

硼吸附树脂的研究进展

刘晓宁¹, 刘涛¹, 魏荣卿¹, 曲伟光¹, 徐炎华²

(1. 南京工业大学生物与制药工程学院, 江苏 南京 210009;

2. 南京工业大学环境学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 硼是一种重要的战略资源, 开发与利用过程中容易流失大量硼导致环境的污染与资源的浪费, 从环境溶液体系中提取与回收硼资源成为研究热点。介绍了硼溶液的基本性质, 探讨了使用硼吸附树脂富集溶液中的硼或去除含硼废水中的硼的各种方法, 综述了硼吸附树脂的发展过程性能和研究现状。

关键词: 硼吸附树脂; 回收; 含硼废水; 研究进展

中图分类号: O631; X703

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0019-04

Research progress in boron adsorption resin

LIU Xiao-ning¹, LIU Tao¹, WEI Rong-qing¹, QU Wei-guang¹, XU Yan-hua²

(1. College of Biotechnology and Pharmaceutical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China; 2. College of Environment, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Boron is a very important strategic resource. Along with the utilization of boron resources and the development of boron, serious pollution and waste which are detrimental to sustainable economic development are caused. Therefore, the methods to extracting and recycling boron from the environment attract more attention. In this paper, basic properties of boron solution is introduced. The methods to extracting and separating boron from boron solution or removing boron from boron waste water using boron adsorption resin are discussed. The development of boron adsorption resin is reviewed. The performance and status quo of various types of boron adsorption resins are introduced as well.

Key words: boron adsorption resin; boron recovery; boron pollution; research progress

硼广泛应用于核子^[1]、军工^[2]、航天^[3]、能源^[4]和材料^[5]等多个领域。我国西部青藏地区存在大量的盐湖, 硼储量可达数千万吨, 并且开发成本低于东北固体硼矿资源, 所以对硼的开发有重要意义。

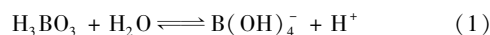
硼化合物生产过程中大量污水的排放不仅导致了大量的硼资源流失, 还对环境造成严重的污染。关于饮用水中硼的去除, 国内的报道很少。在2006年中华人民共和国卫生部颁布的《生活饮用水卫生标准》中增加了对饮用水中硼含量的规定, 要求硼质量浓度低于0.5 mg/L^[6]。

关于水中硼的去除的文献报道已有许多, 常用的方法有吸附法、反渗透法、电渗析法、电凝聚法等。吸附法常用的吸附剂有氧化镁、氧化铈、氧化铝、碳酸镁铝(水滑石)、泥土、纤维素、海藻和树脂等。其中树脂吸附法具有硼去除可控彻底、硼资源经解吸附可循环使用、吸附树脂可再生循环利用等优点, 是去除硼最好的方法之一^[7]。

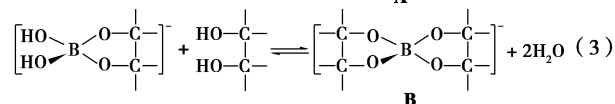
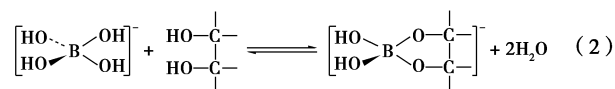
一般使用的吸附树脂是一种被称作硼特效树脂的高分子材料, 近年也研制开发了一些新的吸附树脂。本文将对其性能和研究现状分别进行了介绍。

1 硼溶液的基本性质

硼酸在水中可以结合水中的OH⁻形成B(OH)₄⁻, 水溶液中硼酸一般以H₃BO₃和B(OH)₄⁻两种形式存在, 二者随pH变化可以相互转化^[8]:



硼易于和含给电子基的邻二羟基的化合物结合形成1:1配合物(A), 之后还可以二次配合形成1:2的配合物(B)^[9]。



收稿日期: 2011-01-19; 修回日期: 2011-04-13

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863计划)(2007AA02Z200和2007AA06A402)

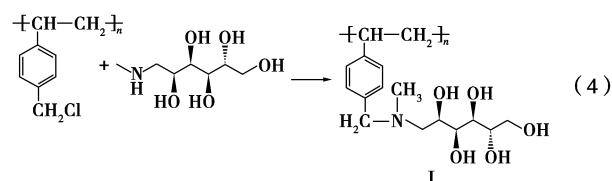
作者简介: 刘晓宁(1953-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事高分子材料和高效色谱分离材料的合成及应用研究, 025-83587347, xiaoningliu@163.com。

2 各种类型树脂对硼的吸附

2.1 硼特效树脂

2.1.1 简介

1957 年, Lyman 等^[10] 首先用氯甲基化聚苯乙烯和 *N*-甲基葡萄糖胺反应制得一种硼特效树脂 (I)。



之后, 大孔树脂代替了凝胶树脂^[11]。该树脂对去除溶液中的硼酸具有高的选择性。Kunin 等^[12] 研究表明, 当树脂的 (葡甲胺) 功能基团负载量为 2.67 mmol/g, 在溶液中的最大吸硼量约为 14 mg/g, 树脂的利用率为 48%, 吸附后使用硫酸洗脱, 可再生树脂并回收硼。

2.1.2 吸附机理

Sahin^[13] 认为, 硼特效树脂 (I) 首先与硼酸根离子结合形成络合物。用硫酸洗脱, 树脂可释出硼酸分子, 并且形成氢型的聚合物树脂, 最后使用 NaOH 可进行树脂的再生 (如图 1 所示)。

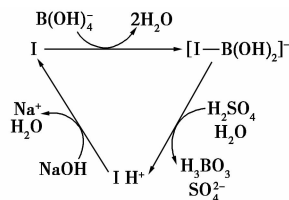


图 1 硼特效树脂吸附硼的示意图

2.1.3 应用

在当前许多的除硼方法中, 只有树脂除硼可以用于饮用水的处理^[11]。

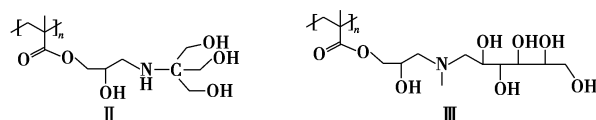
Kabay 等^[14] 利用硼特效树脂研究了地热废水中硼的去除。实验表明, 用 3 g 树脂处理 1 L 地热废水, 除硼率可以达到 90% 以上, 树脂可循环使用 10 次。

Jacob^[15] 介绍了采用一种反渗透与离子交换联用的装置处理含 5 mg/L 硼的海水。文章指出, 使用硼特效树脂是一种理想的处理海水的方法, 世界上第一个利用反渗透与离子交换处理饮用水的装置是 2006 年 5 月在以色列建成的。文章描述了该技术, 并且指出经过处理的水可以用于人类日常使用和灌溉。

2.2 新型载体树脂

2.2.1 丙烯酸载体树脂

2002 年, Qi 等^[16] 利用聚甲基丙烯酸缩水甘油酯-三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯作为载体分别接 2-胺基-2-(羟甲基)-1,3-丙二醇和葡甲胺得到 2 种吸附硼的新树脂 HMR (II) 和 MGR (III)。其中 MGR 对硼的最大吸附量达 14.9 mg/g, 而且 MGR 吸硼后可以使用 0.1 ~ 1.0 mol/L 盐酸进行洗脱, 洗脱率在 90% 以上, 经过酸处理树脂能够达到原树脂的吸附量。

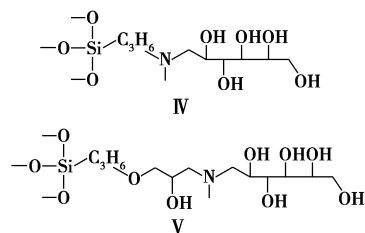


2007 年, Wang 等^[17] 进一步研究了 (III) 对溶液中硼的吸附效果。文章指出, 在 pH 2.6 ~ 8.6 的范围内树脂对硼的吸附量变化不大, 树脂再生后可循环使用 10 次而性能没有明显降低。

2.2.2 无机硅载体树脂

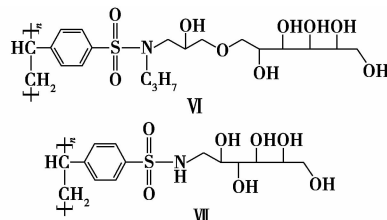
2005 年, Kaftan 等^[18] 以有机硅载体 (溴丙基聚硅氧烷, MCM-41) 接枝合成了含葡甲胺的树脂 (IV), 并对其进行了硼的吸附研究, 确定了吸附硼的最适宜条件, 发现 0.1 g 吸附剂足够用于处理 20.0 mL 的硼质量浓度 10.0 mg/L 的硼溶液。pH 为 6 ~ 11 时, 树脂吸附性能好。树脂吸附量最高为 8.6 mg/g, 可使用 1.0 mol/L 硝酸溶液洗脱硼。

2009 年, Liu 等^[19] 合成了一种新的混合凝胶树脂 (V)。该树脂对硼的最大吸附量可达 12.4 mg/g。文中与硼特效树脂性能进行了比较, 但发现新树脂吸附效果和稳定性都要差一些。



2.2.3 磺酰葡甲胺树脂

1998 年, Bicak 等^[20] 在磺酰氯树脂上先接枝丙胺之后, 再接环氧氯丙烷, 最后与山梨醇反应合成了一种新的吸附硼的树脂 (VI)。



该树脂对硼的吸附量是 13.19 mg/g, 利用率约为 70%。动力学实验显示, 在 pH 为 6.5 时, 树脂吸附速率较快, 30 min 达到平衡。对于质量浓度 32.8 mg/L 的硼溶液, 30 min 后可彻底除硼。但利用 0.4 mol/L 的盐酸处理树脂 3 h 后, 只能解吸掉 46% 的硼, 如果彻底解吸则需要重复 4 次。之后使用 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液活化, 再生的树脂具有原树脂的吸附能力。但是这种树脂合成步骤较多, 成本较高。

2004 年, Gazi 等^[21] 利用磺酰氯聚苯乙烯树脂接葡甲胺得到了一种磺酰葡甲胺型聚合物 (VII)。这种树脂对硼的担载能力可达 25.57 mg/g, 明显高于硼特效树脂, 并且显示了十分快的吸附速度, 树脂的利用率达到了 99.4%。硼的解吸可以通过简单的酸淋洗 (2 mol/L 硫酸)。再生后的硼吸附量为 25 mg/g, 可达原树脂的 98.3%。

本课题组重复了上述工作, 所获树脂的担载量可达 2.6 mmol/g, 对硼的吸附量最大可达 23 mg/g, 树脂的利用率约为 82%。

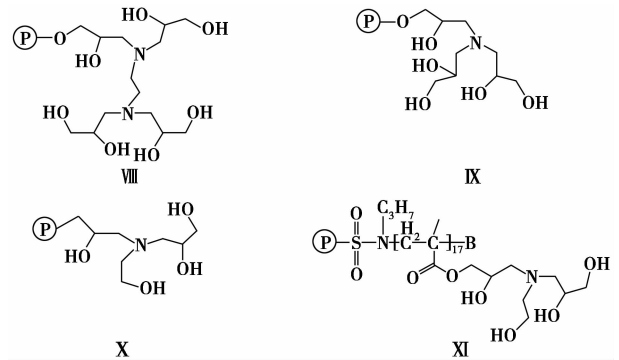
2.2.4 缩水甘油功能基团树脂

2003 年, Senkal 等^[22] 合成了缩水甘油功能基团的高聚物 (VIII), 并且证明该高聚物对硼酸有高效的络合作用, 可在 mg/L 水平上除硼。树脂的合成过程如下: 首先合成含有环氧基的 GMA-MMA-DVB 三元共聚物, 之后在该共聚物上接乙二胺, 转化率可达 99.1%, 最后在胺基上接缩水甘油, 得到相应的邻二羟基功能基团。该树脂的硼担载能力可高达 32.43 mg/g, 并且显示了极快的吸附能力, 用 0.5 g 树脂在 12 min 内可以完全去除 10 mL 质量浓度为 50 mg/L 的硼溶液中的硼。树脂的利用率为 77%。树脂硼可以通过简单的酸淋洗 (4 mol/L 盐酸), 然后通过 0.1 mol/L 的氢氧化钠溶液再生。

2005 年, Bicak 等^[23] 利用二烯丙基胺与交联的三元共聚物 GMA-MMA-EGDMA 反应生成了带有二烯丙基的载体。二烯丙基在 OsO_4 催化下与质量分数为 30% 的过氧化氢反应之后, 经 HCl 处理即可转变成邻二羟基树脂 (IX)。对于 105 mg/L 的硼酸溶液, 该树脂在 20 min 可以去除到 5 mg/L 以下。该树脂吸附量随 pH 的增大而增大, 在 pH 2.0 下吸附量为 11.24 mg/g, 而在 pH 8.0 下吸附量可达 19.35 mg/g。使用 HCl 处理硼树脂 3 次可以回收 91% 的硼。至于该树脂的重复利用文章没有相关验证。

2007 年, Gazi 等^[24] 利用上述的三元共聚物与

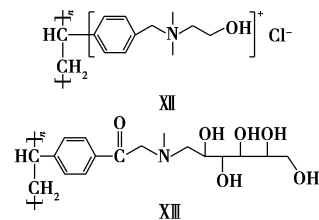
3-(2-羟乙基胺基)丙烷-1,2-二醇反应形成了带有邻二羟基功能基结构的树脂 (X)。该树脂对硼的吸附量也可达到 17.3 mg/g, 树脂的利用率可达 87.9%。文章同时指出 Ca、Mg、Fe 等外来离子不会降低树脂对硼的吸附量。该树脂可以通过 4 mol/L 盐酸进行再生, 脱附率达到 95%。



2008 年, Gazi 等^[25] 利用磺酰胺的载体合成了一种梳状邻二羟基功能基团的树脂 (XI)。该树脂的吸附量为 35.7 mg/g, 是目前报道中最高的吸附量, 树脂的利用率也可达到 99% 以上。

2.2.5 强碱性树脂

与上述邻二羟基吸附树脂不同, 2008 年, Öztürk 等^[26] 利用一种 Dowex 2 × 8 (XII) 强阴离子季铵型羟铵树脂研究了对硼的吸附以及树脂的洗脱。发现该树脂吸附硼最高也可以达到 16.98 mg/g, 吸附量并不低于硼特效树脂的平均水平, 由此说明, 邻二羟基的吸硼机理未必是惟一的。



2.2.6 酰乙基葡甲胺树脂

本课题组也研究开发了一种新型的聚苯乙烯酰乙基葡甲胺树脂 (XIII), 该树脂的合成与硼特效树脂不同, 它利用傅克 (Friedel-Crafts) 酰基化反应制得氯乙酰化树脂 (PS-Acyl-Cl)^[27], 该法可避免氯甲基树脂生产中使用致癌的氯甲醚和反应过程多取代及后交联等问题。之后在氯乙酰树脂上再接枝葡甲胺。结果表明, 该树脂的酰乙基和葡甲胺具有协同吸硼的作用, 较之单纯的聚苯乙烯酰乙基胺或聚苯乙烯葡甲胺具有更好的吸附效果, 树脂吸附量最高可达 28 mg/g^[28]。

3 结语和展望

硼特效树脂从开发到现在经历了 50 多年的发展,然而硼特效树脂的吸附量和利用率还不尽理想,利用树脂除硼的成本仍需要降低。人们近些年来开发的一些新型树脂,不仅保证了树脂良好的适应性和重复利用,而且有些树脂达到了不错的吸附量和理想的利用率,树脂的吸附量最高达到了 35.7 mg/g,利用率在 99% 以上。这些树脂的特点启发人们努力开发一些邻二羟基功能基团负载量高,或吸附位阻小的新型树脂,同时还须不断地研制出成本低、过程操作简单、吸硼效率高、去硼彻底的优良树脂,并尽快地从实验室水平进入到工业化的水平。

参考文献

- [1] Satou Y, Nakamura T, Fukuda N, *et al.* Invariant mass spectroscopy of C-19, C-17 and B-14 using proton inelastic and charge-exchange reactions[J]. Nucl Phys A, 2010, 834(1/2/3/4): 404 - 407.
- [2] 祝明水, 龙新平, 蒋小华, 等. B/KNO₃ 燃烧性能参数计算[J]. 兵工学报, 2005, 26(3): 320 - 322.
- [3] Naslain R, Guette A, Rebillat F, *et al.* Boron-bearing species in ceramic matrix composites for long-term aerospace applications[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177(2): 449 - 456.
- [4] 王英红, 李进贤, 李葆萱, 等. 含硼富燃料推进剂各组分对其低压燃速的影响[J]. 兵工学报, 2005, 26(2): 274 - 277.
- [5] Mo L, Chen Y, Luo L. Solid-state reaction synthesis of boron carbonitride nanotubes[J]. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2010, 100, (1): 129 - 134.
- [6] 中华人民共和国卫生部. GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S]. 北京: 国家标准出版社, 2006.
- [7] Xu Y, Jiang J. Technologies for Boron Removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(1): 16 - 24.
- [8] Geffen N, Semiat R, Eisen M S, *et al.* Boron removal from water by complexation to polyol compounds[J]. J Membr Sci, 2006, 286(1/2): 45 - 51.
- [9] Labouriau A, Smith B F, Khalsa G R K, *et al.* Boric acid binding studies with diol containing polyethylenimines as determined by B-11 NMR spectroscopy[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4411 - 4418.
- [10] Lyman W R, Abington, Preuss A F. Boron-adsorbing resin and process for removing boron compounds from fluids: USA, 2813818[P]. 1957 - 11 - 19.
- [11] Simonnot M-O, Castel C, Nicolai M, *et al.* Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective[J]. Water Research, 2000, 34(1): 109 - 116.
- [12] Kunin R, Preuss A F. Characterization of a boron-specific ion exchange resin[J]. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 1964, 3(4): 304 - 306.
- [13] Sahin S. A mathematical relation for the explanation of ion exchange for boron adsorption[J]. Desalination, 2002, 143(1): 35 - 43.
- [14] Kabay N, Yilmaz I, Yamac S, *et al.* Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins—II. Field tests[J]. Desalination, 2004, 167(1/2/3): 427 - 438.
- [15] Jacob C. Seawater desalination; Boron removal by ion exchange technology[J]. Desalination, 2007, 205(1/2/3): 47 - 52.
- [16] Qi T, Sonoda A, Makita Y, *et al.* Synthesis and Borate Uptake of Two Novel Chelating Resins[J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(2): 133 - 138.
- [17] Wang L, Qi T, Gao Z, *et al.* Synthesis of *N*-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent[J]. Reactive & Functional Polymers, 2007, 67(3): 202 - 209.
- [18] Kaftan O, Acikel M, Eroglu A E, *et al.* Synthesis, characterization and application of a novel sorbent, glucamine-modified MCM-41, for the removal/preconcentration of boron from waters[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 547(1): 31 - 41.
- [19] Liu H, Ye X, Li Q, *et al.* Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 341(1/2/3): 118 - 126.
- [20] Bicak N, Senkal B F. Sorbitol-Modified Poly(*N*-glycidyl styrene sulfonamide) for Removal of Boron[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68(13): 2113 - 2119.
- [21] Gazi M, Senkal B F, Bicak N. Modification of Crosslinked Poly(styrene) Based Polymers for Boron-Specific Extraction[J]. Macromol Symp, 2004, 217(1): 215 - 221.
- [22] Senkal B F, Bicak N. Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron[J]. React Funct Polym, 2003, 55(1): 27 - 33.
- [23] Bicak N, Gazi M, Senkal B F. Polymer supported amino bis-(cispropan 2,3 diol) functions for removal of trace boron from water. React[J]. Funct Polym, 2005, 65(1/2): 143 - 148.
- [24] Gazi M, Bicak N. Selective boron extraction by polymer supported 2-hydroxyethylamino propylene glycol functions[J]. React Funct Polym, 2007, 67(10): 936 - 942.
- [25] Gazi M, Galli G, Bicak N. The rapid boron uptake by multi-hydroxyl functional hairy polymers[J]. Separation and Purification Technology, 2008, 62(2): 484 - 488.
- [26] Kose T E, Ozturk N. Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin; Column sorption-elution studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 152(2): 744 - 749.
- [27] 王强, 魏荣卿, 刘晓宁, 等. 新型二乙胺阴离子交换树脂制备方法的研究[J]. 高校化学工程学报, 2006, 20(4): 610 - 615.
- [28] 刘晓宁, 魏荣卿, 曹飞婷. 一种含双官能团的吸硼树脂: 中国, 201010017965. 3[P]. 2010 - 07 - 14. ■