DOI:10.12119/j.yhyj.201904013

硼吸附材料研究进展

林创辉[1],陈子尚[1],梁小平[1],姚　肖[1],王鈋莹[1],刘志锋[2],朱云鹏[3]
(1. 分离膜与膜过程国家重点实验室,天津工业大学材料科学与工程学院,天津　300387;
2. 天津城建大学材料科学与工程学院,天津　300384;3. 青海大学机械工程学院,青海 西宁　810016)

摘　要:硼化物因具有质轻、阻燃、耐热、高硬、耐磨等优良性能而应用广泛,目前国内硼资源开发力度不足导致硼进口量高达70%。随国内盐湖与海水资源开发产业兴起,利用提硼彻底、工艺简洁、材料可循环利用的吸附法从水溶液中分离提取硼资源成为研究热点。综述了国内外多种无机硼吸附材料、有机硼吸附材料、有机－无机杂化硼吸附材料的研究现状,重点对比了有机硼吸附材料中的螯合树脂型和螯合膜型材料,并对硼吸附材料的发展趋势进行了展望,为盐湖卤水提硼及海水淡化提硼产业技术开发中硼吸附材料的选择提供参考。

关键词:硼资源;硼吸附材料;螯合树脂;螯合膜
中图分类号:TQ128　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008－858X(2019)04－0082－09

硼产品种类繁多,如冰硼酸、硼砂、硼钢、高硼玻璃等;且应用广泛,是现代医药[1－2]、农业[3]、纺织[4－5]、电子[6－7]、玻璃[8]、核工业[9]中不可或缺的原料。地壳中的硼主要包括硼矿石及含硼水溶液,其中水溶液中的硼多以硼酸及硼酸多聚物的形式分布于盐湖和海水中。例如,国内盐湖硼资源储量约$1\ 800\times10^4$ t[10],其中青海省拥有12个硼矿(液)区[11],查明的硼矿保有量为$1\ 673\times10^4$ t,大部分以盐湖卤水的形式存在。目前青海盐湖的硼酸年产量约9×10^4 t,而需求量高达30×10^4 t,远不能满足需求。因此如何更高效的从含硼水溶液中分离提取硼资源成为未来硼工业的发展趋势。目前盐湖卤水提硼的方法有酸化法[12－13]和沉淀法[14－15],其中酸化法多采用硫酸酸化析出,硼回收率为60%～75%,沉淀法采用活性氧化镁与石灰乳等沉淀提取,硼回收率为60%。未能回收的硼酸不仅造成了资源的浪费,而且影响后续锂镁资源的开发。海水淡化提硼主要采用反渗透法[16],存在操作压力大、膜污染、产生浓缩液等弊端。

吸附法具有脱硼彻底、工艺简单、吸附材料可循环使用等优点,成为最具有发展前景的水溶液提硼方法。吸附法按吸附方式可分为物理吸附和化学吸附。物理吸附包括静电吸附作用和氢键吸附作用等。化学吸附主要指螯合反应,利用顺式邻位以及间位双羟基官能团与硼酸或硼酸根阴离子发生络合,形成结构稳定的环状酯化物,具有较强的结合强度,不同环境下的反应机理如图1和图2所示。本文对国内外众多硼吸附材料进行了研究总结,按材料类型将其分为无机吸附材料、有机吸附材料、有机—无机杂化吸附材料,并对各类型吸附材料性能进行研讨与展望。

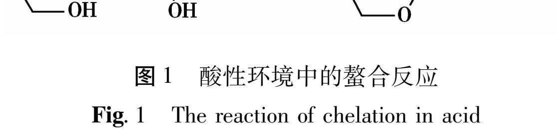

图1　酸性环境中的螯合反应

Fig. 1　The reaction of chelation in acid

收稿日期:2018－05－24;**修回日期**:2018－06－22
基金项目:教育部创新团队发展计划项目(IRT－17R80);大学生创新创业训练计划项目(2017100588125)
作者简介:林创辉(1997－　),男,主要研究方向功能材料开发。Email:1298365854@qq.com。
通信作者:梁小平(1970－),女,博士,教授,主要功能材料及无机纤维应用开发研究工作。Email:tjpulxp@tjpu.edu.cn。

1　无机吸附材料

现有的无机硼吸附材料包括活性炭、无机金属化合物、天然无机吸附材料等，多数为物理吸附。活性炭是最具有代表性的无机吸附材料[17]，因超高的比表面积，拥有很强的吸附能力，在工业和环境领域应用广泛。有研究将活性炭在水杨酸中浸润[18]，得到的材料吸附硼性能得到了显著的提高，在 10 min 内达到吸附平衡。然而在现有的研究中较少使用活性炭脱硼，虽其易制得且价格低廉，但吸附选择性较差[19]，针对硼的吸附能力较弱，同时循环使用困难，在工业生产中难以实现大规模应用。

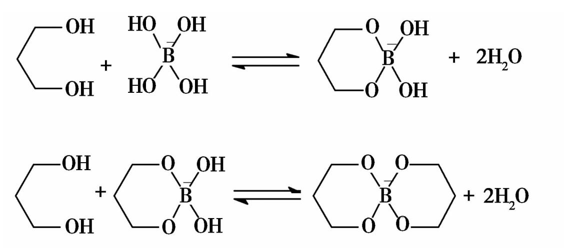

图 2　碱性环境中的螯合反应

Fig. 2　The reaction of chelation in alkali

无机金属化合物吸附材料是利用氢氧化物或金属氧化物水合作用后的羟基与硼溶液中硼酸根阴离子发生共沉淀反应的原理，反应生成金属硼酸盐，进而达到将硼酸从溶液中分离的效果，硼酸根阴离子与氢氧化镁、氢氧化铝反应机理如图 3 和图 4 所示。刘玉胜[20]研究以氢氧化镁为吸附剂去除盐湖和海水中的硼酸的方法，溶液中的氢氧化镁的总量越多，除硼效率越高。并得出其在卤水中反应时，应在 70% ~80% 为宜的结论。此外通过实验研究表明，反应时间对卤水中的硼吸附效果无影响，说明其对硼的吸附是极其迅速的。Bouguerra[21]研究发现 0.8 g 的活性 Al_2O_3 在 5 mg/L的硼溶液中吸附效果达 40%，且吸附量随 pH 值得上升而增加。除此之外，CeO_2 和 Fe_2O_3 也常被用作硼吸附材料[22]。闫春燕[23]对不同条件下 CeO_2 水溶液提硼效果进行了研究，结果表明，采用不同热处理方式制备得到的 $CeO_2 \cdot nH_2O$ 的硼酸吸附量随着水热时间的延长、水热温度的升高及煅烧温度的升高而逐渐降低；金属离子的掺杂以及载体负载均不利于硼酸吸附量的提高。无机金属化合物吸附材料成本低廉、适用性广、来源广泛，但吸附效果较差，且吸附过程中碱金属离子会干扰硼酸的分离[19]，无法长期使用。

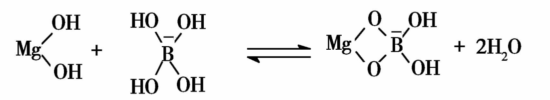

图 3　硼酸根阴离子与氢氧化镁反应机理

Fig. 3　The reactions of borate anion with $Mg(OH)_2$

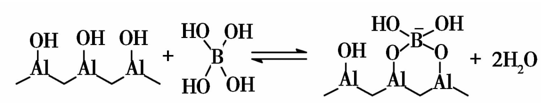

图 4　硼酸根阴离子与氢氧化铝反应机理

Fig. 4　The reactions of borate anion with $Al(OH)_3$

天然无机吸附材料主要指天然矿物质，如海泡石[24]、红泥[25]、明矾石等[26]，主要利用物理沉降原理。Jalali 等[27]准备了土石、高岭石、废石等天然材料对含硼水溶液进行吸附研究，结果表明，利用 $FeCl_3$ 进行化学改性有助于硼吸附过程。天然无机吸附材料不仅来源广泛、价格低廉，而且大都对环境友好，无二次污染，但低吸附量成为限制其发展的主要因素。

总之，无机硼吸附材料具有廉价易得、方法简单、适用环境广等优势，但普遍存在吸附选择性差、吸附量偏低且循环再利用性比较差的问题。此外在盐湖及海水提硼过程中，新加入的无机离子会不同程度上污染水质，需二次去除，不适用于高精度提硼。

2　有机吸附材料

2.1　有机螯合树脂

有机聚合物螯合树脂在硼吸附有机吸附材料最具代表性，如今已有 50 多年的发展历史。螯合树脂上通常接枝了大量多羟基官能团，可与硼酸发生螯合吸附反应，从而达到硼与溶液分离的效果。分离结束后的螯合树脂可以使用稀酸脱附出硼，洗脱液经蒸发浓缩、冷却结晶后得到硼酸。

葡甲胺（NMDG）分子式 $C_7H_{18}NO_5$（结构如图 5所示），易溶于水，微溶于乙醇，是最早用于吸

附研究的功能单体。葡甲胺分子上拥有一个仲胺基（ - NH - ）和五个相邻羟基，可通过仲氨基接枝到聚合物骨架材料上，仲胺基 N 上的孤对电子使其拥有较大电子云密度，容易发生亲核取代反应，由此得到的硼螯合树脂对硼酸有较强的螯合作用。此外，接枝后生成叔胺基，能够进一步加强螯合效果。已有研究认为[28]，一方面接枝后形成的叔胺基可以吸收络合过程中所释放形成的氢质子，促使反应向正应方向进行；另一方面络合后形成的螯合物内的硼存在一个空轨道，能够与叔胺基 N 的一对孤对电子面形成配位，使螯合物结构趋于稳定。葡甲胺类螯合树脂吸附材料已有商业化的开发和生产，包括外产的 Amberlite RA - 743、Dowex BSA - 1、Dowex 2x8、Dowex XUS - 43594、Purolite S - 108、Diaion CRB 系列树脂和国内产的 D564、XSC - 700 树脂等。

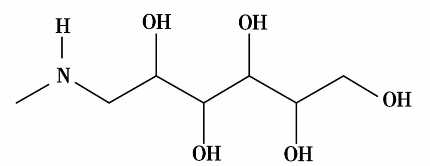

图 5 葡甲胺结构

Fig. 5 Meglumine structure

Lyman 等[29]先用葡甲胺作为功能单体，选择氯甲基化聚苯乙烯作为骨架结构，制备得到葡甲胺功能化硼螯合树脂。但发现氯甲基化聚苯乙烯为疏水性材料，在水溶液中会阻碍传质，降低硼的吸附性能，因此具有一定的局限性。随着研究进行，疏水树脂逐渐被大孔型树脂替代，如最初的凝胶型树脂 Amberlite XE - 143 及随后被广泛应用的 AmberliteXE - 243 特效树脂[30]，XE - 243 后改为 Amberlite IRA - 743。肖应凯等[31]和邓绍雄等[32]先后对 743 树脂进行研究，发现硼酸溶液的 pH、溶液温度等因素均会影响 743 树脂吸附性能，其峰值吸附量约为 1.30 mmol/g，对硼酸回收率约为 90%，吸附量高于其他商品树脂。743 树脂吸附后可用硫酸洗脱、碱洗将树脂还原，反复操作后任然具有较高的机械性能。通过改进合成工艺，增加有机骨架基质上可供吸附材料负载的表面积，同时合理增加葡甲胺接枝量，来提高该新型硼螯合树脂的吸附效果。孔亚杰等[33]研究了 D403 型树脂的盐湖卤水提取硼酸效果试验，并探究流速对吸附性能的影响，发现随着流速的增大硼吸附量逐渐减小，流速过小不利于传质及离子扩散，吸附量也随之下降。近年来，一些学者使用聚甲基丙烯酸缩水甘油酯（GMA）及其共聚物这类亲水性材料作骨架，其吸附性能进一步提高。王丽娜等[34]采用甲基丙烯酸缩水甘油酯和三甲基丙烯酸三甲醇基丙烷酯（TRIM）的大孔共聚物作为骨架，选择葡甲胺为功能单体，得到新型螯合树脂。GMA - TRIM - NMDG。实验发现该树脂中 GMA 含量对硼吸附量产生较大影响，当 GMA 含量最大时硼吸附量达到0.60 mmol/g。该材料选择性高、吸附速度快，符合吸附动力学中的颗粒扩散模型。

有研究选择其他脂肪型多羟基物质作功能单体代替葡甲胺合成新型硼螯合树脂，常用的功能基有缩水甘油（glycidol）、2 - 羟基乙胺基 - 2,3 - 丙二醇（HEP）等。这些脂肪型的螯合树脂功能单体中邻位或间位的顺式羟基官能团，能与硼酸分子或硼酸根阴离子发生络合反应。除了众多羟基官能团外还拥有胺基或亚胺基结构，它们能够修饰骨架基质，有助于协同吸附作用。Yavuz 等[35]采用核壳型亚氨基丙烯乙二醇官能团作为吸附基团，原子转移自由基聚合方法制备新型螯合树脂吸附材料。实验测得该类吸附材料拥有较高吸附容量，最高可达 3 mmol/g，且受其基本不受其他金属离子干扰，并可以在 30 min 内达到吸附平衡，但其洗脱性能差，循环利用能力不足。Gazi等[36]将甲基丙烯酸缩水甘油脂聚合物（PGMA）作为吸附材料，经 2 - 羟基乙胺基 - 2,3 - 丙二醇（HEP）官能团改性接枝于苯乙烯—二乙烯基苯（PS - DVB）上，制备出毛发状含有多羟氨基官能团的新型螯合树脂。该新型吸附材料吸附速率较快，在两分钟内便可在 100×10^{-6} 硼酸溶液中达到吸附平衡，而一般商业树脂的吸附平衡时间都在 30 min 以上；吸附量达到3.28 mmol/g，达到了理论值，性能上远优于其它吸附材料。该螯合树脂嫁接长度可控，为后来的研究者提供了更多的改性可能。

在已报道的相关研究中，虽然大多数研究者选择葡甲胺类脂肪型多羟基硼螯合树脂作为研究对象，但近两年来陆续出现芳香型多羟基单体功

能化硼螯合树脂的合成研究。研究者选择多羟基酚类、水杨酸类及其衍生物作为吸附功能单体,其机理是利用的是苯环上邻位或间位羟基对溶液中硼或硼酸根起到螯合作用,反应过程如图 6 所示。

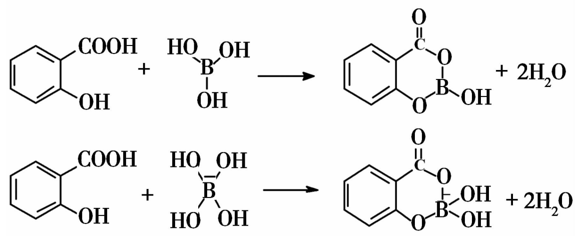

图 6　硼酸与硼酸根阴离子与水杨酸类树脂反应机理

Fig. 6　The reactions of boric acid and borate anion with salicylic acid

Yu 等[37]在研究中通过反悬浮聚合的方式制备了一种新型的水杨酸—甲醛型功能性聚合物球型树脂(DFP)。这种树脂在中性与碱性的条件下均能够保持较高的吸附量,在 pH = 9. 11 时达到最大吸附量 1. 04 mmol/g,且吸附量随着硼酸的浓度升高呈上升趋势。同时钠离子和钙离子的存在可以在一定程度上促进硼的吸附。陈少峰[38]采用反相悬浮聚合工艺对水杨酸(SA)、4 - 羟基水杨酸(DHBA)、邻苯二酚(CT)、苦杏仁酸(MA)、没食子酸(GA)等芳香类物质进行缩聚,得到 SA - BCR、DHBA - BCR、MA - BCR、GA - BCR、CT - BCR、SA - CT - BCR 系列缩聚型硼螯合树脂。在对 SA - BCR 的吸附性能研究中,使用模型拟合的方法得到的最大吸附量 0. 560 mmol/g,水杨酸有效作用率 25. 0% 。进一步对氯球骨架基质修饰,制备得到 PS - ASA 硼螯合树脂并实验测得硼酸最大吸附量为 0. 234 mmol/g, 其功能基团有效利用率为 14. 5% 。各类有机螯合树脂硼吸附材料的性能对比如表 1 所示。

表 1　有机螯合树脂硼吸附材料性能

Table 1　Adsorption properties of organic boron chelating resins

吸附材料名称	吸附功能基	骨架材料	吸附模式	吸附量/($mmol \cdot g^{-1}$)	参考文献
Amberlite IRA - 743	NMDG	PS	静态	1. 30	[31 - 32]
XSC - 700	NMDG	PS	静态	1. 27	[39 - 40]
D564	NMDG	PS	静态	1. 54	[41]
D403	NMDG	PS	静态	0. 88	[42]
Diaion CRB - 02	NMDG	PS	静态	0. 69	[43]
Purolite S - 108	Complex amino	PS	静态	0. 58	[44]
Dowex 2x8	Methyletha	PS	动态	3. 40	[45]
GMA - TRIM - NMDG	NMDG	GMA - TRIM	静态	1. 15	[46]
GMA - EDM - NMDG	NMDG	GMA - EDM	静态	1. 11	[47]
CCTS - NMDG	NMDG	CCTS	动态	2. 10	[48]
GMA - MMA - DVB - HEP	GMA - MMA - DVB	HEP	静态	1. 60	[49]
PS - DVB - GMA - HEP	PS - DVB - GMA	HEP	静态	3. 28	[36]
PS - DVB - NVF - glycidol	PS - DVB - NV	glycidol	静态	2. 9 - 4. 0	[50]
DHPVC - GMA - glycidol	DHPVC - GMA	glycidol	静态	2. 00	[51]
邻苯二酚 - 甲醛型硼螯合树脂	邻苯二酚	酚醛缩聚	静态	0. 57	[52]
DHBA - 苯酚 - 甲醛型硼螯合树脂	DHBA	酚醛缩聚	静态	1. 36	[37]
TG 凝胶型硼吸附材料	单宁酸	酚醛缩聚	静态	1. 05	[53]

总之，螯合树脂硼吸附材料具有的高选择性和高吸附性，且具有一定的机械性能，有利于循环吸附，且具备流程简单、操作方便、无二次污染等优点，但成本价过高，废弃后难处理。此外，螯合树脂硼吸附材料吸附硼酸时对样品浓度要求不高，在不同含硼程度盐湖和海水中均可使用，在水溶液提硼工业中具有很大发展前景。

2.2 有机螯合膜

近年来，新兴的具有硼酸吸附功能的有机螯合膜也被广泛应用于水溶液提硼中，特别是海水淡化的硼吸附功能膜[54]。其机理与有机螯合树脂类似，即在膜材料表面接枝多羟基官能团，通过螯合反应吸附硼酸。并通过对膜材料的表面改性，获得具有高效吸附功能层的特效有机螯合膜。

王喆等[55]对纤维膜进行电纺和表面改性，制备了聚甲基丙烯酸甲酯—甲基丙烯酸甲酯—丙二胺P（GMA－t－NMDG）功能化聚丙烯腈纳米纤维膜。采用功能化的聚丙烯腈纳米纤维垫，分别在1.1 mg/L与0.49 mg/L硼酸水溶液中静态吸附，结果表明pH在6.0～7.0时螯合膜达到最大吸附量，且对极低浓度的硼酸溶液的吸附效果可观，这进一步验证了有机螯合膜在反渗透领域应用的潜力。杜西兰等[56]在微孔膜表面接枝带有多羟基的醇类聚合物，制备出PSF－g－PHPMA、PSF－g－PGMHP、PSF－g－PHAEM三种多元醇接枝聚砜膜。研究结果表明，达到吸附平衡时的硼吸附量分别为0.20 mmol/g、0.44 mmol/g和0.46 mmol/g，吸附动力学符合pseudo-second-order kinetics模型。产物经动态吸附测试发现，硼浓度越高时动态硼吸附量越大，且在不影响高吸附速率的情况下，可通过优化结构提高吸附量。现有的各类有机螯合膜硼吸附材料的性能对比如表2所示。

表2 有机硼螯合膜硼吸附材料性能

Table 2 Adsorption properties of organic boron chelating membrane

吸附材料名称	吸附功能基	骨架材料	吸附模式	吸附量/（$mmol \cdot g^{-1}$）	参考文献
PSF－g－PHPMA	PHPMA	PSF－g	动态	0.20	[56]
PSF－g－PGMHP	PGMHP	PSF－g	动态	0.44	[56]
PSF－g－PHAEM	PHAEM	PSF－g	动态	0.46	[56]
CMPSF－GAMA	GAMA	CMPSF	静态	2.00	[57]
GMA－t－NMDG	NMDG	GMA－t	静态	3.20	[19]

与其它传统吸附材料相比，新型螯合膜硼吸附材料利用膜材料高比表面积的特征，通过控制提高表面接枝率来增大吸附官能团负载量，进而提高吸附量。同时利用膜的高透过性特征，使其具有扩散路径短，吸附效率快的特点，但存在膜污染的问题。高效的膜分离技术在溶液中微量硼酸的提取方面有着广泛地应用前景，该材料具有应用于盐湖深度提硼的潜力[56]。

此外，有机硼吸附材料还包括以植物种子、天然高分子为代表的天然材料。其中枣粽种子[58]、小麦[27]、大米[27]等植物材料具有多孔和麻点的表面结构，能增强吸附效果。壳聚糖等天然高分子材料也曾出现在研究中[59]，吸附量达到0.84 mmol/g，其机械性能较好并能够循环使用。

3 有机—无机杂化吸附材料

近几年，将含硅胶或活性炭等其他无机材料作为基体的新型有机—无机杂化硼螯合树脂的研究逐步增多，其吸附机理与有机螯合吸附材料类似。Kocakerim等[60]将水杨酸负载于活性炭上对盐湖母液进行吸附研究，利用水杨酸上的羟基与羧基与硼酸形成内酯环，从而达到分离的目的。研究发现，活性炭上水杨酸的临界负载量为42.5 wt%，当负载量低于临界值时吸附量也随之降低。Tural等[61]通过水解硅酸乙脂得到的二氧化硅基体与NMDG进行连接，运用溶胶—凝胶合成法得磁性$\gamma-Fe_2O_3-SiO_3-NMDG$，能同时对

硼酸溶液进行物理吸附与化学吸附，吸附率高达到 92%。胡俊威等[62]通过葡甲胺改性活性炭制备了 NMDG – C，在 2.5 mg/L 的硼液中进行吸附测试，并考察了吸附时间、pH、温度和硼初始浓度对吸附效果的影响，并进行了吸附动力学和热力学分析。结果表明使用改性后的活性炭吸附饱和吸附量约为 0.018 8 mmol/g。投加量为1.5 g时，120 min 便能达到吸附平衡，并且溶液中的硼酸浓度小于 0.3 mg/L，达到《饮用水质标准》规定数值（0.5 mg/L）。吸附结束后用 1.342 mg/L 的 KCl 溶液将材料表面硼酸脱除，发现 NMDG – C 仍可继续使用。

徐璐等[63]先用 3 – （2，3 – 环氧丙氧）丙基三甲氧基硅烷（GPTMS）与 NMDG 反应得到葡甲胺改性硅烷偶联剂，再接枝到色谱柱填料二氧化硅基体表面，合成了一种二氧化硅基多羟基硼螯合树脂。结果表明，该螯合树脂在 280 ℃以下具有良好的热稳定性，且吸附量为 1.54 mmol/g。经过 8 次吸附—硫酸解循环后的吸附量仍保持 90%，具有良好地化学稳定性。张茜[64]对球型硅基有机 – 无机杂化硼螯合吸附材料的制备进行研究，以 NMDG 和 GPTMS 为原料，通过开环反应合成前体 1 – [N – 甲基 – D – 葡萄糖胺基] – 2 – 羟基 – 丙氧丙基 – 三甲氧基硅烷（W）。生成的的产物经过纯化、缩聚反应、相悬浮聚合等过程，最终合成有机—无机杂化硼吸附材料。该产物为球形固体颗粒，实验结果显示，吸附材料在 30 ℃时对硼酸的最大吸附量达 1.90 mmol/g。各类有机—无机杂化硼吸附材料的性能对比如表 3 所示。

表 3　有机—无机杂化硼吸附材料性能

Table 3　Adsorption properties of organic – inorganic hybrid boron resins

吸附材料名称	吸附功能基	骨架材料	吸附模式	吸附量 /($mmol \cdot g^{-1}$)	参考文献
Salicylic acid – C	Salicylic acid	C	静态	0.74	[60]
γ – Fe_2O_3 – SiO_3 – NMDG	NMDG	Fe_2O_3 – SiO_3 – NMDG	静态	1.06	[61]
NMDG – C	NMDG	C	静态	1.16	[62]
NMDG – GPTMS – SiO_2	NMDG	GPTMS – SiO_2	静态	1.54	[63]
NMDG – GPTMS – W	NMDG	GPTMS – W	静态	1.90	[64]
MCM – 41 – NMDG	NMDG	MCM – 41	静态	0.80	[65]
TEOS – GPTMS – NMDG – hybridgel	NMDG – hybridgel	TEOS – GPTMS	静态	1.15	[38]
SPC – NMDG	NMDG	Silica – polyallylamine	静态	1.55	[66]
Si – NMDG	NMDG	Silica	静态	1.54	[67]

总之，有机—无机杂化硼吸附材料相比有机硼吸附材料而言，机械性能更加优秀，循环使用周期更长，且具有更佳的耐酸碱性能和耐水性能，同时具有良好的吸附性能，已逐步成为盐湖卤水提硼和海水淡化提硼中最具有发展前景的硼吸附材料。与此同时，采用环保或易降解的无机基体制备“绿色环保”的有机—无机杂化硼吸附材料也是未来材料发展的主流趋势。可见有机—无机杂化硼吸附材料有望取代有机硼吸附材料成为未来商业化应用的主流硼吸附材料。

4　结论与展望

吸附法因脱硼彻底、工艺简单、吸附材料可反复使用等特性成为水溶液提硼的理想方法，在盐湖卤水提硼及海水淡化提硼中备受关注。但现有的硼吸附材料普遍存在吸附容量小的问题，限制其难以实现大规模工业化应用。无机吸附材料成本低廉且工艺简单，而其吸附性能普遍较差且不可循环再利用；有机吸附材料中，螯合树脂吸附材

料吸附能力强,但存在机械性能差、耐酸碱性能和耐水性能差的缺点。螯合膜型吸附材料吸附速率快,设备简单,但存在膜污染的问题,且对吸附环境要求苛刻;有机—无机杂化吸附材料在承接有机螯合树脂型吸附材料吸附速率快等优势的同时,克服了一系列有机材料的劣势,具有良好环境适应能力及机械性能。

就目前而言,虽商业化的硼吸附材料多采用有机螯合树脂,但有机螯合膜与有机—无机杂化硼吸附材料都具备巨大的工业应用潜力。特别是有机—无机杂化硼吸附材料以逐步成为了现阶段硼吸附材料的研究热点,具有广阔的发展前景。其中有机螯合膜硼吸附材料利用膜材料自身的优势,效率高且设备占地面积小,符合工业化的应用条件;有机—无机杂化硼吸附材料机械性能优良,环境适应性好,且具有环保材料的潜力,但现阶段的难点在于寻找合适的基体材料和杂化方法来提高吸附官能团负载量,一旦克服吸附量偏低的问题,将迅速取代有机硼吸附材料,成为盐湖卤水工业和海水淡化工业中硼资源开发的主导材料。

参考文献:

[1] 张英杰, 张治然, 袭荣刚,等. 含硼化合物在癌症治疗方面的研究进展[J]. 解放军药学学报, 2017, (1):75 – 80.

[2] 王震宇, 周伟澄. 有机硼化合物的药理活性及构效关系研究进展[J]. 药学进展, 2009, 33(6): 241 – 246.

[3] Nasef M M, Nallappan M, Ujang Z. Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review [J]. Reactive and Functional Polymers, 2014,85: 54 – 68.

[4] Godbout N, Salahub D R, Andzelm J, *et al*. Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation[J]. Revue Canadienne De Chimie, 1992, 70(2): 560 – 571.

[5] Ezechi E H, Isa M H, Kutty S R, *et al.* Boron recovery, application and economic significance: a review [C] /National Postgraduate Conference (NPC) , 2011. IEEE, 2011: 1 – 6.

[6] 杨芸辉, 王从洋. 有机硅化合物和有机硼化合物在有机半导体材料中的应用[J]. 化学教育, 2016, 37(14): 1 – 6.

[7] 李晓川. 锂硼化合物的结构预测与超导性能分析[D]. 燕山大学, 2013.

[8] 罗大为, 沈卓身. 硅硼玻璃在可伐合金表面的润湿规律[J]. 材料工程, 2009, (11): 80 – 83.

[9] Turner G L, Smith K A, Kirkpatrick R J, *et al*. Boron – 11 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of borate and borosilicate minerals and a borosilicate glass[J]. Journal of Magnetic Resonance, 2015, 67(3): 544 – 550.

[10] 林勇杰, 刘绵平, 刘喜方. 青藏高原盐湖硼矿资源 [J]. 科技导报,2017, (2): 19 – 22.

[11] 王静. 青海省盐湖矿产资源开发环境承载力研究[D]. 北京:中国地质大学(北京), 2015.

[12] 杨鑫,徐徽,陈白珍,等. 盐湖卤水硫酸法提取硼酸的工艺研究[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2008, 31(1): 72 – 77.

[13] 李树生,李洪. 盐湖卤水提取工业硼酸产业化新技术研究 [J]. 盐科学与化工, 2008, 37(4): 1 – 3.

[14] Itakura T,Sasai R,Itoh H. Precipitation recovery of boron from wastewater by hydrothermalmineralization[J]. Water Research, 2005, 39(12): 2543 – 2548.

[15] Remy P, Muhr H, Plasari E, *et al*. Removal of boron from wastewater by precipitation of asparingly soluble salt [J]. Environmental Progress, 2005, 24(1): 105 – 110.

[16] Wang S, Zhou Y, Gao C. Novel high boron removal polyamide reverse osmosis membranes [J]. Journal of Membrane Science, 2018.

[17] 石勇. 流动状态下活性炭吸附除硼研究 [J]. 科技经济市场, 2017, (9): 27 – 28.

[18] Can B. Z, Ceylan Z, Kocakerim M. M. Adsorption of boron from aqueous solutionsby activated carbon impregnated with salicylic acid: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies [J]. Desalination & Water Treatment, 2012, 40(1 – 3):69 – 76.

[19] Guan Z, Lv J, Bai P, *et al*. Boron removal from aqueous solutions by adsorption—A review [J]. Desalination, 2016, 383: 29 – 37.

[20] 刘玉胜, 李法强, 乌志明. 氢氧化镁吸附卤水中硼的研究 [J]. 盐湖研究, 2004, 12(4):45 – 48.

[21] Bouguerra W, Mnif A, Hamrouni B, *et al*. Boron removal by adsorption ontoactivated alumina and by reverse osmosis[J]. Desalination,2008, 223(1): 31 – 37.

[22] Demetriou A,Ioannis Pashalidis I. Adsorption of boron on iron-oxide in aqueous solutions [J]. Desalination & Water Treatment, 2012, 37(1 – 3):315 – 320.

[23] 闫春燕. 无机硼吸附剂的制备、表征及性能研究[D]. 西宁:中国科学院青海盐湖研究所, 2008.

[24] Meşe E, Figen K, Coşkuner Filiz B C, *et al*. Cobalt-boron loaded thermal activated Turkish sepiolite composites () as a catalyst for hydrogen delivery [J]. Applied Clay Science, 2018, 153: 95 – 106.

[25] Battaglia S, Pennisi M. Structural boron as factor controlling illite crystallinity in a mud volcano environment (Northern Apennine, Italy) [J]. Chemical Geology, 2016, 444: 120 – 127.

[26] Öztürk N, Kavak D. Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design [J]. Adsorption-journal of the International

Adsorption Society, 2004,10(3): 245 – 257.

[27] Jalali M, Rajabi F, Ranjbar F, The removal of boron from aqueous solutions using natural and chemically modified sorbents [J]. Desalination & Water Treatment, 2016, 57(18): 8278 – 8288.

[28] 李朝华，苏庆平，唐志坚，等. 我国盐湖卤水提硼的研究进展[J]. 盐业与化工, 2009, 38(2): 44 – 47.

[29] Lyman W R, Preuss A F. Boron-adsorbing resin and process for removing boron compounds from fluids: US, US 2813838 A [P]. 1957.

[30] 钱国强，林雪，何炳林. 硼酸与多羟基化合物的反应及硼选择性树脂[J]. 离子交换与吸附,1994,10(4): 375 – 382.

[31] 肖应凯，刘卫国，肖云. 硼特效树脂离子交换法分离硼的研究 [J]. 盐湖研究,1997,5(2):1 – 6.

[32] 孙国清，邓绍雄. 阴离子螯合树脂吸附硼的研究[J]. 海洋科学, 1994, 18(4): 54 – 58.

[33] 孔亚杰，李海民，韩丽娟. 流速对 D403 型树脂从盐湖卤水中提取硼酸的影响研究[J]. 盐湖研究,2006,14(1):46 – 48.

[34] 王丽娜，齐涛，李会泉. 新型硼螯合树脂的合成及其对盐湖卤水中硼的吸附[J]. 过程工程学报, 2004, 4(6); 502 – 507.

[35] Yavuz E, Gursel Y, Senkal B F. Modification of poly(glycidyl methacrylate) grafted onto crosslinked PVC with iminopropylene glycol group and use for removing boron from water [J]. Desalination, 2013, 310(1):145 – 150.

[36] Gazi M, Galli G, Bicak N. The rapid boron uptake by multi-hydroxyl functional hairy polymers [J]. Separation & Purification Technology, 2008, 62(2): 484 – 488.

[37] Yu S, Xue H, Fan Y, *et al*. Synthesis, characterization of salicylic – HCHO polymeric resinand its evaluation as a boron adsorbent[J]. Chemical Engineering Jourmal, 2013, 219: 327 – 334.

[38] 陈少锋. 多羟基功能化硼螯合树脂的制备及其硼吸附性能研究[D]. 杭州:浙江大学, 2016.

[39] 王美玲，王贯春，付道贵，等. XSC – 700 硼选择性树脂对硼酸的吸附性能研究[J]. 核动力工程, 2012,(S2):120 – 123.

[40] Xiang X, Chen B Z, Shi X C, *et al*. Boron removal from brine by XSC – 700 [J]. Journal of Central South University, 2012, 19 (10): 2768 – 2773.

[41] Liu H, Ye X, Li Q, *et a*l. Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the Surfaces A: Physicochemical Engineering D564 [J]. Colloids and commercial resin and Aspects, 2009, 341(1): 118 – 126.

[42] 肖湘. 离子交换法从盐湖卤水中分离富集硼的工艺及应用基础研究[D]. 长沙:中南大学, 2013.

[43] Kabay N, Yilmaz l, Yamac S, *et al*. Removal and recovery of boron from geothermalwastewaterby selective ion-exchange resins – II. Field tests[J]. Desalination, 2004, 167: 427 – 438.

[44] Yilmaz A E, Boncukcuoglu R, Kocakerim M M. A quantitative comparison betweenelectrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containingsolution [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 149(2): 475 – 481.

[45] Köse T E, Öztirk N. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: columnsorption-elution studies [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 744 – 749.

[46] Wang L, Qi T, Gao Z, *et al*. Synthesis of N – methylglutamine modified macroporous poly(GMA – co – TRIM) and its performance as a boron sorbent [J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67(3): 202 – 209.

[47] Samatya S, Kabay N, Tuncel A. A hydrophilic matrix for boron is olation: Monodisperse-porous poly (glycidyl methacrylate-co-ethylee dimethacrylate) particlescarrying diol functionality [J]. Reactive and Functional Polymers, 2010, 70(8): 555 – 562.

[48] Wei Y T, Zheng Y M, Chen J P. Design and fabrication of an innovative and environmental friendly adsorbent for boron removal [J]. Water Research, 2011, 45(6): 2297 – 2305.

[49] Gazi M, Bicak N. Selective boron extraction by polymer supported 2 – hydroxylethylamino propylene glycol functions [J]. Reactive and Functional Polymers, 2007, 67 (10): 936 – 942.

[50] Ince A, Karagoz B, Bicak N. Solid tethered imino-bis-propanediol and quaternary aminefunctional copolymer brushes for rapid extraction oftrace boron [J]. Desalination, 2013, 310(310): 60 – 66.

[51] Yavuz E, Gursel Y, Senkal B F. Modification of poly (glycidyl methacrylate) grafted ontocrosslinked PVC with iminopropylene glycol group and use for removing boron fromwater[J]. Desalination, 2013, 310(1): 145 – 150.

[52] 钱国强，林雪. 缩聚型邻苯二酚树脂的合成及对硼酸的吸附性能[J]. 离子交换与吸附, 1995, 11(5): 389 – 394.

[53] Morisada S, Rin T, Ogata T, *et al*. Adsorption removal of boron in aqueous solutions byamine-modified tannin gel [J]. Water Research, 2011, 45(13):4028 – 4034.

[54] Hu J, Pu Y, Ueda M, *et al*. Charge-Aggregate Induced (CAI) Reverse Osmosis Membrane for Seawater Desalination and Boron Removal[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 520: 1 – 7.

[55] 王喆. 具有脱硼功能的螯合膜制备与性质研究[D]. 天津：天津工业大学, 2017.

[56] 杜西兰. 多元醇接枝聚砜膜的脱硼性能研究：配体结构的影响[D]. 天津:天津工业大学, 2014.

[57] 袁涛，孟建，石强，等. 聚砜膜表面糖基化硼亲和膜的制备[C]// 全国高分子材料科学与工程研讨会 . 2012.

[58] Oladipo A A, Gazi M. Fixed-bed column sorption of borate onto pomegranate seed powder-PVA beads: a response surface methodology approach [J]. Toxicological & Environmental Chemistry Reviews, 2014, 96(6): 837 – 848.

[59] Man H C, Wei H C, Zadeh M R, *et al*. Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal [J]. Bioresources, 2012, 7(3): 3810 – 3822.
[60] Celik Z C, Can B Z, Kocakerim M M. Boron removal from aqueous solutions by activated carbon impregnated with salicylic acid [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(1): 415 – 422.
[61] Tural B. Separation and preconcentration of boron with a glucamine modified novel magneticsorbent[J]. Clean-Soil, Air, Water, 2010,38(4): 321 – 327.
[62] 胡俊威，刘迎云，虢清伟，等. 葡甲胺改性活性炭的制备及其对硼的吸附特性[J]. 净水技术，2017,(5):53 – 58.
[63] 徐璐，刘云清，胡慧萍，等. 新型二氧化硅基多羟基螯合树脂的热行为及深度除硼研究[C]// 中国化学会热分析技术研讨会. 2011.
[64] 张茜，球型硅基有机—无机杂化硼螯合吸附材料的制备[D]. 杭州：浙江大学，2012.
[65] Kaftan O, Agikel M, Eroglu A E, *et al*. Synthesis, characterization and application ofa novel sorbent, glucamine-modified MCM – 41, for the removal/ preconcentration of boron fromwaters[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 547(1): 31 – 41.
[66] Li X, Liu R, Wu S, *et al*. Efficient removal of boron acid by N – methyl – d – gl ucami nefunctionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism[J]. Journal ofColloid and Interface Science, 2011, 361(1): 232 – 237.
[67] Xu L, Liu Y, Hu H, *et al*. Synthesis, characterization and application of a novel silica basedadsorbent for boron removal [J]. Desalination, 2012, 294:1 – 7.

Research Progress of Adsorbent Materials for Boron Removal

LIN Chuang-hui[1], CHEN Zi-shang[1], LIANG Xiao-ping[1], YAO Xiao[1], WANG Huang-ying[1], LIU Zhi-feng[2], ZHU Yun-peng[3]

(1. *State Key Laboratory of Separation Membranes and Membrane Processes*, *School of Materials Science and Engineering*, *Tianjin Polytechnic University*, *Tianjin*, 300387, *China*; 2. *School of Materials Science and Engineering*, *Tianjin City Construction University*, *Tianjin*, 300387, *China*; 3. *College of Mechanical Engineering*, *Qinghai University*, *Xining*, 810016, *China*)

Abstract: Boride is widely used due to its light weight, flame retardant, heat resistance, high hardness and wear resistance. However, the current shortage of domestic boron products led to imports as high as 70%. With the development of salt lake and seawater industry in China, the extraction technology of boron resources of aqueous solution has gradually become a research hotspot. The research status and development trend of inorganic boron adsorption materials, organic boron adsorbent materials and organic-inorganic hybrid boron adsorption materials are reviewed in this paper. The organic chelating resin and chelating membrane boron adsorption materials were specially compared in detail. It should be a reference for the application selection of the boron adsorbing material in the technical development of the salt lake and seawater boron resource industry.

Key words: Boron resources; Boron adsorption materials; Chelating resin; Chelating membrane