

新型硼螯合树脂的合成及其对盐湖卤水中硼的吸附

王丽娜, 齐涛, 李会泉, 张懿

(中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程实验室, 北京 100080)

摘要:用甲基葡萄糖胺(MG)将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和三甲基丙烯酸三甲醇基丙烷酯(TRIM)的大孔共聚物功能化改性, 制备出新型硼特效螯合树脂. 通过红外光谱鉴定了大孔共聚物、螯合树脂及吸附硼后树脂的结构, 研究了该树脂对盐湖卤水中硼的吸附性能, 考察了树脂基体聚合物性质对硼吸附量的影响, 并建立了树脂对硼的吸附动力学模型. 结果表明, 聚合物单体中 GMA 含量对硼吸附量的影响较大, 此类树脂吸附硼具有选择性高、吸附容量高、吸附速度快、易于脱附的优点, 吸附动力学模型符合颗粒扩散模型.

关键词: 硼螯合树脂; 功能化; 盐湖卤水; 吸附

中图分类号: TQ425.23⁺⁴

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2004)06-0502-06

1 前言

硼及其化合物在工业中有着广泛的用途^[1]. 由于易分解的高品位硼酸盐矿的储量随着硼矿资源的大量消耗而日益减少, 世界各国对含硼水溶液的开发十分重视. 我国盐湖蕴藏着丰富的硼资源, 约占我国硼储量的 40%, 如能从盐湖水中提取硼, 则会产生巨大的经济效益^[2]. 国外一般采用酸化结晶法和萃取法从水中提取硼. 酸化结晶法存在流程复杂、硼酸回收率低、提取过程中盐酸和其它添加剂返回母液造成对盐湖的污染等缺点; 萃取法虽然提高了硼的回收率, 但是生产成本高. 螯合树脂吸附提取硼具有流程简单、操作方便、无污染等特点, 螯合树脂相中的螯合配体能与硼离子酯化反应形成稳定的螯合物, 对硼有高选择性, 因此螯合树脂吸附法提取盐湖卤水中的硼具有广阔的应用前景.

国内外对于硼螯合树脂的研究, 大多利用现有的商业化树脂如 Amberlite IRA 743, Diaion CRB02 等^[3-6]对地热水、含硼废水及海水等体系中的硼吸附分离. 这些树脂属传统的聚苯乙烯系阴离子交换树脂, 其疏水性骨架结构不利于水溶液中的传质过程, 且有对 pH 值存在依赖性、酸再生会降低硼吸附容量^[7]等缺点, 因而其工业应用受到了限制.

本研究合成了一种亲水性强的新型大孔螯合树脂—以 *N*-甲基葡萄糖胺(MG)改性的、以甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与三甲基丙烯酸三甲醇基丙烷酯(TRIM)的交联共聚物 [poly(GMA-co-TRIM)] 为骨架结构的树脂, 对树脂结构进行红外表征, 并考察了树脂对盐湖卤水中硼的吸附性能.

2 实验

2.1 实验药品及仪器

MG 为 Fluka 试剂, *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 分析纯, 北京益利精细化学品有限公司), 丙酮(分析纯, 北京化工厂), 盐酸(分析纯, 西陇化工厂), 实验用水全部采用高纯水(中国科学院半导体研究所提供), LB801-2 型超级恒温水浴(辽阳市恒温仪器厂), HZ-9212S 型恒温振荡器(太仓市

收稿日期: 2003-09-27, 修回日期: 2003-12-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 20276075); 2002-2003 年度中国科学院拜耳启动基金资助项目

作者简介: 王丽娜(1977-), 女, 江苏省江阴市人, 博士研究生, 化学工艺专业; 齐涛, 通讯联系人, E-mail: tqi@home.ipe.ac.cn.

科教仪器厂), Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司), 电感耦合等离子体发射光谱仪(自组装 ICP-AES: HFS-5000D RF 发生器, SPEX1702/04 单色仪, 日本滨松 R456 光电倍增管检测器).

2.2 硼螯合树脂的合成

2.2.1 GMA-TRIM 共聚物球体的合成

用悬浮聚合法制备不同 GMA 含量、不同致孔剂含量的 GMA-TRIM 共聚物, 配比见表 1, 具体合成见文献[8].

2.2.2 GMA-TRIM 共聚物的功能化改性

在装有搅拌器和回流冷凝管的 100 mL 三口烧瓶中加入 0.5 g GMA-TRIM 共聚物 and 不同量的 MG(见表 1), 再加入 10~20 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 置于 40°C 恒温水浴中溶胀 24 h, 通氮气并升温至 80°C 反应 14 h. 将产物过滤, 用去离子水洗至中性, 再用丙酮抽提除去树脂孔道中的溶剂, 然后于 60°C 真空干燥 48 h, 即得带甲基葡萄糖氨基的大孔螯合树脂.

2.3 红外表征

在傅立叶变换红外光谱仪上分别进行共聚物、螯合树脂及吸附硼后树脂的功能基结构分析, 样品与干燥溴化钾混合碾磨后压片.

2.4 树脂对卤水中硼的吸附性能检测

2.4.1 树脂对硼的间歇吸附及洗脱实验

在 50 mL 锥形瓶中放入 0.05 g 干树脂和 10 mL 青海察尔汗盐湖卤水(组成见表 2 pH 值为 5.06), 于 30°C 水浴中振荡 48 h. 用 ICP-AES 检测吸附前后卤水中主要离子(包括 B^{3+} , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+)含量, 计算树脂对硼的平衡吸附容量.

用高纯水将吸附卤水后的树脂充分淋洗, 淋洗过滤在内径 1 cm、长 20 cm 的带砂芯的层析柱中进行, 控制溶液流速为 0.5 mL/min, 分 3 次淋洗, 用水约 30 mL, 直至淋洗液中检测不到卤水中的几种主要离子. 然后再将吸附后树脂在 60°C 真空干燥 48 h, 用 10 mL 浓度为 1.0 mol/L 的盐酸作为脱附剂, 与吸附后树脂在 30°C 水浴中振荡 14 h, 洗脱树脂上吸附的硼, 用 ICP-AES 检测脱附液中各种离子的浓度, 计算硼脱附率.

将脱附后的树脂真空干燥 48 h, 称取 0.05 g 放入消化罐中, 再加入 5 mL 过氧化氢和 7.5 mL 浓硝酸, 180°C 下反应 4 h 使树脂完全分解. 再将此溶液转移至 100 mL 容量瓶中定容, 检测各离子含量.

硼吸附容量 $q_e(\text{mmol/g}) = (C_0 - C_e)V/10.81m$, 其中 C_0 和 C_e 分别为卤水中原始硼浓度和吸附后硼浓度(mg/L), V 为加入卤水体积(L), m 为树脂质量(g).

硼脱附率 $= C_1V_d / [(C_0 - C_e)V] \times 100\%$, V_d 为脱附剂盐酸的体积(mL); C_1 为脱附液中硼浓度(mg/L).

2.4.2 吸附动力学实验

在 100 mL 的锥形瓶中加入 0.5 g 树脂和 50 mL 卤水, 将其置于恒温振荡器中, 调节温度 30°C, 转速 150 r/min, 每隔一段时间取样 1 mL, 稀释至 100 mL, 用 ICP-AES 检测硼含量, 计算不同时间树脂的吸附量 q_t .

3 结果及讨论

3.1 共聚物的功能化

含邻羟基的化合物能够与硼酸或硼酸盐形成稳定的螯合物, 硼螯合树脂就是基于此原理而制

备的. 最早的硼整合树脂以苯乙烯共聚物为基体、以甲基葡萄糖氨基为功能基^[9]. 研究发现, 氨基的存在对于硼与多元醇整合非常有利, 因为氨基能吸收硼与醇羟基进行酯化反应放出的质子, 使反应平衡有利于向生成整合物的方向进行^[10].

基于以上原因, 本研究也采用甲基葡萄糖胺(MG)将 P1~P6 功能化, 共聚改性反应如下式, 采用的原料配比及对应产物见表 1.

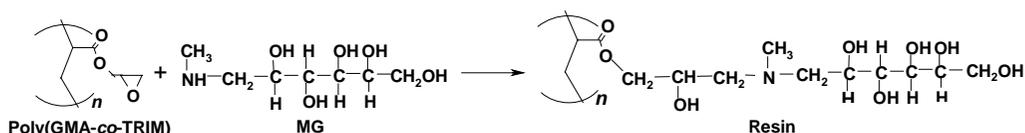


表 1 共聚物及树脂的对应关系

Table 1 Poly(GMA-co-TRIM)s and resins

Polymer matrix (0.5 g)	GMA in monomer (mol%)	Monomer ¹⁾ : Porogen ²⁾ (ρ)	MG (g)	Resin
P1	46	1:2	1.1	M1
P2	72	1:1	1.7	M2
P3	72	1:2	1.7	M3
P4	72	1:3	1.7	M4
P5	79	1:2	1.9	M5
P6	84	1:2	2.1	M6

Note: 1) The mixture of GMA and TRIM; 2) 2-octanone.

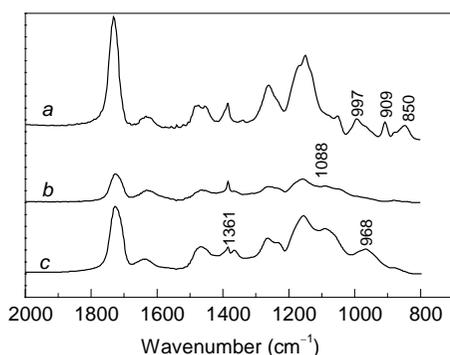


图 1 P6(a), M6(b)和吸附硼的 M6(c)的红外谱图
Fig.1 FT-IR spectra of P6(a), M6(b) and boron-loaded M6(c)

3.2 红外测定结果

通过改性反应, 环氧基开环, 使聚合物基体负载有甲基葡萄糖胺功能基. 通过图 1 红外谱图可以看出, 环氧基在 2996, 997, 909 和 850 cm^{-1} 有特征吸收(曲线 a). 当 MG 与 P6 反应后, 环氧基的特征峰大大减弱(2996 cm^{-1} 峰, 图中未显示)或消失(997, 909 和 850 cm^{-1} 峰), 并且 M6 在 1088 cm^{-1} 出现新的吸收峰(曲线 b), 为葡萄糖氨基上 C-OH 基团的 C-O 伸缩振动, 说明 P6 的环氧基团几乎完全与 MG 反应. 吸附硼后 M6 树脂在 1361 cm^{-1} (ν_{BO})^[11], 968 cm^{-1} (ν_{BO}) 出现特征峰(曲线 c), 是四面体 B-O 键的振动吸收峰^[8], 说明生成硼的稳定整合结构.

3.3 树脂对硼的选择性

用高纯水淋洗间歇吸附卤水后的 M6 树脂, 检测淋洗液中各种离子的含量, 充分洗去残存于树脂表面的卤水, 再将树脂用 1.0 mol/L 盐酸溶液进行脱附, 分析脱附液中各离子含量, 同时结合脱附后树脂中各种离子的检测结果来考察树脂对硼的选择性. 吸附和脱附实验结果见表 2. 由表可以看出, 脱附液中仅含硼和少量钠离子. 分析脱附后树脂的结果表明, 由 0.05 g 树脂配制的 100 mL 溶液中 Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^{+} , Li^{+} , B^{3+} 浓度均为 0, Na^{+} 浓度为 0.164 mg/L. 综上所述, 树脂对硼具高选择性吸附, 同时也证实盐酸对树脂上所吸附离子的脱附效率高, 常温下可完全将树脂上的硼离子脱附下来.

该树脂完全不吸附卤水中高浓度的 Mg^{2+} , K^{+} , Li^{+} , Ca^{2+} , 仅对 Na^{+} 有少量吸附. 该结果与国外研究者的报道不同, Bicak 等^[9,12]制备的以甲基葡萄糖胺为功能基的树脂, 对水中 0.16 mol/L Ca^{2+} 和

0.18 mol/L Mg^{2+} 的吸附量分别达 0.95 和 1.1 mmol/g; 以亚氨基二丙二醇为功能基的树脂, 对 0.14 mol/L Ca^{2+} , Mg^{2+} 的吸附量也大于 0.2 mmol/g. 而本工作制备的树脂完全不吸附水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 离子, 表明树脂对卤水中的硼具有高选择性.

吸附后卤水中各元素含量比原卤水中的含量都有一定程度的减少, 这是由于吸附后仍有卤水残留在树脂表面, 并且卤水中含有大量杂离子, 树脂微孔必然对硼以外的其它离子也有一定程度的截留作用, 但这种作用不同于树脂功能基与硼进行的酯化反应, 不会形成结合紧密的化学键, 在用高纯水淋洗时很容易将这些杂离子洗下来(见表 3).

表 2 不同溶液中主要元素含量

Solution	B	Mg	Ca	Na	K	Li
Brine	266	1.10×10^5	8.87×10^3	1.57×10^3	1.10×10^3	116
Brine after adsorption ¹⁾	236	1.05×10^5	7.16×10^3	1.43×10^3	9.88×10^2	114
Eluate ²⁾	30	0	0	36	0	0
Elution (%)	100	-	-	-	-	-

Note: 1) Adsorption conditions: M6 0.05 g, brine 10 mL, pH 5.06, 30°C, 48 h, 150 r/min;

2) Desorption conditions: 1.0 mol/mL HCl 10 mL, 30°C, 14 h, 150 r/min.

表 3 淋洗液中的各种离子含量

Rinsing solution (mL)	B	Mg	Ca	Na	K	Li
1~10	6.51	1.31×10^3	215	35.2	28	2.01
11~20	0.186	15.2	4.8	2.11	1.25	0.0161
21~30	0	0	0	0	0	0

Note: Rinsing boron-loaded M6 by pure water with a 0.5 mL/min flow velocity.

3.4 树脂对卤水中硼的吸附容量

图 2 实验结果表明, 树脂中功能单体 GMA 含量对硼的吸附量影响很大, 硼的平衡吸附量随 GMA 含量增加呈线性增长. 这是由于 GMA 含量高, 对应的环氧基多, 与 MG 反应后树脂上所带的功能基相应增多, 因此树脂对硼的吸附量增加. 由图 3 可知, 相同聚合物单体 GMA 含量, 致孔剂与聚合物单体的体积比为 2 时, 硼的吸附量最大, 但对硼吸附量影响较小. 致孔剂的含量主要是影响树脂的孔径分布和孔容积等孔结构参数. 在实验考察范围内, GMA 含量为 84% 的 M6 树脂对硼的吸附量最大, 可达 0.6 mmol/g. 同时可以看出, 树脂在弱酸性(pH 5.06)的卤水溶液中仍有较高的硼吸附容量, 明显优于商业化树脂. 一般认为商业化树脂只能在碱性环境中吸附硼酸根阴离子^[13], 因此很多研究者用缓冲溶液调节待处理溶液的 pH 值, 限制了商业化树脂的大规模工业应用. 而本研究所制备的树脂在不调节卤水 pH 值的情况下仍然具有较高的吸附容量.

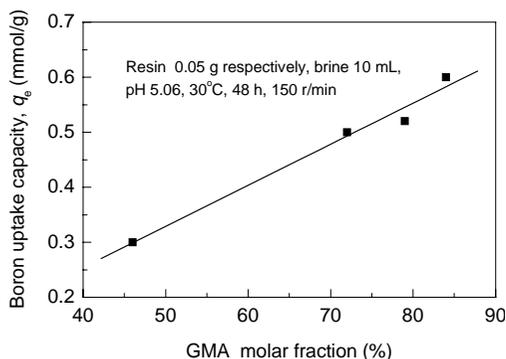


图 2 GMA-TRIM 共聚物中 GMA 含量对硼吸附量的影响
Fig.2 Effect of the molar fraction of GMA in Poly(GMA-co-TRIMs) on the uptake capacity of boron

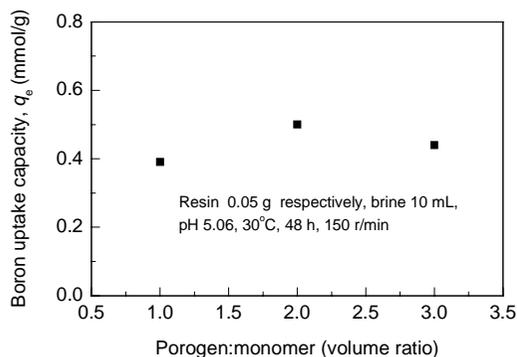


图 3 致孔剂与单体比例对硼吸附量的影响
Fig.3 Effect of ratio of porogen to monomer on the uptake capacity of boron

3.5 树脂的吸附动力学性能

3.5.1 树脂吸附量与吸附时间的关系

树脂对硼的吸附速率是吸附过程的一个重要参数,在很大程度上决定了吸附性能的优劣和树脂能否实际应用.树脂吸附硼为非均相反应过程,间歇动力学实验可为实际吸附操作提供基本信息.卤水为复杂体系,除硼以外还含有大量的杂离子,矿化度高,粘度和密度大,这些特点决定了树脂吸附硼的传质阻力较大.由图4可知,硼吸附量达到最大吸附量的一半时仅需时间约10 min,达到最大吸附量所需时间小于1 h.表明在高粘度、高密度的卤水中此树脂对硼仍然具有吸附速度快的优点,这也是树脂应用于连续吸附过程的必要条件.

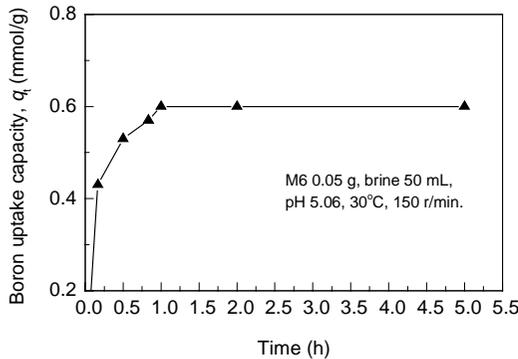


图4 M6树脂在30°C时的间歇吸附动力学

Fig.4 The kinetics of batchwise adsorption of boron on M6

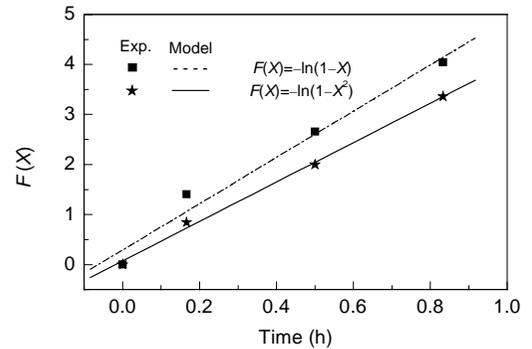


图5 M6基于ISV模型的动力学

Fig.5 Kinetic behavior of M6 based on ISV model

3.5.2 吸附动力学模型

吸附传递过程的总速率主要由膜扩散、颗粒扩散和化学反应三个过程决定,其中最慢的步骤为速率控制步骤.动力学研究可以基于Fick第一定律的无限浴模型(ISV)^[14],也可利用非均相反应的未反应核模型(UCM)^[15].表4为适用于球形颗粒的5种动力学模型及其控制步骤.图5为基于ISV模型的函数与时间的关系,由于UCM模型对本实验结果拟合较差,对应的图在文中略去.应用M6树脂吸附硼的动力学实验数据进行计算及拟合时,树脂在1 h左右达到吸附平衡,因此忽略不计1 h后的动力学实验数据.图中不同形状的符号分别是将M6树脂在不同时间吸附硼的实验数据代入模型方程所得的 $F(X)$ 值,对应各种模型拟合出直线,表4中的 r^2 为线性拟合相关系数.表4结合图5可以看出,基于ISV的颗粒扩散模型线性拟合结果最好,相关系数达到0.99845.说明M6树脂吸附硼的速度控制步骤为颗粒扩散控制,整合反应的速度较快.

表4 动力学模型

Table 4 Kinetic models and evaluation

Method	Model ¹⁾	Rate-determining step	r^2
ISV	$-\ln(1-X^2) \sim t$	Particle diffusion	0.99845
ISV	$-\ln(1-X) \sim t$	Film diffusion	0.98793
UCM	$X \sim t$	Liquid film	0.81150
UCM	$3-3(1-X)^{2/3}-2X \sim t$	Reacted layer	0.97587
UCM	$1-(1-X)^{1/3} \sim t$	Chemical reaction	0.94102

Note : 1) $X=q_t/q_{\infty}$, q_t and q_{∞} are the uptake capacities of boron on a resin at time t and t_{∞} , respectively (mmol/g).

4 结论

(1) 用甲基葡萄糖胺功能化GMA-TRIM共聚物,得到一种新型硼特效螯合树脂,树脂对硼吸附量的大小与聚合物基体中GMA单体的含量有关,随GMA含量的增加,硼的平衡吸附量也线性

增加。在实验考察范围内树脂对卤水中的硼吸附量可达 0.60 mmol/g。

(2) 树脂对硼具有选择性高、吸附容量大、吸附速度快的优点, 树脂吸附硼的速率由颗粒扩散步骤所决定, 吸附动力学模型符合颗粒扩散模型。

(3) 树脂能高选择性吸附高矿化度青海盐湖卤水中的硼, 这对我国高效-清洁-可持续开发利用盐湖硼资源具有重要的意义。

参考文献:

- [1] 天津化工研究院等. 无机盐工业手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 1140-1148.
- [2] 张彭熹, 张保珍, 唐渊, 等. 中国盐湖自然资源及其开发利用 [M]. 北京: 科学出版社, 1999. 296-310.
- [3] Sahin S. A Mathematical Relationship for the Explanation of Ion Exchange for Boron Adsorption [J]. Desalination, 2002, 143: 35-43.
- [4] Badruk M, Kabay N, Demircioglu M, et al. Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by Selective Ion-exchange Resins—II. Column Sorption-Elution Studies [J]. Sep. Sci. Tech., 1999, 34(13): 2981-2995.
- [5] 肖应凯, 刘卫国, 肖云, 等. 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.
- [6] Lemarchand D, Gaillardet J, Gopel C, et al. An Optimized Procedure for Boron Separation and Mass Spectrometry Analysis for River Samples [J]. Chem. Geo., 2002, 182: 323-334.
- [7] Bicak N, Ozelge H O, Yilmaz L, et al. Crosslinked Polymer Gels for Boron Extraction Derived from *N*-glucitol-*N*-methyl-2-hydroxypropyl Methacrylate [J]. Macromol. Chem. Phys., 2000, 201(5): 577-584.
- [8] Qi T, Sonoda A, Makita Y, et al. Porous Properties of Poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate) Resins Synthesized by Suspension Polymerization [J]. Appl. Polym. Sci., 2002, 83(11): 2374-2381.
- [9] Bicak N, Bulutcu N, Senkal B F, et al. Modification of Crosslinked Glycidyl Methacrylate-based Polymers for Boron-specific Column Extraction [J]. Reactive & Functional Polymers, 2001, 47: 175-184.
- [10] Yoshimura K, Miyazaki Y, Ota F, et al. Complexation of Boric Acid with the *N*-methyl-*D*-glucamine Group in Solution and in Crosslinked Polymer [J]. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1998, 94: 683-689.
- [11] Williams D H, Fleming I. 有机化学中的光谱方法 [M] 王剑波, 施卫峰, 译. 北京: 北京大学出版社, 2001. 32-43.
- [12] Senkal B F, Bicak N. Polymer Supported Iminodipropylene Glycol Functions for Removal of Boron [J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 55: 27-33.
- [13] Wang Q Z, Xiao Y K, Wang Y H, et al. Boron Separation by the Two-step Ion-exchange for the Isotopic Measurement of Boron [J]. Chin. J. Chem., 2002, 20(1): 45-50.
- [14] Helfferich F. Ion Exchange [M]. New York: McGraw-Hill, 1962. 260-265.
- [15] Levenspiel O. Chemical Reaction Engineering [M]. New York: Wiley, 1972. 359-371.

Synthesis of a Novel Boron-specific Chelating Resin and Its Adsorption to Boron from Salt Lake Brine

WANG Li-na, QI Tao, LI Hui-quan, ZHANG Yi

(Lab. Green Process & Eng., Inst. Process Eng., CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: A novel boron-specific chelating resin was synthesized by the functionalization of poly(glycidyl methacrylate-co-trimethylolpropane trimethacrylate) [poly(GMA-co-TRIM)] with *N*-methyl-*D*-glucamine. The structures of polymer matrix, resin, and boron-loaded resin were confirmed by infrared spectroscopy. The behavior of the resulting resin in adsorption of boron from salt lake brine was investigated. The results show that the properties of polymer matrixes especially the GMA molar fraction in polymers have strong impact on the uptake capacity of boron. The resin exhibits high selectivity, large uptake capacity and high adsorption rate towards boron in salt lake brine. The maximum uptake capacity of boron reaches 0.6 mmol/g. Boron can be eluted thoroughly from the resin by 1.0 mol/L hydrochloric acid. The adsorption kinetics is well explained by a particle diffusion model.

Key words: boron-specific chelating resin; functionalization; salt lake brine; adsorption