| 沉淀法   | 氢氧化钙     | —                                   | 9.0      | 99.00 | [16] |
|       | 改性聚合氯化铝  | —                                   | 8.5      | 75.00 | [17] |
|       | 聚合氯化铝    | —                                   | 8.0~9.0  | 99.00 | [20] |
|       | 改性方解石    | 45.00                               | 7.0      | 99.00 | [25] |
| 离子交换法 | 改性壳聚糖树脂  | 44.96                               | 1.0      | 99.00 | [29] |
|       | 螯合树脂     | 22.50                               | 3.1      | 95.00 | [30] |
| 生物法   | 小球藻      | —                                   | 6.0~9.0  | 80.00 | [32] |
|       | 大肠杆菌     | 0.10                                | 6.0~7.0  | 46.00 | [33] |
|       | 好氧颗粒     | 14.40                               | 6.0      | 96.00 | [37] |
|       | 活性污泥     | —                                   | 7.0      | 98.39 | [38] |
|       | 微生物      | 0.68                                | 7.5~8.5  | 99.00 | [39] |
|       | 石灰石+活性污泥 | 0.81                                | 7.0~10.0 | 99.00 | [40] |
| 溶剂萃取法 | 氯仿       | —                                   | 7.0      | 99.00 | [44] |
|       | P204     | —                                   | 2.0~2.5  | 98.50 | [45] |

3 结论与展望

工业废水是一个复杂的体系,其中含有较多的共存离子。上述各种处理含铍废水方法中,吸附法具有选择性高、吸附容量大等优点,不过,吸附法目前处在实验室试验阶段,很少有报道评估吸附材料在实际废水应用中的效果;另外,吸附法试验阶段中效果最佳的吸附材料存在颗粒较小、难以回收的缺点。而生物法中的活性污泥已被评估可用于真实废水的处理,但难以处理高浓度含铍废水。鉴于以上分析,寻找成本更低、效果更好、易于生产、方便回收、绿色可降解的处理材料是当前处理工业铍废水的主要研究内容。关于研究适用于处理含铍工业废水的新方法,以下几点可能成为重点研究方向。

1)高选择吸附性能吸附剂的制备。碳酸根、磷酸根和羟基等基团对铍具有较强的亲和性,通过负载这种基团可达到吸附剂对铍选择性的改进;将改性后的吸附剂制备成凝胶材料以便于吸附剂的回收利用。

2)开发高吸附容量的生物吸附剂。目前的生

物吸附材料具有高回收率及深度处理的优点,通过筛选高吸附容量的微生物、细菌及植物等,来改进生物法吸附容量小的缺点。生物法由于其可再生、高回收及环境友好等优点,可能会成为处理含铍废水的热点。

3) 开发新型处理工艺。根据各种处理方法的优劣进行组合,产生互补的效果,这种双重处理方法最主要的优势是根据其中各种方法的优缺点进行互补从而达到一个最优的处理效果。

总之,未来对铍废水的处理一方面是寻找吸附量大及解吸效果好的吸附材料和生物材料,以及能够解决沉淀法铍回收困难的方法,另一方面是通过寻找联合处理中最有利的处理方法以达到环境友好、处理效果强以及对铍进行回收利用的目的。

[参考文献]

[1] 李诚星. 含铍废水生物法治理工程技术研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010.  
LI Chengxing. Engineering study on biological treatment of beryllium-containing wastewater [D]. Changsha: Central South University, 2010.

- [2] ZUCAA M L C, FINKEL R, MARTINELLI R, et al. Measurement of beryllium in biological samples by accelerator mass spectrometry: applications for studying chronic beryllium disease [J]. Chemical Research in Toxicology, 2004, 17(12): 1614–20.
- [3] SUTTON M, BIBBY R K, EPPICH G R, et al. Evaluation of historical beryllium abundance in soils, airborne particulates and facilities at Lawrence Livermore National Laboratory [J]. Science of the Total Environment, 2012, 437(12): 373–383.
- [4] DE S A. Indirect complexometric determination of beryllium [J]. Talanta, 1975, 22: 910–911.
- [5] KILINC E, BAKIRDERE S, YAMAN M. Trace level determination of beryllium in natural and flavored mineral waters after pre-concentration using activated carbon [J]. Food Additives and Contaminants Part a-Chemistry Analysis Control Exposure & Risk Assessment, 2011, 4(28): 455–460.
- [6] DEHGHAN P, ABBASI M, MOFARAHI M, et al. Adsorption of synthetic and real Kinetic Hydrate Inhibitors (KHI) wastewaters on activated carbon: adsorption kinetics, isotherms, and optimized conditions [J]. Separation Science and Technology, 2021, 56(13): 2266–2277.
- [7] 伍敏瞻, 张政科, 陈思莉, 等. 水体突发铍污染应急吸附材料筛选实验研究 [J]. 水处理技术, 2021, 47(5): 78–82.
- WU Minzhan, ZHANG Zhengke, CHEN Sili, et al. Experimental study on screening of emergency adsorption materials for sudden beryllium pollution in water body [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(5): 78–82.
- [8] 任刚, 余燕, 叶智新, 等. 壳聚糖改性沸石吸附废水中铍(Be)的试验研究 [J]. 安全与环境学报, 2016, 16(6): 208–213.
- REN Gang, YU Yan, YE Zhixin, et al. Adsorption of beryllium (Be) from wastewater by chitosan modified zeolite [J]. Journal of Safety and Environment, 2016, 16(6): 208–213.
- [9] AL-SAAD K A, AMR M A, HADI D T, et al. Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water [J]. Nuclear Sciences and Applications, 2012, 45(2): 335–346.
- [10] KOTARO, BESSHO, NAOKI, et al. Adsorption behavior of beryllium (II) on copper-oxide nanoparticles dispersed in water: a model for  $7\text{Be}$  colloid formation in the cooling water for electromagnets at high-energy accelerator facilities [J]. Original Papers Analytical Sciences, 2014, 30(11): 1069–1074.
- [11] DAN Y, XU L, QIANG Z, et al. Preparation of green biosorbent using rice hull to preconcentrate, remove and recover heavy metal and other metal elements from water [J]. Chemosphere, 2021, 262: 127940.
- [12] 刘霞. 国内外重金属废水处理新技术的研究进展 [J]. 信息记录材料, 2020, 21(1): 13–14.
- LIU Xia. Research progress of new technologies for heavy metal wastewater treatment at home and abroad [J]. Information Notes, 2020, 21(1): 13–14.
- [13] ZHAO X, SU Y, WANG H, et al. Modification of activated carbon from agricultural waste lotus leaf and its adsorption mechanism of beryllium [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2023, 40(1): 255–266.
- [14] ZHAO X, SU Y, LEI Z, et al. Adsorptive removal of beryllium by Fe-modified activated carbon prepared from lotus leaf [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 30(7): 18340–18353.
- [15] ZHAO X, DONG S, WANG H, et al. Preparation of porous calcium carbonate biochar and its beryllium adsorption performance [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(3): 110102.
- [16] 姜科, 周康根, 杨有才. 铁氧体沉淀法处理工业含铍废水研究 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2018(6): 83–86.
- JIANG Ke, ZHOU Kanggen, YANG Youcai. Removal of beryllium from industrial wastewater by ferrite precipitation process [J]. Nonferrous Metal (Smelting Section), 2018(6): 83–86.
- [17] 徐学军, 李严辉. 含铍污水处理方法研究 [J]. 稀有金属, 2007(S1): 59–63.
- XU Xuejun, LI Yanhui. Contains the acupuncture needle sewage treatment method research [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2007(S1): 59–63.
- [18] 谢锟, 魏清伟, 张伟, 等. 聚合硫酸铁去除水体微塑料颗粒的研究 [J]. 广东化工, 2021, 48(7): 92–95.
- XIE Kun, GUO Qingwei, ZHANG Wei, et al. Study on removal of microplastic particles from waters by PFS [J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(7): 92–95.
- [19] 李晓溪. 三氯化铁对活性污泥系统效能的影响 [J]. 供水技术, 2019, 13(5): 23–26.
- LI Xiaoxi. Effect of ferric chloride on the efficiency of activated sludge system [J]. Water Supply Technology, 2019, 13(5): 23–26.
- [20] 陈鹤文, 张晓嘉, 谢海英, 等. 化学沉淀法对金属铍的去除性能试验研究 [J]. 供水技术, 2011, 5(6): 16–18.
- CHEN Hewen, ZHANG Xiaojia, XIE Haiying, et al. Removal of beryllium from water by chemical precipitation [J]. Water Technology, 2011, 5(6): 16–18.
- [21] 高湘, 刘晨宇, 向长辉, 等. 预处理/Fenton 氧化/混凝沉淀/砂滤处理五金加工废水 [J]. 水处理技术, 2021, 47(1): 130–133.
- GAO Xiang, LIU Chenyu, XIANG Changhui, et al. Treatment of metals processing wastewater using pretreatment, fenton oxidation, coagulation sedimentation and sand filtration process [J]. Technology of Water Treatment, 2021, 47(1): 130–133.
- [22] 张灏, 王东文, 潘社奇. 含铍分析废液的处理技术 [J]. 工程物理研究院科技年报 2003(1): 339–340.
- ZHANG Hao, WANG Dongwen, PAN Sheqi. Treatment of waste liquor containing beryllium [J]. China Academy of Engineering Physics Annual Report, 2003(1): 339–340.
- [23] 王世军, 李晖, 李军义. PAC、PAM 在铍铜污水动态处理中

- 的应用研究[J]. 工业水处理, 2019, 39(9): 84–86.
- WANG Shijun, LI Hui, LI Junyi. Application of PAC and PAM in dynamic treatment of beryllium copper wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2019, 39(9): 84–86.
- [24] 敏敏. 化学沉淀法去除饮用水中铍的试验研究[J]. 微量元素与健康研究, 2011, 28(3): 62–63.
- PENG Min. Removal of beryllium from drinking water by chemical precipitation method[J]. Studies of Trace Elements and Health 2011, 28(3): 62–63.
- [25] ZHAO X, SU Y, HAO X, et al. Effect of mechanical-chemical modification on adsorption of beryllium by calcite [J]. Environment Science and Pollution Research, 2023, 30(60): 125241–125253.
- [26] 许海萍, 李龙杰, 展鹏. 天生我铍必有用[J]. 大学化学, 2020, 35(11): 17–20.
- XU Haiping, LI Longjie, ZHAN Peng. The ugly-duckling story of beryllium[J]. University Chemistry, 2020, 35(11): 17–20.
- [27] BASARGIN N N, MIROSHNICHENKO O V. Beryllium (II) sorption from aqueous solutions by polystyrene-based chelating polymer sorbents[J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 57(5): 759–762.
- [28] 徐根良, 肖大松, 肖敏. 重金属废水处理技术综述[J]. 水处理技术, 1991(2): 4–13.
- XU Genliang, XIAO Dasong, XIAO Min. Review of the treatment technology of wastewater containing heavy metals[J]. Technology of Water Treatment, 1991(2): 4–13.
- [29] EL-MAGIED M A A, MANSOUR A, ALSAYED F A A G, et al. Biosorption of beryllium from aqueous solutions onto modified chitosan resin: equilibrium, kinetic and thermodynamic study [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39(11): 1597–1605.
- [30] EL-SOAD A M A, EL-MAGIED M O A, ATREES M S, et al. Synthesis and characterization of modified sulfonated chitosan for beryllium recovery [J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 139: 153–160.
- [31] TANVEER M, WANG L. Potential targets to reduce beryllium toxicity in plants: a review [J]. Plant Physiology and Biochemistry, 2019, 139: 691–696.
- [32] GATEWOOD P L, SNEDDON J. Removal and recovery of beryllium in waters by *Chlorella vulgaris*[J]. Journal of Environmental Science and Health Part A, 1990, 25(1): 21–28.
- [33] ALLER A J, ROBLES L C. Immobilized bacterial cells as bio-sorbent for toxic elements[J]. Quim Anal (Barcelona), 1995, 15: 21–31.
- [34] PERRIELLO F A. Remediation of metal contaminants with hydrocarbon-utilizing bacteria[P]. United States, US 6923914, 2005.
- [35] 孙芳, 孙卫玲. 曝气生物滤池处理高氨氮含铍废水研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(4): 153–157.
- SUN Fang, SUN Weiling. Treatment of Beryllium containing wastewater with high ammonia concentration by biological aerated filters [J]. Environmental Science and Technology, 2012, 35(4): 153–157.
- [36] VETRIVEL S A, DIPTANGHU M, EBHIN M R, et al. Green algae of the genus *spirogyra*: a potential absorbent for heavy metal from coal mine water[J]. Remediation Journal, 2017, 27(3): 81–90.
- [37] SUN F, SUN W L, SUN H M, et al. Biosorption behavior and mechanism of beryllium from aqueous solution by aerobic granule [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 172(2): 783–791.
- [38] 庄明龙, 柴立元, 闵小波, 等. 活性污泥对废水中铍的吸附与解吸[J]. 水处理技术, 2006, (2): 45–48.
- ZHUANG Minglong, CHAI Liyuan, MIN Xiaobo, et al. Adsorption and desorption of beryllium in wastewater by activated sludge[J]. Technology of Water Treatment, 2006(2): 45–48.
- [39] 闵小波, 柴立元, 庄明龙, 等. 石灰中和生物净化处理含铍废水[J]. 中国有色金属学报, 2005(8): 1289–1293.
- MIN Xiaobo, CHAI Liyuan, ZHUANG Minglong, et al. Treatment of beryllium containing wastewater by lime neutralization and biological technique[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005(8): 1289–1293.
- [40] 方彦霞, 齐白羽, 张彦琴, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铍冶炼过程中的铍、铁、铝和硅[J]. 理化检验(化学分册), 2016, 52(1): 80–82.
- FANG Yanxia, QI Baiyu, ZHANG Yancui, et al. Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy simultaneous determination of beryllium, iron, aluminum, and silicon in beryllium smelting process [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2016, 52(1): 80–82.
- [41] 刘军, 孙洪涛, 李晖, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定铍中氧化铍的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(12): 1452–1454.
- LIU Jun, SUN Hongtao, LI Hui, et al. Determination of beryllium oxide in Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 55(12): 1452–1454.
- [42] 门彬, 王东升. 重金属废水处理方法综述[J]. 水工业场, 2011(8): 65–68.
- MEN Bin, WANG Dongsheng. Review on treatment methods of heavy metal wastewater [J]. Industrial Water Treatment, 2011(8): 65–68.
- [43] 杨亮, 陈东. 重金属废水传统处理技术的研究综述[J]. 广东化工, 2017, 44(17): 144–145.
- YANG Liang, CHEN Dong. Review of traditional treatment technology for heavy metal wastewater[J]. Guangdong Chemical, 2017, 44(17): 144–145.
- [44] 夏国定, 段春才. 硫酸-萃取法制取氧化铍工艺研究[J]. 新疆有色金属, 1990(3): 10–15.
- XIA Guoding, DUAN Chuncai. Research for the production of beryllium oxide by the sulphate solvent extraction process [J].

- Xinjiang Nonferrous Metal, 1990(3): 10–15.
- [45] 肖超, 李婕, 吴海国. 硫酸法提取铍工艺中铝杂质分离的研究现状[J]. 稀有金属与硬质合金, 2013, 41(3): 8–10, 27.  
XIAO Chao, LI Jie, WU Haiguo. The latest research on the aluminum separation during beryllium extraction with sulfuric acid [J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2013, 41(3): 8–10, 27.
- [46] BABA A A, OLAOLUWA D T, ALABI A G F, et al. Dissolution behaviour of a beryl ore for optimal industrial beryllium compound production [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2018, 57(2): 210–218.
- [47] BABA A A, OLAOLUWA D T, BALOGUN A F, et al. Extraction equilibrium conditions of beryllium and aluminium from a beryl ore for optimal industrial beryllium compound production [J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2019, 58(2): 232–240.
- [48] MEERAVALI, N, MADHAVI K, KUMAR S J. A novel surfactant assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the removal/recovery of beryllium from industrial effluents [J]. Desalination and Water Treatment, 2018, 101: 283–290.
- [49] 雷湘. 从高氟硫酸铍溶液中萃取铍工艺研究[J]. 有色金属(冶炼部分), 2019(10): 30–32.  
LEI Xiang. Study on extraction of beryllium from Beryllium sulfate solution with high fluorine content[J]. Nonferrous Metal, 2019(10): 30–32.
- [50] 刘珍珍, 刘勇, 刘牡丹, 等. 溶剂萃取法从含铍溶液中分离铍[J]. 有色金属(冶炼部分), 2012(5): 37–39.  
LIU Zhenzhen, LIU Yong, LIU Mudan, et al. Beryllium separation from beryllium containing solution with solvent extraction method[J]. Nonferrous Metal, 2012(5): 37–39.

### Review of beryllium removal from industrial wastewater

ZHAO Xu<sup>1</sup>, LEI Zhiwu<sup>2</sup>, SUN Yige<sup>3</sup>, WANG Qingliang<sup>2</sup>, HU Eming<sup>2</sup>, WANG Hongqiang<sup>2</sup>, LYU Junwen<sup>2</sup>

(1. School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China;

2. School of Resource Environment and Safety Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China;

3. College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230000, China)

**Abstract:** Beryllium is a kind of toxic metal that will cause significant harm to the human body. Industrial production will produce much beryllium wastewater, resulting in high ecological risk. Based on previous studies, this paper reviewed the advantages and disadvantages of different treatment methods (precipitation, adsorption, ion exchange, solvent extraction, and biological method) on the removal of beryllium from beryllium-containing wastewater in terms of material dosage, pH value required for treatment, treatment selectivity, removal efficiency, removal mechanism, and recovery performance. In order to provide reference for the development of green and efficient beryllium removal methods and comprehensive utilization of beryllium resources. The traditional precipitation method produces secondary pollution when treating beryllium wastewater, and the amount of precipitating agent is significant. Although the adsorption method can recover beryllium, the competitive ions impact the adsorption effect and the high adsorption cost. The development of new adsorption materials and the preparation of cheap adsorbents can improve its industrial application value. The ion exchange method can also recover beryllium, but the process wastewater is challenging to treat, and the resin is easy to oxidize and fail, and the cost is high. The solvent extraction method is mainly used in the extraction stage of mining processing and is unsuitable for treating industrial beryllium wastewater. Biosorbent materials based on biological modification have the advantages of low usage, a wide range of treatments, easy to cause secondary pollution and strong selective adsorption ability. Therefore, research and development of new treatment technology, seeking environmentally friendly, low price, excellent treatment performance of treatment methods, is needed to achieve efficient treatment of beryllium-containing wastewater development trends. The following points may be the focus of research: preparation of adsorbents with high selective adsorption properties for beryllium, such as adsorbents loaded with groups such as carbonate, phosphate, and hydroxyl; Developing biosorbents with high adsorption capacity; Combining the advantages of various treatment methods, a new treatment technology is developed.

**Key words:** wastewater containing beryllium; beryllium recovery; beryllium removal; precipitation method; adsorption method; biological method; ion exchange method; solvent extraction method