

郑敏,李浩,潘建明.硼吸附材料的研究进展[J].盐湖研究,2024,32(2):101-116.

Zheng M, Li H, Pan J M. Research Progress of Boron Adsorption Materials[J]. Journal of Salt Lake Research, 2024, 32(2): 101-116.

DOI: 10.12119/j.yhyj.202402013

硼吸附材料的研究进展

郑敏^{1,2,3}, 李浩¹, 潘建明^{1*}

(1. 江苏大学化学与化工学院, 江苏 镇江 212013; 2. 常州工学院光电工程学院, 江苏 常州 213002;
3. 江苏农用激素工程技术研究有限公司, 江苏 常州 213002)

摘要:从盐湖、海水等水体中和工农业废水中开采或回收硼对于填补工农业硼及其化合物的缺口和解决硼污染问题具有重要意义。吸附法是水体中提取、去除硼最有潜力的技术。而高性能硼吸附材料的发展是其中关键。文章对螯合基团功能化的硼吸附剂, 金属氧化物和氢氧化物, 碳材料, 复合材料和生物材料等各类硼吸附剂进行了系统地总结、分析和展望。希望为盐湖提硼、海水淡化和工业废水除硼等应用研究中硼吸附材料的选择提供依据。

关键词:硼; 水体; 吸附材料

中图分类号: TQ128; TQ424

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2024)02-0101-16

硼广泛分布于自然界中岩石圈和水圈中并且保持着自然循环的平衡^[1,2]。随着经济的发展, 硼及其化合物已经在各产业领域及农业生产中广泛应用^[3], 是经济发展所需的重要原料。目前我国硼矿的开采主要来源于辽吉地区的硼镁矿, 海水和盐湖等水圈中硼的开采技术还不够成熟, 因此硼及其化合物存在大量缺口, 需依赖进口才可以满足我国各行业的硼需求^[4,5]。

高硼水体对人体和动植物具有较大的危害^[6], 在生活饮用水中硼的含量标准日趋严格, 目前在世界卫生组织(WHO)标准中的最高限值为 0.5 mg/L。而人类频繁的运作使得输入自然界尤其是水系统中的硼越来越多, 打破了硼的自然平衡, 造成了较多的硼污染问题^[7]。另外, 硼的存在也对盐湖卤水中其他资源的综合利用、海水的淡化造成了影响。上述因为硼造成的问题也亟待解决。

一方面是工业生产中硼资源的巨大缺口, 另一方面是水体中硼无法高质量开采、去除以及回收利用, 因此开发更经济、更简单的提硼工艺具有十分重要的意义。吸附技术具有富集效率高、工艺简单灵活、能耗低、脱硼彻底, 材料可循环使用等优点, 对于盐湖、海水等水体而言是较有潜力的硼处理技术, 尤其是在低浓度硼去除方面具有更显著的优势^[8-10]。

但当前吸附技术还没能在水体硼处理中规模化使用, 主要因为吸附选择性差、稳定性低、吸附容量不够等问题还有待解决。

开发高效的硼吸附材料无疑是解决硼吸附技术问题的关键。优异的吸附材料需要具备大的吸附容量, 高的吸附选择性和循环性能, 快的吸附和解吸速率, 优良的机械强度和物理化学稳定性, 并且适用于各类复杂水体中硼的吸附提取, 便于回收处理。本文对近年来各类硼吸附材料的研究进展进行了系统的总结、分析和展望, 希望为盐湖卤水提硼、海水淡化和工业废水除硼等应用研究中硼吸附材料的选择提供依据。

1 硼在水中的存在形式

水中硼的存在形式不同其性质也不相同, 表现出不同的电荷, 在考虑吸附硼时, 所用工艺的有效性取决于水中存在的硼种类, 故而明确硼在水体中的存在形式是高效吸附硼的前提。

水溶液中, 硼通常以硼酸和各种硼酸盐的形式存在, 如: $B(OH)_3$, $B(OH)_4^-$, $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^-$ 和 $B_5O_6(OH)_4^-$ 等, 具体存在形式根据溶液的 pH 值、硼浓度和溶液温度来确定^[6-11]。我们所面对的大部

收稿日期: 2023-02-28; 修回日期: 2023-04-02

基金项目: 中国博士后科学基金(No.2020M681525); 常州市常州市科技计划项目(No.CE20215047)

作者简介: 郑敏(1986-), 女, 博士, 讲师, 主要从事纳米材料制备和应用研究。Email: zhengmin@cit.edu.cn。

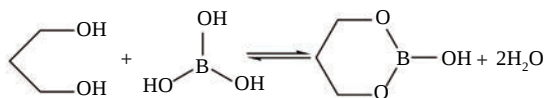
通讯作者: 潘建明(1982-), 男, 博士, 教授, 主要从事分子印迹选择性分离的研究。Email: pjm@ujs.edu.cn。

分水体中硼的浓度都处于一个较低值,硼的主要存在形式为 $B(OH)_3$ ($pH < 8$) 或 $B(OH)_4^-$ ($pH > 10$)。除了 pH 和浓度等因素,溶液中其他离子的存在也会影响在水中硼的存在形式,比如 Ni^{2+} 可以与 $B_3O_3(OH)_4^-$ 复合成新的存在形式 $NiB_3O_4(OH)_4$ [12]。

2 硼吸附机理

硼吸附剂中吸附作用主要由以下两个方面确定:(1)包括范德华力、静电力、氢键、疏水吸附等各种力驱动的物理引力;(2)吸附剂表面螯合基团与 H_3BO_3 之间的特异性结合力 [13,14]。其中,螯合作用选择性更好,吸附强度较大,吸附效果更好。研究表明,硼酸或硼酸根阴离子与顺式邻位或间位的双羟基官能团螯合反应形成结构稳定的环状酯化物,形成硼酸配合物(反应机理如图1所示)。事实上即使在 ppm 水平,含有功能基团的分子也显示出与硼酸成键的高趋势,在适宜的环境中功能分子可以有选择地包围硼酸、中性硼酯或阴离子硼酸根,配合物可以高效率地产生。故而,目前水溶液中硼吸附主要原理即是基于此类反应,而且这种螯合作用是设计新型硼特异性吸附剂的主要依据。

酸性环境反应机理:



碱性环境反应机理:

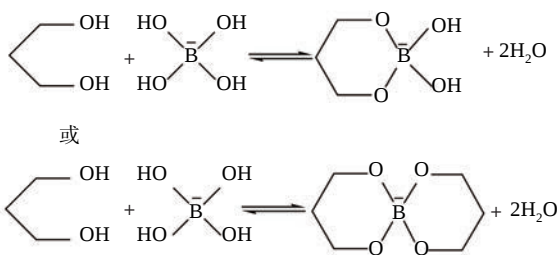


图1 不同环境中硼化学吸附的反应机理^[8]

Fig. 1 Reaction mechanism of boron chemisorption in different environments

2.1 硼吸附的主要影响因素

水体中硼吸附性能的影响因素包括吸附剂用量、 pH 值、接触时间和温度等。

吸附剂用量:吸附反应过程受吸附剂用量的影响较大,吸附剂过量消耗会导致吸附过程复杂化,故

而研究中确定吸附剂的最佳用量是十分重要的。一般情况下,吸附率-吸附剂/硼摩尔比曲线斜率呈正趋势,随着摩尔比的增加,曲线会趋于稳定。

接触时间:硼与吸附剂要有足够的接触时间,才能达到吸附平衡。平衡所需时间取决于吸附速率,除了吸附剂本身的性质,搅拌,摇晃等机械性干预也是影响吸附速率的因素。

温度:温度的变化会对吸附-解吸过程产生影响。吸附过程特性不同,对温度变化的响应会有所区别,因此,了解温度对硼吸附过程的影响具有重要意义。

pH 值: pH 值会对硼在溶液中存在形式(分子、离子、结合物等)产生影响,如前所述硼的吸附可以认为是 $B(OH)_3$ 和 $B(OH)_4^-$ 与吸附剂表面的 $-OH$ 等功能基团发生的络合反应。这些基团与 $B(OH)_3$ 、 $B(OH)_4^-$ 的亲缘关系不同: pH 值较低时,正硼酸为主要吸附物质,由于其电活性较低,所以吸附量也通常不显著。随着 pH 的增大,硼酸盐离子的浓度增大,吸附过程会变得更有效,吸附硼效果达到最佳值。而 pH 值越高,羟基离子及硼酸盐离子的浓度也越高,虽然硼酸盐离子和吸附试剂的活性羟基之间仍然存在反应,但羟基离子对吸附位的竞争会导致硼的吸附量降低。另外, pH 对吸附的影响还与吸附剂性质和表面电荷有关,例如活性炭一般在酸性溶液中比在碱性溶液中具有更高的吸附量。

3 硼吸附材料

目前,硼吸附材料主要包括螯合基团功能化的硼吸附剂,金属氧化物和氢氧化物硼吸附剂,碳材料,复合材料硼吸附剂和生物材料等。

3.1 螯合基团功能化的硼吸附剂

在不同基质上通过物理/化学作用锚定硼酸/硼酸盐的螯合基团是合成硼吸附剂的重要方向,这类吸附剂吸附性能好,选择性高,受干扰离子影响小,且对各类水体都有较好的适用性。螯合基团的种类,负载数量,密度等都是影响吸附剂性能的重要因素。目前使用的螯合基团包括葡甲胺,功能化多醇,多羟基酚类等。

3.1.1 螯合基团

1) 葡甲胺活性基团

葡甲胺即 N-甲基-D-葡糖胺(NMDG),是硼吸附剂中使用最广泛的功能基团。如图2(a)所示,葡甲

酸结构中含有多个顺势羟基和一个仲胺,可通过仲氨基接枝到聚合物骨架材料上,仲胺基N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,促使反应向正方向进行;而且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(如图2(c)所示)。葡甲酸与单硼酸螯合反应可以分为单螯合和双螯合,有研究结果显示:与双螯合物相比,单螯合更稳定,在硼吸附硼过程中单螯合起主要作用,关键结构是五元螯合环,最

稳定的异构体结构如图2(b)所示^[15]。

以NMDG作为功能基团的聚合物树脂已经被广泛研究和应用^[16-20],这类树脂与硼的相互作用过程多为离子交换过程或螯合作用,由于硼酸的 $\text{PKa}=9.2$, $\text{B}(\text{OH})_3$ 在碱溶液中的比例随着pH值的增大而增大,故而多数树脂吸附剂硼的最佳pH值为8~10。以NMDG为功能基团的聚合物树脂对溶液中硼浓度的要求不高,受其他离子的影响也较少,适用于低品位的海水、盐湖卤水等体系^[21-24](以NMDG为功能基团的吸附材料性能总结于表1)。除了树脂材料基底,以NMDG为功能基团的其他吸附材料也已经被广泛研究,在后续的论述中,我们也对这类材料做了分析。

表1 基于NMDG螯合基团的硼吸附材料的吸附性能

Table 1 Adsorption properties of boron adsorbent materials based on NMDG chelating groups

名称	基质材料	pH	吸附容量/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	参考文献
商用树脂Dowex 2x8	大孔PS-DVB	9	36.82	[19]
商用树脂Dowex XUS 43594.00		8.4	3.36	[19]
商用树脂XSC-700		6.8	4.16	[23]
商用树脂LSC-800		9	18.7	[24]
商用树脂D564		9	15.78	[16]
商用树脂CRB01		9	11.43	[18]
商用树脂CRB02		9	10.76	[18]
商用树脂Amberlite IRA 743		9.5	10.73	[19]
商用树脂Purolite S108	大孔PS	9.0~9.2	2.32	[19]
商用树脂CRB03		5~7	10.71	[20]
商用树脂CRB05		6.05	12.78	[20]
再生纤维素	纤维素	6.65	12.45	[20]
PAA-Glu	PAA	8~9	26.7	[30]
纤维素	纤维素	9	11.91	[39]
PGMA-PS-NMDG	PGMA-PS	—	21.66	[37]
PGMA-NMDG	PGMA	—	13.00	[37]
P(GMA-co-TRIM)-NMDG	P(GMA-co-TRIM)	7.7	14.94	[38]
CTS-NMDG	CCTS	7	20.36	[40]
玄武岩纤维-NMDG	玄武岩纤维	9	17.76	[41]
Si-NMDG	SiO_2	9.3	16.68	[43]
$\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$ -NMDG	$\text{SiO}_2@\text{Fe}_3\text{O}_4$	9	9.21	[46]
PAF-1-NMDG	PAF-1	—	17.51	[48]
PAF-2-NMDG	PAF-2	—	16.07	[48]
Poly(Si-NMDG)@MIL-101(Cr)	MIL-101	9	24.80	[54]

2) 其他功能化脂肪型多醇类活性基团

含有顺位和间位羟基官能团的其他脂肪型多醇也被用于硼吸附材料的研究,参考葡甲酸结构,常常会将胺基或者亚胺基结构引入脂肪型多醇结构中,旨在增加羟基对硼酸的螯合性能和产生有益的协同作用^[25-30]。例如:Mustafa Gazi^[29]等将2-羟乙基氨基2,3-丙二醇(HEP)引入到交联聚(苯乙烯-二乙烯基苯)(PS-DVB)微球(210~420 μm)上的悬空聚(甲基

丙烯酸甘油酯基)(PGMA)接枝链上用于硼吸附。结果表明,具有多羟基烷基胺功能基团的毛状接枝聚合物链可选择性地与硼酸(3.28 mmol/g)结合,这类似于将具有相同的螯合单元直接系于普通的珠状聚合物粒子表面。由于携带硼螯合配体的悬空接枝部分的移动性,这种新型聚合物材料的硼吸收能力异常迅速。Torunoglu等选用甲基丙烯酸酯基多羟基官能团制备聚合物吸附剂^[30]。该聚合物吸附剂对硼

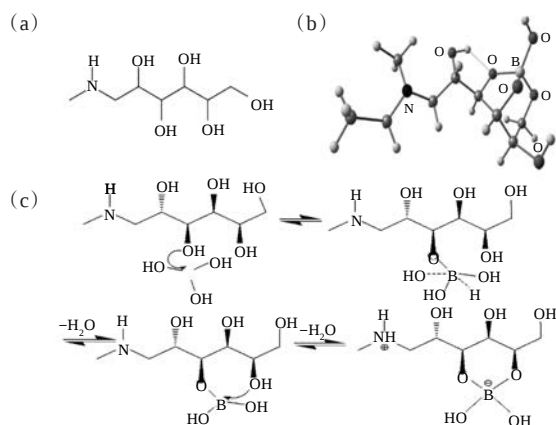


图 2 (a) 葡甲胺结构式; (b) 单- d-葡胺三萜 2,3,5-异构体^[15]; (c) 葡甲胺与硼酸螯合机理

Fig. 2 (a) Structural of N-Methyl-D-glucamine
(b) Monod-meglumine triterpene 2,3,5-isomers
(c) Mechanism of chelating NMDG with boric acid

酸具有良好的螯合作用,在无缓冲条件下,该树脂对硼的最大吸附容量可达 4.20 mmol/g,且竞争离子的存在对硼的吸附影响不大,循环性能良好,表明了该吸附剂在水体除硼中具有很大的潜力。Harada^[31]等以含有多个羟基的聚乙烯醇(PVA)作为吸附剂,首次提出吸附位点可用性能指数(ASA=(吸附实验平衡吸附量/理论平衡吸附量)×100%)的概念,用以揭示实际吸附量与吸附位点之间的关系。研究发现:PVA 的羟基数量虽多,但其 ASA 值仅有 6%,与商用树脂吸附剂 CRB03 和 CRB05 以及聚烯丙胺/葡萄糖(PAA-Glu)相比吸附量却最差,PVA 主链的缠绕结构和部分羟基距离较远或为主要原因。这一结果表明,在不同吸附剂中硼吸附量的差异主要原因并不只是吸附位点与硼亲和力的差异,空间拥挤的吸附剂结构或对硼的吸附也有很大的影响,在硼易于进入的吸附剂位置引入活性基团更为重要。

3) 芳香型多羟基活性基团

近年来,多羟基酚类、水杨酸类,水杨醇类,单宁酸结构等芳香族活性基团(如图 3 所示)也被作为硼的螯合功能基团用于硼吸附材料,此类材料中多羟基酚类化合物的羟基均与芳香环在同一平面上,硼酸离子可与相邻的两个酚羟基或者处于邻位的酚羟基和羰基络合。Wang^[32]等人开发了一种具有邻苯二酚官能团的新型功能化聚苯乙烯(PS)树脂。这种功能化 PS 树脂在较宽的 pH 范围(3.4~10.9)内均可吸附硼。在最佳 pH=8.9 下可获得最大硼吸附量 4.54 mg/g。经过三次循环试验,功能化 PS 树脂的硼吸附效果无明显变化。Suzuki^[33]和 C'elik^[34]分别选

择显色酸改性商用树脂 Lewattitt MP 500WS 和水杨酸浸渍活性炭用于硼吸附,结果发现两种吸附剂的吸附性能均与功能基团的含量有关。Morisada^[35]等制备了一种氨改性的单宁凝胶(ATG),最大吸附量为 24.3 mg/g。Demirçivi^[36]等分别开发了具有没食子酸(GA)功能基团的吸附材料获得了 2500 mg/g 的吸附性能。

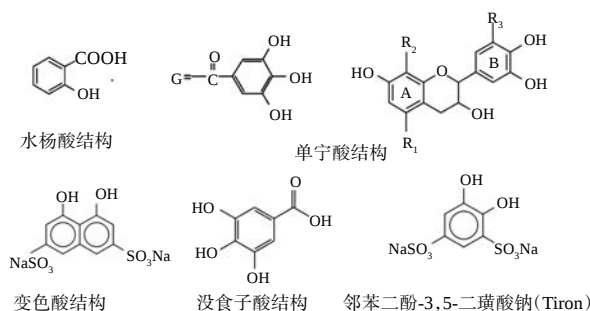


图 3 芳香族螯合基团结构

Fig. 3 Structure of aromatic chelating groups

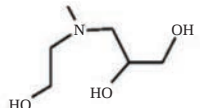
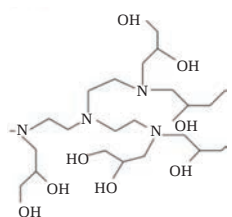
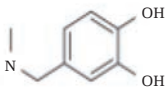
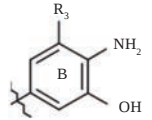
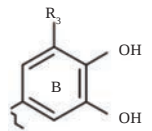
基于以上各种螯合基团的吸附材料性能总结于表 2。

3.1.2 螯合基质材料

除了功能基团,吸附材料的基底材料也是影响吸附性能的重要因素之一,基底材料的疏水性会影响吸附剂在水溶液中的传质过程;骨架材料的孔隙率会影响吸附材料的吸附质量;吸附材料的机械强度也主要依赖于基质结构。故而,选择基质材料时必须考虑以下因素:(1)载体的比表面积;(2)载体的亲水性;(3)载体的机械强度等。当前锚固螯合官能团的基底材料有高分子树脂,多孔芳香族框架结构(PAFs),金属有机框架结构(MOFs)和无机多孔材料等。以 NMDG 为螯合基团,基于不同基质材料的吸附剂性能总结于表 1。

高分子基质:硼特异性螯合基团最常见的支撑材料是多孔聚合物结构,包括聚合高分子材料和天然高分子材料。其中,聚苯乙烯(PS)、聚乙烯-二乙烯基苯共聚物(PS-DVB)基底是最为传统的树脂基底。但这两种树脂基底都是疏水骨架结构,疏水性降低了吸附速率,影响了水体中的硼吸附,故而研究人员开展了大量提高载体亲水性的研究。比如:Jung^[37]等在水孔聚苯乙烯微球表面接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯链,并用 NMDG 功能化。研究发现虽然高的接枝率使吸附材料的亲水性提高,但接枝率并不能保证高的硼吸附能力:随着接枝率的提高,可以容纳更多的硼螯合位点,与无接枝链的树脂相

表2 基于其他功能基团的吸附材料性能
Table 2 Adsorptive material properties based on other functional groups

名称	功能基团	基质材料	pH	吸附性能/(mg·g ⁻¹)	参考文献
CCTS-IBPG	多羟基亚胺	CCTS	8.0	29.19	[25]
GMA-MMA-EGDMA	氨基双(顺式丙烷2,3-二醇)	GMA-MMA-EGDMA	8.0	19.14	[26]
DHPVC	亚氨基二丙二醇	DHPVC-GMA	8.0	21.62	[27]
GMA-MMA-DVB	亚氨基二丙二醇	GMA-MMA-DVB	4~6.8	32	[28]
(PS-DVB)-PGMA-HEP		PS-DVB	8.0	35.8	[29]
PGMA		PGMA	6~6.5	45.49	[30]
PVA	多羟基	聚乙烯	13	7.5	[31]
PS-邻苯二酚		PS	8.9	4.54	[32]
ATG		—	8.8	24.3	[35]
TG		—	8.8	11.4	[35]
珍珠岩-GA	GA	珍珠岩	7~9	2500	[36]
珍珠岩-HDTMA	HDTMA	珍珠岩	7~9	833	

比,接枝后的树脂吸附剂硼的吸附量增加了1.5~2倍,但在接枝率超过100%时,吸附量急剧下降。硼吸附量与接枝率线性关系的丧失可能是由于孔隙率和孔径减小所致。Takahiro Hirotsu^[38]以大孔聚(甲基丙烯酸甘油酯-co-三甲基丙烷-三甲基丙烯酸酯)为基质,最终获得的吸附剂与商业树脂CRB02有相当的吸附效果,且吸附速率显著提高。与之类似,Inukai^[39]和Wu Qiang^[40]等分别采用亲水性强的接枝纤维素和壳聚糖为基底,获得了吸附容量大且吸附速率高的吸附材料。

虽然亲水聚合物基树脂改善了吸附动力学,但生产过程依然较为复杂且昂贵。同时,聚合物基树脂机械性能和耐酸/碱性/耐水性能较差,比表面积仍需提高,用于特定吸附反应的官能团数量也受到比

表面的限制。因此,开发具有优良吸附性能、分离性能、再生稳定性好、比表面积大、合成简单、成本低廉的新型硼选择性吸附材料是十分必要的。

无机多孔材料为基底:相比于聚合物基底易膨胀、机械强度弱、热不稳定的缺陷,无机材料化学反应活性高、pH适应范围广、机械稳定性好,故而成为了嫁接功能基团的备选材料。例如,张^[41]等以玄武岩纤维作为葡甲酸硼吸附剂的底物,制备了再生性能良好的新型硼吸附材料。该材料可在40 min内达到吸附平衡(pH=9),最佳吸附量为1.64 mmol/g。盐湖卤水中主要含有钠、钾、钙、镁等碱金属的氯化物、硫酸盐、碳酸盐及硼酸盐。而该研究发现,竞争离子Na⁺和Li⁺对玄武岩纤维-NMDG的硼吸附性能几乎没有影响,而Mg²⁺对硼的吸附有促进作用。因此,这

学修饰是进一步提高 MOFs 材料吸附性能常用的方式。例如:Kaftan^[53]等人通过将采用 NMDG 对 MCM-41 进行功能化,获得性能优于商用树脂的吸附剂。Wang^[54]等利用 MIL-101(Cr)的纳米腔作为反应容器,容纳 NMDG 功能化齐聚物,得到 N-甲基-D-氨基葡萄糖基有机硅氧烷聚合物装饰的新型吸附材料,该材料硼吸附官能团负载量非常高,所以最终显示出极高的除硼效率。Chen^[55]等分别将邻苯二酚(CL)和硝基邻苯二酚(NCL)接枝到介孔 MCM-41 用于脱硼和同位素分离研究。CL-MCM-41 和 NCL-MCM-4 在最优 pH 下最大吸附量分别为 1.799 mmol/g 和 1.548 mmol/g。硼同位素分离系数为 1.158,洗脱 4 次循环后,仍能保持约 80% 的吸附容量,以上性能均明显优于商用树脂 IRA 743。

根据当前的研究,MOFs 对硼的吸附作用大多与结构中金属位点有关,但因为 MOFs 硼吸附剂的研究还不够深入,其对硼吸附的机理还未能完全阐明。在今后的研究中不断完善吸附机理对于此类吸附剂的设计和优化具有重要意义。另外,MOFs 吸附剂循环稳定性还有待加强,将 MOFs 与其他材料复合是开发新型硼的吸附材料值得关注的方向。

3.2 氧化物和氢氧化物

3.2.1 金属氧化物和氢氧化物

二价和三价金属离子的氧化物和氢氧化物是工业和环境应用中常见的吸附剂,其对许多材料,特别是重金属离子具有很高的吸附能力,故而被作为硼吸附剂的候选材料。目前应用于硼吸附的金属氧化物和氢氧化物包括 MgO, Al₂O₃, ZrO₂, CeO₂, Fe₃O₄, Fe(OH)₃, Co(OH)₂ 等^[56,57]。金属氧化物和氢氧化物的水合物表面含有羟基,这些羟基能够与硼酸反应形成类似硼酸酯的螯合官能团,发生共沉淀从而达到除硼目的。其吸附机理主要是:金属氧化物在水中结合氢离子,使金属在水中带电荷,与水中硼酸根离子相互吸引,将硼酸向吸附材料聚集,同时通过材料表面功能基团作用使硼酸吸附到材料中。另外,除硼酸外,金属氧化物和氢氧化物表面羟基的种类对质子浓度也高度敏感,受硼溶液 pH 值的影响,中性表面基团 $\equiv\text{MeOH}$ 在低 pH 值时会质子化为 $\equiv\text{MeOH}^{2+}$, 在高 pH 值时脱质子化为 $\equiv\text{MeO}^-$, 因此金属氧化物基吸附剂的除硼性能对 pH 相当敏感^[58]。Bouguerra 和 Mohammad 等以氧化铝为吸附剂,均发现 pH 在吸附过程中起着非常重要的作用,吸附量随

着 pH 的增加而增加^[59-60]。然而, Sek^[61]等同样以 Al₂O₃ 作为硼吸附剂,却得出了相反的结论。

MgO 是目前研究较多的氧化物吸附剂。GarcíaSoto^[62,63]等对 MgO 的硼吸附行为展开研究,用数学方程描述了硼酸盐在氧化镁上的吸附过程,并结合实验数据,提出了最可能的脱硼机理:MgO 对硼的吸附是由三个阶段或三个反应组成的表面化学吸附过程:1) 氧化镁与水溶液接触时的水合反应产生氢氧化镁凝胶,其表面为吸附活性点;2) 氧化镁与水之间的酸碱反应导致溶液的碱化反应;3) 硼酸盐离子与活性中心之间的立体化学反应。这一机制随着时间的推移而发展,最终达到稳定并形成一吸附单分子层。

除了成分,金属氧化物的比表面积也是影响硼吸附过程的关键因素,这一点在氧化镁吸附剂的硼吸附研究中多次被发现。Li^[64]等用超声方法合成的巢状 MgO 纳米片。合成的 MgO 纳米片具有比其他金属氧化物纳米结构更高的硼吸附能力(87 mg/g),这归因于 MgO 纳米片的高比表面积。Fukuda^[65]等人报道了一种使用低结晶 MgO 快速去除硼的方法,通过煅烧处理 MgO 最大比表面积可达 169 m²/g。研究表明这种低结晶 MgO 具有较好的吸附性能,并且解决了 MgO 脱硼过程中 MgO 的溶解度低且吸附缓慢的难题。在其他氧化物吸附剂的研究中也印证了大比表面积在硼吸附方面的优势,例如:Nes'eÖztürk^[66]等采用 CeO₂ 作吸附剂,发现在硼酸溶液初始 pH, 40 °C 条件下,比表面积更高的粉末状 CeO₂ 的吸附性能优于颗粒状 CeO₂。

氢氧化物也是一种硼敏感吸附剂,比如 Rodionov^[7]等研究了 Fe(OH)₃, Al(OH)₃, Ti(OH)₄, Mn(OH)₄, Ni(OH)₂, Zn(OH)₂, Zr(OH)₄ 和 Mg(OH)₂ 对硼的吸附,指出当氧化物或氢氧根的基本性质增加时,吸附有效增加。Tsai^[67]使用了两种改性的氢氧化钙颗粒,在 95 °C 条件下吸附硼,硼的回收率分可达 77.2% 和 76.3%,基于此他们还提出用于废水处理的联合处理工艺。Lin^[68]等指出,当 Ba(OH)₂ 作为吸附剂时,硼的浓度可从 1 000 mg/L 降至 3mg/L, Ba(OH)₂ 从无定形结构到晶体结构的转变被认为是获得较高硼脱除率的原因。

氧化物和氢氧化物作为吸附固体化合物,在大规模操作和高硼浓度的场合具有优势。但此类材料在低硼水体中的适用性不够,并且金属氧化物和氢氧化物往往是两性关系,活性成分可能在酸碱中溶

解,这会导致再生后吸附能力下降,不利于吸附剂的回收利用。在后续的研究中,金属氧化物和氢氧化物的吸附性能,制备工艺成本等仍需要进一步优化。近年来,将氧化物与其他活性材料复合,利用协同作用提高硼吸附性能成为热点,本文在后续复合材料部分进行了论述。

3.2.2 矿物材料

天然矿石材料例如高岭土、蒙脱石、针叶矿、海泡石、沸石、珍珠岩、粘土矿等物质也具有吸附硼的性能,其主要成分都是镁、铁、钙、铝的金属氧化物和二氧化硅等,所以其吸附硼的实质还是金属氧化物对硼酸的吸附,吸附的机理也与金属氧化物基本一致。因为此类矿物吸附剂原料易得,价格低廉且环保,也被作为硼的吸附材料进行探究。但天然矿石吸附剂普遍有选择性较差,吸附性和再生性能不佳等缺点,常常需要通过改性来提高材料的性能。

粉煤灰是最具代表性的矿石吸附剂。作为一种常见的工农业废弃物,粉煤灰在成本上具有很好的优势,已经广泛用于各种重金属离子以及其他污染物离子的吸附或去除。粉煤灰的化学成分取决于燃烧方法和燃烧材料的种类,其主要成分为氧化硅、硅酸盐和 Al、Fe 等金属氧化物。粉煤灰表面多孔疏松,具有较大的比表面积,对硼的吸附主要是通过 Si、Al 等活性位点与硼进行化学作用进行的。Yu^{ksel}^[69]等研究了粉煤灰、天然沸石和脱矿褐煤对水中硼的吸附行为,结果溶液中 94% 的硼都是由粉煤灰除去的。Polowczyk^[70]等利用波兰 Zgierz 电厂的粉煤灰(粒径 1.0~1.6 mm)吸附水溶液中硼。结果表明,在 pH 范围(5~11)内,粉煤灰团块对水溶液中硼的去除略有影响。pH 为 10.5 左右时,粉煤灰团聚体有利于硼与钙、铝氧化物共沉淀吸附。当吸附剂/溶质比为 0.002 5(g/mL)时,粉煤灰团聚体的最大吸附容量为 6.9 mg/g。在 100 mg/L 硼溶液中,吸附剂/溶质比为 0.75 时,最大去除率约为 90%。该研究还建立了吸附速率的颗粒内扩散模型,发现了吸附过程初始阶段孔隙扩散对吸附速率的控制作用, Freundlich 等温模型比 Langmuir 等温模型更适合模拟硼在粉煤灰团块上的吸附。

Cengelolu^[71]等将氧化铝精炼厂的强碱性赤泥残留物(pH=12~13)中和至 pH=8~8.5,而后采用间歇平衡技术研究了中和赤泥的硼吸附性能。结果显示:中和赤泥主要吸附对象为 B(OH)₃,在 pH 值为 2~7 的范围内硼的吸附量波动很小(9.236~9.686 mg/g),

且仅 20 min 即可达到平衡。Kavak^[72]等采用全析因子设计方法,研究了煅烧明矾石矿石间歇吸附法脱除水溶液中的硼,最大吸附容量为 3.39 mg/g,吸附率为 49%,吸附为放热物理吸附过程。Karahan^[73]等用壬基氯化铵改性粘土(膨润土、海泡石和伊利石),使黏土表面由亲水变为疏水,增强了硼在粘土上的吸附。当 pH 值维持在 8~10 范围内,离子强度不变时,硼的吸附性能最佳。从工业应用的角度来看,膨润土价格低廉,吸附能力强,是适合的吸附剂材料。

3.2.3 双羟基氢氧化物(类水滑石化合物)

层状双羟基氢氧化物(LDHs)可用通式 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^+ [A^n^-]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 表示,式中 M^{2+} 为二价金属阳离子,如 Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} ; M^{3+} 是三价金属阳离子,如: Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} 等; A^n^- 为交换性阴离子如: Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- 等; $x = \frac{M^{3+}}{(M^{2+} + M^{3+})}$,

其值决定 LDHs 的组成、结构和阴离子交换容量,取值一般在 0.2~0.33 之间。LDHs 材料的物化性质取决于 M^{2+} 和 M^{3+} 的性质、层间负离子和 x 值^[74, 75]。LDHs 的结构与 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 相似:基面层由二价阳离子与三价阳离子构成,层中正电荷被位于层间区域的阴离子补偿,LDHs 可以被视为正离子层和负离子层的叠加,层间的阴离子和水分子都呈液体状排列(如图 5)^[76]。基于 LDHs 的特殊结构,这类材料碱度高、阴离子交换能力强、毒性低、可以在不改变基本结构的条件下改变中间层的性质,对溶液中的许多阴离子都具有良好的吸附能力。事实上,LDHs 是唯一表现出阴离子交换特性的天然粘土矿物,其储量丰富,易于在工业规模上合成,价格低廉,在高温(500~600 °C)和高 pH 条件下稳定,故而,此类材料已经被认定为溶液中最高效最有前景的阴离子(包括硼酸根离子)吸附材料之一。LDH 吸附水中阴离子主要通过四种机制:①阴离子交换;②重整(或记忆)效应;③直接沉淀;④吸附在 LDH 外表面等。

在水溶液中,研究最为广泛的 LDHs 类硼吸附剂是 Mg-Al-LDH。研究人员研究了不同阴离子在 Mg-Al-LDH 材料上的离子交换和吸附,总结经验亲和顺序为: $\text{SO}_4^{4-} > \text{F}^- > \text{HPO}_4^{4-} > \text{Cl}^- > \text{B}(\text{OH})_4^- > \text{NO}_3^-$ ^[9]。闫春燕^[57]等采用共沉淀法制备了 $\text{MgAl-NO}_3\text{-LDH}$,采用葡萄糖酸根插层,并将其用于吸附溶液中的硼,结果显示葡萄糖酸根插层后硼吸附性能明显提高。Kentjono^[77]等发现 $\text{Mg-Al}(\text{NO}_3)\text{LDH}$ 在 pH 9.0~9.2 处理光电废水时,对硼的去除率较高,并得出 Mg-Al

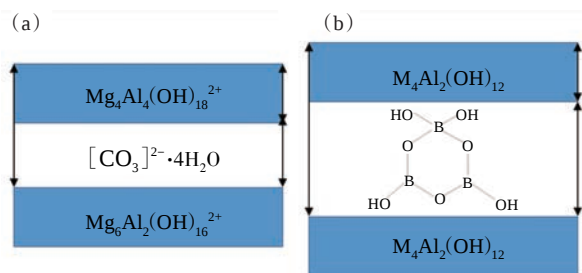


图5 (a)LDH结构示意图;(b)硼酸嵌入LDH材料^[76]

Fig. 5 Schematic diagram of the structure: (a) LDH
(b) Boric acid embedded in LDH material

(NO_3)LDH的硼吸附机理是离子交换和弱吸附相结合。Kameda^[75]等比较了两种Mg-Al-LDH对硼的吸收,发现 $\text{NO}_3^- \cdot \text{Mg-Al}$ 的最大吸附量为38.9 mg/g, $\text{Cl} \cdot \text{Mg-Al-LDH}$ 的最大吸附量为41.1 mg/g LDH。 $\text{NO}_3^- \cdot \text{Mg-Al}$ 和 $\text{Cl} \cdot \text{Mg-Al}$ 脱除B的速率决定步骤是 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 与插层 $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ 进行阴离子交换的化学吸附反应。另外,再生处理后得到的 $\text{NO}_3^- \cdot \text{Mg-Al}$ 和 $\text{Cl} \cdot \text{Mg-Al}$ LDHs能够脱除水溶液中的B,这表明了回收利用 $\text{NO}_3^- \cdot \text{Mg-Al}$ 和 $\text{Cl} \cdot \text{Mg-Al}$ LDHs的可能性。

有报道称,高温(500~700 °C)煅烧LDH,可以大大增强B在LDH上的吸附,这正是利用了重整效应,煅烧过程可以去除LDH中间层间的阴离子和水,从而形成分子水平分散的混合金属氧化物。当煅烧后的LDH(简称CLDHs)暴露于含有溶解阴离子的水中时,LDH结构的形成就会发生重组,阴离子会嵌入到LDH层间区域,以平衡阳离子层的电荷。采用最佳温度煅烧可以最大限度的去除层间阴离子,同时避免LDH进一步分解为不能进行重整的氧化物,从而大幅增加硼酸等阴离子的吸附量^[11]。这一理论在很多研究中被证实:Delazare^[74]等合成了Mg-Al-LDH并对其用于油田废水中硼的去除进行了评价,数据表明500~700 °C煅烧后的CLDHs对硼的吸附能力远高于煅烧前,仅需要10 min即可达到平衡。Qiu^[78]和Liu^[79]的团队在研究中也得到了相同的结论。Eljamal^[80]等采用了响应面法确定水溶液中不同反应参数对Mg-Al-CLDH和B之间的相互作用。在2 g/L Mg-Al-CLDHs用量下能够从水溶液中去除高浓度的硼(80 mg/L),硼吸附容量为22.1 mg/g,等温线模型证实了Mg-Al-CLDH对B的去除是通过单层吸附进行的。在连续三个再生循环中,Mg-Al-LDH的B去除效率达到了67%~75%,具有良好的重复利用性能。该研究体展现了该吸附剂在实际水处理中的应用潜力和适用性。

在吸附过程中,小颗粒吸附剂具有较高的比表面积,这可能会增强再生过程和与阴离子的表面反应,故而减小粒径可以提高LDH的阴离子交换能力。因此,控制LDH生长尺寸,合成尺寸更小的粒子,也是提高LDH吸附性能的一种途径。Gao^[81]等采用深共晶溶剂合成了小粒径的超薄LDHs并应用于脱硼。结果表明,由于尺寸减小,碳酸盐层与金属层之间的相互作用较弱。因此,与尿素法制备的U-LDH相比,共晶溶剂法制备的I-LDH对硼的吸附能力更强。I-LDH的煅烧产物(I-CLDH)对硼的吸附效率则更为优异。根据Langmuir吸附等温线分析,I-CLDH良好的硼酸盐去除能力归因于其超薄的结构和较高的比表面积。

除了Mg-Al,其它阳离子的双羟基氧化物也可用于硼的吸附。Qiu^[82][83]等研究了Zn-LDH,Mg-LDH,Ca-LDH的硼吸附机理,得出Zn-CLDH通过阴离子交换和插层去除硼;Mg-CLDH通过表面反应和插层去除硼;Ca-LDH则可与硼酸盐可形成钙矾石,硼酸盐作为层间负离子加入到新形成的LDHs中并以 HBO_3^{2-} 的形式固定在LDHs的层。Zhao^[84]等将柠檬酸阴离子插入层状双氢氧化物的层间,使得CA-Mg-LDH的层间间距从7.5 Å扩大到11.8 Å。利用CA-Mg-LDH制备新型薄膜纳米复合膜,并尝试应用于微咸水反渗透(海水淡化)中,最终获得了75%的硼截留率。

目前LDH吸附材料的主要缺点是对硼的选择性不够,吸附性能有待进一步提高。探索新的LDH吸附材料或者新的合成方式,提高LDH材料对硼的特异性结合能力是此类材料今后发展的方向。

3.3 碳材料

碳基化合物作为一种可行的低成本吸附剂,具有高可用性、环境友好性和高脱除效率等优点,在脱硼方面具有很好的应用。目前,用于硼吸附的碳基材料包括活性炭(AC)、氧化石墨烯(GO)和碳纳米管(CNTs)等。影响碳基材料在水溶液中吸附硼能力的主要因素是碳材料的物理化学特性,如表面积、孔径分布、电动力学性质和碳表面的化学结构等。吸附过程中,首先碳的正电荷表面与 $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 等阴离子之间产生静电吸引,而后碳表面的活性基团对硼产生吸附。但由于碳吸附剂上存在表面活性基团较少,其对水溶性硼的亲合力仅为中等水平。故而,为了提高其对硼的吸附能力,各种改性碳基吸附剂成

表 3 氧化物、氢氧化物吸附剂的吸附性能。

Tanble 3 The adsorption performance of oxide and hydroxide adsorbents

种类	名称	形态	PH	吸附性能/(mg·g ⁻¹)	参考文献
氧化物	纳米 γ-Al ₂ O ₃	纳米颗粒	10	25.86	[60]
	MgO	颗粒	9.5 ~ 10.5	13.21	[62]
	MgO	纳米片	10 ~ 11	87	[64]
	低结晶 MgO	片状	7	27.3	[65]
	CeO ₂	—	10	3.358	[56]
	Al ₂ O ₃	—	6	1.965	
氢氧化物	亚微米 Ca(OH) ₂	颗粒	—	77.4 mgB/gCa	[67]
	商业 Ca(OH) ₂	颗粒	—	14.0 mgB/gCa	[67]
	Ba(OH) ₂	颗粒	10.5	—	[68]
天然矿物	粉煤灰	—	10 ~ 11	0.297	[69]
	沸石	—	10 ~ 11	0.034	[69]
	软化褐煤	—	10 ~ 11	0.082	[69]
	粉煤灰	团聚颗粒	10.5	6.9	[70]
	中和赤泥	—	7	9.69	[71]
	煅烧明矾石矿石		10	3.39	[72]
	壬基氯化铵改性粘土		8-10	—	[73]
				—	[73]
双羟基氢氧化物	MgAl-GI-LDH		≥10	—	[57]
	NO ₃ ⁻ -MgAl-LDH		9.0 ~ 9.2	37.90	[77]
	NO ₃ ⁻ ·Mg- Al- LDH		10	38.9	[75]
	Cl ⁻ ·Mg-Al-LDH		10	41.1	[75]
	Mg-Al-LDH		7	0.9	[78]
	Mg-Al-CLDH		7	2.37	[78]
	Mg-Al-CLDH			33	[79]
	Mg-Al-CLDH		7	22.1	[80]
	I-LDH		7	21.66	[81]
	I-CLDH		7	77.99	[81]

为碳基吸附材料的研究热点。

AC 是非石墨碳,具有较高的比表面积和孔隙率,原料来源丰富,是工业和环境中应用最广泛的去除水资源中的杂质的吸附剂。Kluczka^[85]等人使用几种浸渍 AC 从水中吸附硼。在静态体系中,最佳吸附剂为酒石酸浸渍 AC。而在动态体系中,浸渍甘露醇的活性炭对硼的吸附能力最强。为了进一步提高对硼的吸附能力,该课题组又用木糖醇、甘露醇和葡萄糖酸钠等多羟基螯合物浸泡商用 Filtrasorb 400 AC,批量吸附实验表明,溶液的 pH 值是去除硼的关键参数。pH 值为 8.5 时吸附效率最高 51.3%,吸附容量为 0.319 mg/g。吸附存在物理和化学混合吸附机制。研究者认为螯合物质的修饰,使碳获得了有利于硼吸附过程的额外性质。用多元醇改性活性炭表面,既促进了物理吸附(微孔结构发达,孔体积变大,零点电荷的 pH 值增加,可以产生库仑吸引),又促进了化学吸附(碳表面羟基浓度增加,对四羟基硼酸酯有亲和力),从而提高了硼的去除效率^[86]。

为进一步降低制备成本,探索成本低廉,来源丰富的活性炭替代材料也成为有意义的研究方向。Köse^[87]等橄榄甘蔗渣为原料,采用物理活化法制备了含有微孔和中孔的大比表面积活性炭并应用于硼吸附,当溶液的初始 pH 值为 5.5 时,硼的去除率最大约为 32%。Hui Jiun Chieng^[88]等研究了用棕榈油磨机锅炉灰(POMB)浸渍各种化合物(柠檬酸、酒石酸、水杨酸、氯化钡、无水氯化钙和二水氯化钙)去除合成废水中的硼。结果表明,浸渍剂增加了 POMB 的硼吸附能力,硼的吸附效率高度依赖于 pH 值,柠檬酸为 POMB 灰最佳浸渍剂。

碳纳米管(CNTs)等因具有较大的比表面积,有良好的介孔和中空结构,质量密度轻,具有纤维形态等优势,是一种高效的污染物分子吸附剂,但其对硼的吸附研究目前还处于初步阶段。Zohdi^[89]等研究了酒石酸改性磁性多壁碳纳米管对硼的去除能力。在 pH=6.0 时获得的最大吸附量为 1.97 mg/g。此外,Zohdi 利用外加磁场对吸附剂进行了磁化,以方便从

水溶液中有效分离吸附剂。Ismanto^[90]等用聚乙烯醇(PVA)改性 AC 和 CNTs,用于水溶液中硼的去除。PVA 改性后 CNTs 的总酸性表面官能团显著增加,硼亲和性增强,且只有有限的孔阻塞,吸收能力增强。在弱碱性条件下,吸附主要由特异性相互作用驱动,而在酸性条件下,物理相互作用更为重要,故而微碱性条件对硼的吸附更有利。Tasçi^[91]等合成了一种新型壳聚糖功能化碳纳米管 SWCNT-COOH,用于从水溶液中分离硼。该研究采用面心中心复合设计的响应面法,在 pH、吸附剂剂量和硼酸浓度等独立因素的影响下,最大限度地提高了碳纳米管的吸附容量。在最佳条件下,最佳吸附容量达到 62.16 mg/g,性能优于现有吸附剂。此外,该课题组采用模拟退火(SA)优化技术和响应面法的结果进行了比较,两种模型的预测结果非常接近。以上研究表明,采用硼特异性选择功能基团修饰碳纳米管,增加 CNTs 表面功能基团的数目,同时尽量保持 CNTs 原本的孔隙是制备高效 CNTs 基硼吸附材料的有效方式。

氧化石墨烯(GO)表面存在多种官能团,如羟基、环氧基、碳基、羧基等,经常被用作水处理的吸附剂,具有去硼吸附的能力,且其对硼的吸附性能优于活性炭和碳纳米管。Chen^[92]等报道了一种利用水热法制备氮掺杂氧化石墨烯(N-GO)用于去除硼的新方法。N-GO 的最大吸附量为 58.7 mg/g。对含硼量为 5 mg/L 的真实海水做除硼测试,其吸收能力可达 2.42 mg/g。这种高吸附能力主要是由于石墨烯的高表面积上分布着大量的羟基,将带正电的氮引入本带负电荷的氧化石墨烯薄片中,增强了氧化石墨烯对 $B(OH)_4^-$ 的静电吸引,改善了氧化石墨烯表面羟基对硼的固定。另外,当氮氧化石墨烯对硼离子的吸附达到饱和时,可以很容易地通过酸处理再生。Afy^[93]等合成了磁性氧化石墨烯纳米复合材料(GO/Fe_3O_4),并将其作为一种高效的吸附剂用于去除水样中的硼。在最佳条件下(pH 9.2、吸附剂用量 82 mg、接触时间 14.8 min),氧化石墨烯/ Fe_3O_4 的最大吸附量为 35.7 mg/g。另外,该吸附剂具有良好的稳定性、可再生性,平衡速率也较快,应用于自来水、盐湖和地下水样品中硼的去除,均获得了满意的去除率(95%~97%)。

3.4 其他吸附材料

复合材料可以发挥两种及两种以上材料的优势,由于协同效应甚至可以获得意想不到的性能,近

表4 碳基吸附材料的吸附性能

Tanble 4 The adsorption performance of carbon-based materials

名称	来源	活化/优化方式	pH	吸附容量/(mg·g ⁻¹)	参考文献
AC	商用	—	6	0.434	[85]
		氯化钙		0.774	[85]
		正磷酸		1.049	[85]
		柠檬酸		1.002	[85]
		葡萄糖		0.5	[86]
		杨柳酸		0.325	[86]
		甘露醇浸渍	8.5	4.95	[86]
		PVA 改性	8.7	1.01	[90]
		物理活化	5.5	3.5	[87]
		—	7	1.650	[88]
CNTs	—	柠檬酸浸渍	7	1.796	[88]
		—	6	1.97	[93]
		—	8.7	1.19	[93]
		Pva 改性	8.7	1.28	[90]
		壳聚糖改性	5.46	62.16	[91]
GO	—	氮掺杂	8.6	58.7	[92]
		与磁性材料复合	9.2	35.7	[92]

年来复合材料在包括水处理方面的各个领域的应用研究都取得了卓越的效果,同样在硼吸附材料的研究中,各种复合材料也展现了其无可比拟的优势。比如:wang^[94]等制备了一种新型金属有机骨架基磁性复合吸附剂 UiO-66-NH₂/氧化石墨烯/ Fe_3O_4 用于去除脱盐海水中的硼。在最佳吸附剂用量(99.1 mg/L)、pH 值(3.38)和温度(318 K)的条件下,UiO-66-NH₂/GO/ Fe_3O_4 对硼的最大吸附量为 24.82 mg/g,并且具有良好的再生性能。另外,在实际海水淡化实验中,UiO-66-NH₂/GO/ Fe_3O_4 的最大吸附量仍有 22.46 mg/g,吸附效果优于其他硼吸附剂。Ghaffar^[95]等合成了低成本、高螯合性的聚(PVA/AAc)和聚(PVA/AAc/氧化镁(MgO))复合凝胶,并利用该复合材料去除水溶液中的硼。研究表明,适当添加 MgO 的复合凝胶具有更多的大孔结构、更好的溶胀性,更高的取代率和吸硼性能。Passamani^[96]课题组将亚铁磁性 $CoFe_2O_4$ 纳米晶相浸没在 MgO 基体中制备了一种新型的磁性复合材料,用于去除合成废水中的硼化合物(硼浓度为 20 mg/L),显示出 92% 的去除率,比纯 MgO 高 6% 左右。此外,这种磁性复合材料可以用永磁体方便地回收。

近年来,生物质材料尤其是农业废弃生物材料

由于低成本、材料易得,成为应用于污水处理中去除污染物或回收可用矿物质的有价值替代吸附剂,这类吸附剂的研究目前也已经取得了一定成果。例如Man^[97]等对不同粒度的稻壳吸附脱除水溶液中的硼进行了间歇试验,当pH为5时,谷壳粒径在0.425~1.0 mm除硼效果最好,硼的去除率随吸附剂用量的增加而增加,随吸附剂初始浓度的增加而降低,稻壳对硼的最大吸附量为4.23 mg/g。Ahmad^[98]等探讨了生物废弃物衍生吸附剂去除地下水中硼的开发与应用。研究了生物废弃物吸附剂焙烧枣核(rdp)和巯基乙酸改性焙烧枣核对地下水中硼的去除效果,并与市售的活性炭、膨润土等吸附剂进行了比较。结果表明,改性枣核是一种经济、环保、高效的地下水除硼吸附剂。Mohammad^[99]等选用蛋壳膜作为新型生物吸附剂去除水溶液中的硼获得了良好的效果。Bhagya^[100]研究团队探讨了生物废物墨鱼骨作为吸附剂从水中吸附硼的能力,在最优条件下(pH=8、25℃),酸处理后的吸附剂的吸附量最高,达69.8±0.02 mg/g。Ge^[101]等发现微藻可以以3.35 mg/g的浓度吸附硼,并将硼与细胞内的蛋白质和碳组分结合,去除硼的能力高于一些特殊吸附剂。以上研究为硼吸附材料的开发提供了新的思路。

4 总结与展望

4.1 总结

吸附法除硼是未来海水淡化、盐湖卤水中硼资源开发和工业废水中硼回收等领域最为重要的技术。吸附材料的发展作为吸附技术的核心,对于水体中硼的去除和开采具有重大的意义。本论文对目前研究应用的硼吸附材料进行了归纳和总结,主要包括对螯合基团功能化的硼吸附剂,金属氧化物和氢氧化物,碳材料,复合材料和生物材料等。其中,螯合基团功能化的硼吸附剂由于具有高比表面积的多孔基底材料和丰富的功能基团,吸附性能好,吸附选择性高,受杂质离子的影响小,对低硼浓度的水体也有较好的吸附效果,可再生性能好,是目前在实际水体吸附硼应用研究中研究最为广泛的吸附剂。金属氧化物和氢氧化物吸附剂在大规模操作和高硼浓度的场合具有优势,同时粉煤灰等矿物材料又具有成本低廉来源丰富的特点,所以金属氧化物和氢氧化物吸附剂在初步处理高品位硼废水时具有较好的

应用前景。但金属氧化物和氢氧化物吸附剂对硼的特异性选择性不够,再生性能也需要进一步提升。碳材料具有较高的比表面积和孔隙率,原料来源丰富的优点,但碳材料吸附剂的吸附性能仍需要进一步优化提升。复合材料和生物材料吸附剂的研究为新型吸附剂的制备和设计提供了很多新思路,部分吸附剂已经具有兼顾高性能,低成本和高可再生性的潜质。

4.2 展望

虽然目前各类吸附剂的除硼效果取得了很好的成果,但依然存在回收困难,成本较高,吸附性能不佳,再生操作复杂,再生后吸附效果减退,吸附选择性不够等问题。未来此类材料的发展方向应围绕以下几个方向:1)提高现有硼吸附材料的吸附效果;2)发展新的制备工艺,降低现有吸附剂的制备成本;3)寻找新的能够兼顾吸附性能,生产成本,再生性能等的新型吸附材料;4)利用复合材料的协同效应,制备性能优异的复合吸附剂。5)设计性能易于调节的吸附材料以应对不同应用领域的需求;6)目前大多数研究都是在实验室环境下进行的,在后续研究中需要更有针对性地进行进一步研究。全面考量吸附剂的使用性能,经济效益,深入研究各类吸附的商业应用价值。

参考文献:

- [1] 李玉婷,李禾禾,倪颖等. 国内盐湖卤水硼资源提取专利分析[J]. 盐湖研究, 2020, 28(3): 109-114.
- [2] 廖雪平. 基于环糊精的新型吸附材料的构建及其性能研究[D]. 南京:南京理工大学, 2019.
- [3] 侯若昕,顾平,韦晓竹等. 水中硼的去除方法研究进展[J]. 工业水处理, 2012, 32(3): 14-19.
- [4] 胡俊威. 硼吸附改性材料的制备及性能研究[D]. 衡阳:南华大学, 2017.
- [5] 姜盼武,樊启顺,秦占杰等. 柴达木盆地水—岩硼含量分布特征及其富集区域物源讨论[J]. 盐湖研究, 2021, 29(1): 44-55.
- [6] Goren Y A, Boncukcuoglu R, Yilmaz M Y, et al. A review of boron removal from aqueous solution using carbon-based materials: An assessment of health risks[J]. Chemosphere, 2022, 293: 133587.
- [7] Rodionov A I, Voitova O M, Romanov N Y, et al. The current state of the problem of the elimination of boron from waste waters[J]. Russian Chemical Reviews, 1991, 60(11): 1271-1281.
- [8] 林创辉,陈子尚,梁小平等. 硼吸附材料研究进展[J]. 盐湖研究, 2019, 27(4): 82-90.
- [9] Theiss F L, Ayoko G A, Frost R L. Removal of boron species by layered double hydroxides: A review[J]. Journal of Colloid and

- Interface Science, 2013, 402: 114-121.
- [10] 李阳阳, 朱朝梁, 邓小川等. 羧基功能化离子液体体系用于盐湖卤水提硼[J]. 盐湖研究, 2021, 29(3): 76-82.
- [11] Lin J Y, Mahasti N N N, Huang Y H. Recent advances in adsorption and coagulation for boron removal from wastewater: A comprehensive review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 407: 124401.
- [12] Bhagyaraj S, Al-Ghouti M A, Kasak P, *et al.* An updated review on boron removal from water through adsorption processes[J]. Emergent Materials, 2021, 4(5): 1167-1186.
- [13] 张洁, 程超, 都伟超等. 水中硼浓度控制机理与方法研究进展[J]. 环保科技, 2018, 24(2): 56-64.
- [14] 刘晨. 硼吸附材料的制备及其吸附性能的研究[D]. 西宁: 青海师范大学, 2018.
- [15] Ide T, Hirayama Y. How boron is adsorbed by-glucamine: A density functional theory study[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2019, 1150: 85-90.
- [16] Liu H N, Ye X S, 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(1-3): 118-126.
- [17] Guan Z M, Lv J F, Bai P, *et al.* Boron removal from aqueous solutions by adsorption-A review[J]. Desalination, 2016, 383: 29-37.
- [18] Kabay N, Yamac I, Yamac S, *et al.* Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins[J]. Reactive & Functional Polymers, 2004, 60: 163-170.
- [19] Nasef M M, Nallappan M, Ujang Z N. Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review [J]. Reactive & Functional Polymers, 2014, 85: 54-68.
- [20] Nishihama S, Sumiyoshi Y, Ookubo T, *et al.* Adsorption of boron using glucamine-based chelate adsorbents[J]. Desalination, 2013, 310: 81-86.
- [21] 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): 47-49.
- [22] 肖湘, 陈白珍, 石西. D564树脂对盐湖卤水中硼的吸附[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2013, 44(3): 885-891.
- [23] 冶学花, 李永贝, 邓国万等. XSC-700树脂吸附法提取盐湖卤水中硼的研究[J]. 盐科学与化工, 2022, 51(11): 19-22.
- [24] 邓顺蛟, 曾英, 李陇岗等. LSC-800树脂对卤水精制中硼的吸附研究[J]. 化工矿物与加工, 2019, 48(12): 38-42.
- [25] Bicak N, Gazi M, Bahire F S. Polymer supported amino bis-(cis-propan 2, 3 diol) functions for removal of trace boron from water[J]. Reactive & Functional Polymers, 2005, 65(1-2): 143-148.
- [26] Senkal B F, Bicak N. Polymer supported iminodipropylene glycol functions for removal of boron [J]. Reactive & Functional Polymers, 2003, 55(1): 27-33.
- [27] 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: 145-150.
- [28] Mustafa Gazi, Shahmohammad S. Removal of trace boron from aqueous solution using iminobis- (propylene glycol) modified chitosan beads [J]. Reactive & Functional Polymers, 2012, 72 (10): 680-686.
- [29] 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.
- [30] Torunoglu T G, Burak K, Erdem Y, *et al.* A new multi-hydroxyl methacrylate based adsorbent for boron removal from aqueous solutions [J]. Separation Science and Technology, 2021, 57 (11): 1702-1713.
- [31] Harada A, Takagi T, Kataoka S, *et al.* Boron adsorption mechanism on polyvinyl alcohol [J]. Adsorption, 2010, 17(1): 171-178.
- [32] Wang B Y, Lin H, Guo X H, *et al.* Boron removal using chelating resins with pyrocatechol functional groups [J]. Desalination, 2014, 347: 138-143.
- [33] Suzuki T M, Tanaka D A P, Yokoyama T, *et al.* Complexation and removal of trace boron from aqueous solution by an anion exchange resin loaded with chromotropic acid (disodium 2, 7-dihydroxynaphthalene-4, 5-disulfonate) [J]. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, 1999(10): 1639 - 1644.
- [34] Çelik 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.
- [35] Morisada S, Rin T, Ogata T, *et al.* Adsorption removal of boron in aqueous solutions by amine-modified tannin gel [J]. Water Research, 2011, 45(13): 4028-4034.
- [36] Demirçivi P, Saygılı G N. Comparative study of modified expanded perlite with hexadecyltrimethylammonium-bromide and gallic acid for boron adsorption [J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 254: 383-390.
- [37] Jung J, Choi H, Hong S. Surface-initiated ATRP of Glycidyl Methacrylate in the Presence of Divinylbenzene on Porous Polystyrene-based Resins for Boron Adsorption [J]. Desalination, 2020, 473: 114166.
- [38] Tao Q, Sonoda A, Makita Y, *et al.* Synthesis and Borate Uptake of Two Novel Chelating Resins [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2002, 41(2): 133-138.
- [39] Inukai Y, Tanaka Y, Matsuda T, *et al.* Removal of boron (III) by N-methylglucamine-type cellulose derivatives with higher adsorption rate [J]. Analytica Chimica Acta, 2004, 511(2): 261-265.
- [40] Wu Q, Liu M, Wang X, A novel chitosan based adsorbent for boron separation [J]. Separation and Purification Technology, 2019, 211: 162-169.
- [41] Zhang Y Y, Liang X P, Jiang T, *et al.* Removal of boron from aqueous solutions by N-methyl-D-glucamine- γ -glycidoxypolytrimethoxysilane with nonwoven basalt fibers support [J]. Materials Today Communications, 2022, 31: 103611.
- [42] Li X, Liu R, Wu Shan, *et al.* Efficient removal of boron acid by N-methyl-D-glucamine functionalized silica-polyallylamine composites and its adsorption mechanism [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, 361(1): 232-237.
- [43] Xu L, Liu Y, Hu H, *et al.* Synthesis, characterization and appli-

- cation of a novel silica based adsorbent for boron removal[J]. Desalination, 2012, 294: 1-7.
- [44] 张茜, 任其龙, 杨亦文等. 硼吸附材料及其性能[J]. 化学进展, 2015, 27(1): 125-134.
- [45] Moorthy M S, Seo D J, Song H J, *et al.* Magnetic mesoporous silica hybrid nanoparticles for highly selective boron adsorption[J]. Journal of Materials Chemistry and Physics, 2013, 1(40): 12485.
- [46] Sun T T, Li F L, Zhang Q K, *et al.* A Novel Magnetic Nano-Sorbent Functionalized from N-methyl-d-glucamine for Boron Removal from Desalinated Seawater[J]. Water, 2022, 14(8): 1212.
- [47] Oladipo, A.A. and M. Gazi. High boron removal by functionalized magnesium ferrite nanopowders[J]. Environmental Chemistry Letters, 2016, 14(3): 373-379.
- [48] Kamcev J, Taylor M K, Shin D M, *et al.* Functionalized Porous Aromatic Frameworks as High-Performance Adsorbents for the Rapid Removal of Boric Acid from Water[J]. Advanced Materials, 2019, 31(18): 1808027.
- [49] Lyu J, Taylor M K, Shin D M, *et al.* Adsorptive removal of boron by zeolitic imidazolate framework: kinetics, isotherms, thermodynamics, mechanism and recycling[J]. Separation and Purification Technology, 2017, 187: 67-75.
- [50] Lyu J, Liu H, Zeng Z, *et al.* Metal - Organic Framework UiO-66 as an Efficient Adsorbent for Boron Removal from Aqueous Solution[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(9): 2565-2572.
- [51] Lyu J, Liu H, Zhang J, *et al.* Metal - organic frameworks (MOFs) as highly efficient agents for boron removal and boron isotope separation[J]. RSC Advances, 2017, 7(26): 16022-16026.
- [52] Wu B, Jiang X, Yu S, *et al.* Unveiling the nature of boric acid adsorption by metal-organic frameworks with hexanuclear clusters[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133543.
- [53] Kaftan Ö, Acıkel 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.
- [54] Wang J, Bao Z, Xing H, *et al.* Incorporation of N-Methyl-d-glucamine Functionalized Oligomer into MIL-101 (Cr) for Highly Efficient Removal of Boric Acid from Water[J]. Chemistry-A European Journal, 2016, 22(43): 15290-15297.
- [55] Chen Y, Lyu J, Wang Y, *et al.* Synthesis, Characterization, Adsorption, and Isotopic Separation Studies of Pyrocatechol-Modified MCM-41 for Efficient Boron Removal[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2019, 58(8): 3282-3292.
- [56] 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.
- [57] 闫春燕, 伊文涛, 李法强. 葡萄糖酸根插层水滑石的制备、表征及对硼的吸附研究[J]. 离子交换与吸附, 2010, 26(4): 327-333.
- [58] Chen T, Wang Q, Lyu F, *et al.* Boron removal and reclamation by magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle: An adsorption and isotopic separation study[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 231: 115930.
- [59] Bouguerra W, Mnif A, Hamrouni B, *et al.* Boron removal by adsorption onto activated alumina and by reverse osmosis[J]. Desalination, 2008, 223(1-3): 31-37.
- [60] Al-Ghouti M A, Mariam K, Malik A, *et al.* Development of novel nano - γ - Al_2O_3 adsorbent from waste aluminum foil for the removal of boron and bromide from aqueous solution[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103312.
- [61] Seki Y, Seyhan S, Yurdakoc M. Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al_2O_3 based materials using full factorial design[J]. Journal of Hazardous Materials B, 2006, 138(1): 60-66.
- [62] García-Soto M M F, Camacho E M. Boron removal by means of adsorption processes with magnesium oxide-Modelization and mechanism[J]. Desalination, 2009, 249(2): 626-634.
- [63] García-Soto M M F, Camacho E M. Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide[J]. Separation and Purification Technology, 2006, 48(1): 36-44.
- [64] Li P, Liu C, Zhang L, *et al.* Enhanced boron adsorption onto synthesized MgO nanosheets by ultrasonic method[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 34: 938-946.
- [65] Fukuda H, Tsuchiya K, Toba T, *et al.* Rapid boron removal from wastewater using low-crystalline magnesium oxide[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020, 8(5): 104171.
- [66] Öztürk N, Kavak D. Boron removal from aqueous solutions by batch adsorption onto cerium oxide using full factorial design[J]. Desalination, 2008, 223(1-3): 106-112.
- [67] Tsai H C, Lo S L. Boron recovery from high boron containing wastewater using modified sub-micron $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particle[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013, 12(1): 161-172.
- [68] Lin J Y, Shih Y-J, Chen P-Y, *et al.* Precipitation recovery of boron from aqueous solution by chemical oxo-precipitation at room temperature[J]. Applied Energy, 2016, 164: 1052-1058.
- [69] Yüksel S, Yürüm Y. Removal of Boron from Aqueous Solutions by Adsorption Using Fly Ash, Zeolite, and Demineralized Lignite[J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(1): 105-115.
- [70] Polowczyk I, Ulatowska J, Koźlecki T, *et al.* Studies on removal of boron from aqueous solution by fly ash agglomerates[J]. Desalination, 2013, 310: 93-101.
- [71] Cengelöglu Y, Tor A, Arslan G, *et al.* Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 142(1-2): 412-417.
- [72] ÖZTURK N, KAVAK D. Boron Removal from Aqueous Solutions by Adsorption on Waste Sepiolite and Activated Waste Sepiolite Using Full Factorial Design[J]. Adsorption, 2004, 10: 245-257.
- [73] Karahan S, Yurdakoç M, Seki Y, *et al.* Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 293(1): 36-42.
- [74] Delazare T, Ferreira L P, Ribeiro N F P, *et al.* Removal of boron from oilfield wastewater via adsorption with synthetic layered double hydroxides[J]. Journal of Environmental Science and

- Health, 2014, 49(8): 923-32.
- [75] Kameda T, Oba J, Yoshioka T. New treatment method for boron in aqueous solutions using Mg-Al layered double hydroxide: Kinetics and equilibrium studies[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 293: 54-63.
- [76] Bhattacharyya A, Hall D B. New Triborate-Pillared Hydroxaltes[J]. Inorganic Chemistry, 1992, 31(18): 3869-3870.
- [77] Kentjono L, Liu J C, Chang W C, *et al.* Removal of boron and iodine from optoelectronic wastewater using Mg-Al (NO_3) layered double hydroxide[J]. Desalination, 2010, 262(1-3): 280-283.
- [78] Qiu X H, Sasaki K, Takaki Y, *et al.* Mechanism of boron uptake by hydrocalumite calcined at different temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 268-77.
- [79] Liu J, Guo X, Yuan J. Synthesis of Mg/Al double-layered hydroxides for boron removal[J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52(10-12): 1919-1927.
- [80] Eljamal O, Maamoun I, Alkhudhayri S, *et al.* Insights into boron removal from water using Mg-Al-LDH: Reaction parameters optimization & 3D-RSM modeling[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 46: 102608.
- [81] Gao Z, Xie S, Zhang B, *et al.* Ultrathin Mg-Al layered double hydroxide prepared by ionothermal synthesis in a deep eutectic solvent for highly effective boron removal[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 319: 108-118.
- [82] Qiu X, Sasaki K, Osseo-Asare K, *et al.* Sorption of $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$ on calcined LDHs including different divalent metals[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 445: 183-194.
- [83] Qiu X, Sasaki K, Takaki Y, *et al.* Mechanism of boron uptake by hydrocalumite calcined at different temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287: 268-277.
- [84] Zhao Q, Zhao D L, Feng F, *et al.* Thin-film nanocomposite reverse osmosis membranes incorporated with citrate-modified layered double hydroxides (LDHs) for brackish water desalination and boron removal[J]. Desalination, 2022, 527: 115583.
- [85] Kluczka J, Ciba J, Trojanowska J, *et al.* Removal of boron dissolved in water[J]. Environmental Progress, 2007, 26(1): 71-77.
- [86] Kluczka J, Pudło W, Krukiewicz K. Boron adsorption removal by commercial and modified activated carbons[J]. Chemical Engineering Research and Design, 2019, 147: 30-42.
- [87] Köse T E, Demiral H, Öztürk N. Adsorption of boron from aqueous solutions using activated carbon prepared from olive bagasse[J]. Desalination and Water Treatment, 2011, 29(1-3): 110-118.
- [88] Chieng H J, Chong M F. Boron Adsorption on Palm Oil Mill Boiler (POMB) Ash Impregnated with Chemical Compounds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52(41): 14658-14670.
- [89] Zohdi N, Mahdavi F, Abdullah L C, *et al.* Removal of boron from aqueous solution using magnetic carbon nanotube improved with tartaric acid[J]. Journal of Environmental Health Sciences & Engineering, 2014, 12: 3-14.
- [90] Liu A E, Liu J C. Enhanced boron adsorption using PVA-modified carbonaceous materials[J]. Composite Interfaces, 2014, 21(7): 639-650.
- [91] Tasci T, Küçükyıldız G, Hepyalçın S, *et al.* Boron removal from aqueous solutions by chitosan/functionalized-SWCNT-COOH: Development of optimization study using response surface methodology and simulated annealing[J]. Chemosphere, 2022, 288: 132554.
- [92] Chen F, Guo L, Zhang X, *et al.* Nitrogen-doped graphene oxide for effectively removing boron ions from seawater[J]. Nanoscale, 2017, 9(1): 326-333.
- [93] Afy A N, Sereshti H. Rapid removal of boron from environmental water samples using magnetic graphene oxide: optimized by central composite design[J]. Desalination and Water Treatment, 2019, 153: 65-75.
- [94] Wang Z, Jia Y, Song W, *et al.* Optimization of boron adsorption from desalinated seawater onto UiO-66- NH_2 /GO composite adsorbent using response surface methodology[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 300: 126974.
- [95] Abdel Ghaffar A M, Abou El Fadl F I, El-Sawy N M. Radiation synthesis of polyvinyl alcohol/acrylic acid/magnesium oxide composite hydrogel for removal of boron from its aqueous solution[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2020, 35(7): 1022-1040.
- [96] Pinotti C N, Souza L M, Marques W P, *et al.* A new magnetic composite with potential application in boron adsorption: Development, characterization, and removal tests[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 277: 125368.
- [97] Hasfalina C M, Wei H C, Maryam R Z, *et al.* Adsorption potential of unmodified rice husk for boron removal[J]. BioResources, 2012, 7(3): 3810-3822.
- [98] Ahmad A Y, Al-Ghouti M A, Khraisheh M, *et al.* Development and application of bio-waste-derived adsorbents for the removal of boron from groundwater[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2022, 18: 100793.
- [99] Al-Ghouti M A, Khan M. Eggshell membrane as a novel bio sorbent for remediation of boron from desalinated water[J]. Journal of Environmental Management, 2018, 207: 405-416.
- [100] Bhagyaraj S, Al-Ghouti M A, Khan M, *et al.* Modified osseipiae of Sepiella inermis as a low cost, sustainable, bio-based adsorbent for the effective remediation of boron from aqueous solution[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, 29(47): 71014-71032.
- [101] Yan G, Fu L, Lu X, *et al.* Microalgae tolerant of boron stress and bioresources accumulation during the boron removal process[J]. Environmental Research, 2022, 208: 112639.

Research Progress of Boron Adsorption Materials

ZHENG Min^{1,2,3}, LI Hao¹, PAN Jianming^{1*}

(1. School of Chemistry & Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013, China;

2. School of Photoelectric Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou, 213002, China;

3. Jiangsu Agricultural Hormone Engineering Technology Research Co. LTD, Changzhou, 213002, China)

Abstract: Extracting or recovering boron from water bodies such as salt lake water, sea water and industrial/agricultural wastewater is of great significance to solve the problem of the lack of boron resources and boron pollution. Adsorption is the most potential technology for extracting and removing boron from water. The development of high-performance boron adsorption materials is the critical factor. This paper systematically summarized and analysed the research status of various boron adsorbents including chelating group functionalized boron adsorbents, metal oxides or hydroxides, carbon materials, composite materials and biomaterials. It is hoped to provide a basis for the selection of boron adsorption materials in the application research of boron extraction from salt lake water, seawater desalination and industrial wastewater removal.

Key words: Boron; Water body; Adsorption materials