

国外离子交换树脂的应用

本所技术情报室编

一、概况：〔1—4〕

(一)离子交换法的发展：

离子交换现象通常的定义是一种离子的固体和一种电解质溶液接触过程中发生的离子交换。虽然这种现象，通常被认为，只能发生在包含有电解质溶液和离子的固体的多相系统中，但这种现象亦可在别的界面上发生。例如，在一些电解质的不溶混溶液之间的电解质分配，亦可认为是一种离子交换现象。曾经发现，在下列物质中可发生离子交换：硅酸盐、磷酸盐、氟化物、腐植土、纤维素、羊毛、蛋白质、矾土、树脂、木质素、生命细胞、硫酸钡、玻璃、氯化银，以及其他无机沉淀物。

离子交换在化学工程领域中是一种单元操作。由于适用于大范围的碱度、酸度和孔隙度的离子交换材料的有效性，自1940年以来，在工业、医药和农业等方面的离子交换现象的重要性显著地增加了。

在二十世纪开始时，离子交换已作为一种工业上的工具出现。Gans利用天然和合成的硅质交换剂进行水软化的研究，这是第一次在工业基础上应用离子交换的重大尝试。直到1935年，工业上离子交换的应用仅局限于水的软化。这种局限性，不是由于对离子交换性质的不理解，而是由于交换剂本身的低效性。硅质交换剂的不良物理性质和

化学的不适应性(inflexibility)显著地限制了它们的应用。

1935年Adams和Holmes发现了某些合成树脂能够十分容易地交换离子。他们的研究结果认为能够制备可逆交换的阴离子或阳离子的酚、磺酸和氨基型树脂。许多研究者或工业化学家便立刻看出这些离子交换树脂的稳定性、高容量和多能性，同时开始了离子交换的新纪元。1942年以来，这些树脂取得了许多新的用途，同时进行许多尝试改进了它们的质量。

典型的阳离子交换树脂是酚、甲醛和亚硫酸反应的产物。典型的阴离子交换树脂是来自一些酚、甲醛和一些聚合物。虽然这些树脂是很重要和有用的，但由于它们的低容量和化学及物理的不稳性，无法达到预期的希望。

第二次世界大战后不久，努力在合成方面下工夫，使高容量、多性能和耐久性的交换树脂获得了工业上的应用(参阅表1)。在磺化苯乙烯一二乙烯基共聚物，四元(quaternary)和弱碱性树脂以及丙烯酸盐羧基二乙烯基苯共聚物的合成方面取得了显著的发展。这些合成的成就，使树脂在水处理领域和化学工业中获得了应用。

(二)理论：

在过去几年中，虽然加强了对离子交换的平衡和动力学的理解，但仍然缺乏用于定

表 1

典型的工业上的离子交换树脂

树 脂 型	官 能 团	交 换 容 量		水分含量 (%)	商 品 名
		毫克当量/ 克干树脂	毫克当量/ 毫升树脂		
阳离子交换剂, 强酸 (磺化聚苯乙烯)	$-\text{SO}_3\text{H}$	4.5	1.9~2.0	44~48	Amberlite IR-120 Dowex 50 Permutit Q
阳离子交换剂, 弱酸 〔聚(异丁烯醇)〕	$-\text{COOH}$	10	3.5	45~55	Amberlite IRC-50 Permutit H-70
阴离子交换剂, 强碱 (季碱化和氯甲化聚苯乙烯)	$-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$	3.5~4.3	1.2	40~50	Amberlite IRA-400 Dowex 1 Permutit F-1
阴离子交换剂, 弱碱 (胺化和氯甲化聚苯乙烯)	伯、仲和叔胺	5.6	2.0	35~40	Amberlite IR-45 Dowex-3

量目的的适当理论。然而, 离子交换理论的定性应用是十分满意的。从动力学上来看, 实际上所有的离子交换反应是用扩散来控制的。太低浓度时 ($< 0.001\text{N}$) 的速度控制阶段 (step) 是越过围绕离子交换粒子薄膜的扩散速度。在高浓度时 ($> 0.3\text{N}$) 的速度控制阶段是在离子交换粒子本身中的扩散速度。遗憾的是, 在实际应用上所遇到的绝大部分离子交换反应的浓度范围是 $0.001\sim 0.3\text{N}$, 绝大部分离子交换反应速度是被两个速度历程 (即膜同粒子的扩散) 所左右。从动力学观点来看, 除了溶液相的因素外, 树脂粒子的大小和交联度是最重要的变数。

从平衡观点来看, 在离子选择性的领域中已取得最重要的进展。离子选择性名词是一种非热力学的表示法, 可用下式作定义:

$$K_D = \left(\frac{M_1}{M_2}\right)_r \left(\frac{M_2}{M_1}\right)_s$$

式中 M 指离子交换粒子和溶液中的阳离子 M_1 和 M_2 (单价) 的克分子数。 r 和 s 分别表示树脂和溶液。选择性系数 K_D 随树脂的交联度、树脂的饱和度、浓度等而改变。简化后的用于离子交换平衡的热力学表示方式是:

$$RT \ln [K_D (\gamma_1/\gamma_2)] r = \pi (v_2 - v_1) r$$

式中 γ_1/γ_2 是树脂相中阳离子活性系数的比值; v_1 和 v_2 是树脂中阳离子的水合克分子容积; π 是渗透压。目前这种表示中的困难处, 是 γ_1/γ_2 值的估定。

离子交换树脂内部的情况和一般吸附剂如活性炭、矾土或石膏很不相同。溶胀的树脂相是一个真正的电解质溶液, 它具有该溶液的一般性质, 主要区别是在于对物质运动的限制。

当某一溶质的水溶液与树脂接触时, 溶质就分配在树脂颗粒内部和外面的溶剂中 (仅限于以水为溶剂的情况)。许多离子性和非离子性化合物的这种分配已被测定, 并定义为分配系数。

$$K_a = C^r(\text{液})/C$$

式中 $C^r(\text{液})$ 是树脂内部溶液中溶质的浓度, C 是树脂周围溶液中溶质的浓度。 K_a 决定于树脂的类型、溶质的种类和浓度以及存在同一溶液中的另外其他溶质。

(三) 离子交换性能的规则:

1. 在低浓度和常温时, 交换能力随交换离子的价数增大而增加 ($\text{Na}^+ < \text{Ca}^{+2} < \text{Al}^{+3} < \text{Th}^{+4}$)。

2. 在低浓度 (水溶液), 常温和一定价数时, 交换能力随交换离子的原子序数增加

而增加($\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{+2} < \text{Ca}^{+2} < \text{Sr}^{+2} < \text{Ba}^{+2}$)。

3. 在高浓度时,不同价数(Na^+ 对 Ca^{+2})的离子交换能力之差减少,有时较低价数的离子有较高的交换能力。

4. 非水溶液介质中,在高温或高浓度时,相同价数的离子交换能力不随原子序数增加而增加,但很相似或甚至降低。

5. 不同离子的相对交换能力,可以用它们的活度系数来约计——活度系数愈高,交换能力愈大。

6. 氢(水合氢离子)和羟基离子的交换能力随官能团的性质而显著地变化,同时取决于官能团和羟基离子(或氢离子)之间所形成的酸或碱的强度——酸或碱愈强,交换能力愈低。

7. 高分子的有机离子和复杂的金属阴离子络合物显著地呈现出高的交换能力。

8. 当交联度或固定离子的浓度(每升吸入水中交换离子的当量数)降低时,交换平衡或选择系数接近于一(unity)。

(四)离子交换树脂的一般性质和循环使用所需的操作:

离子交换树脂是具有高分子量的多元酸或多元碱,不溶于大多数的水溶液与非水的介质中。它们的结构可以看做是含有很大的极性交换基团的海绵体,而此种基团是通过三度空间的碳网状结构联合起来的。在离子交换树脂中,有一种离子基团通常是固定于高聚物的网状结构中,所以成为不溶解或不流动的固相。带有相反电荷的离子是流动的,能与周围溶液中其他离子进行交换或“互换”。

离子交换树脂作为一种纯的活性高聚物,在应用上应满足以下要求:在操作过程具有物理——化学,物理——机械和电学性质的稳定性;对分离的离子或基团具有选择性的吸附;在一个长时间周期中,当与不同pH的溶液接触时,具有化学和热的稳定

性;在吸附或在被吸附离子萃取时有高的动力学性质以及在组成中没有可溶性部分和杂质。

离子交换树脂的使用以柱操作为宜,因为这种操作可获得较好的接触和较高的效率。为了循环操作中应用离子交换树脂,需要返洗、再生、淋洗和交换等一系列基本操作。

(五)离子交换法的新工艺:

离子交换研究已有一百多年。应用到工业上的离子交换工艺已超过50年。然而这个工艺的进展几乎完全局限于方法的化学方面,同时用新的和更好的离子交换树脂的发展进行了改进。

数十年来,离子交换器的应用基本上采用并流再生。这种方法缺点很多。目前已采用逆流再生或连续操作,或二种技术一起使用。图1表示一种连续的逆流离子交换柱的操作流程示意图。

离子交换技术中的一个显著变化是采用比习用的毫米直径较小粒度的交换剂。这种大小是一种折衷方案,较小的粒度,将提供较好的反应动力学,但将增加压力的损失。作者提出了一系列新的工艺方案,如固定床逆流再生,移动床逆流再生,细粒树脂等。

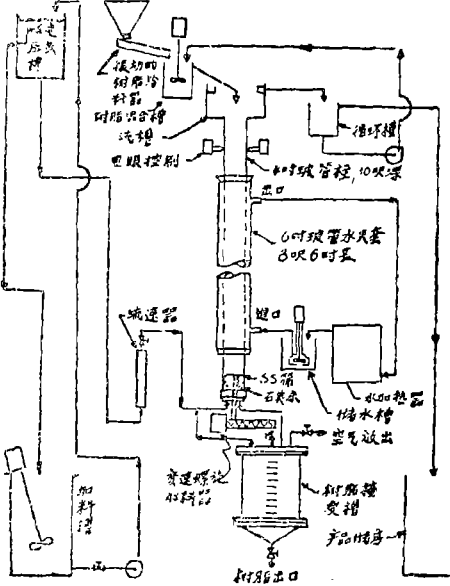


图1 连续的逆流离子交换柱的示意图

二、离子交换树脂的应用：〔1—7〕

离子交换树脂的用途极为广泛，为现代国防，工农业生产，医药卫生，和科学研究上不可缺少的化学产品。它主要应用在分离、浓缩、离子的除去和催化。具体应用于水处理、原子能、糖的精制、湿法冶金、交换膜、药物、生物化学和医药、金属回收、食品加工和胶体制备等方面。

离子交换法能取得广泛的应用主要是由于：多种具有高交换容量和耐久性的交换材料的可应用性；离子交换材料能容易地收藏（“housed”）和设计（Engineering）；离子交换系统能快速地达到稳定状态；每次使用后可以再生而反复应用以及良好的理论背景的可应用性，使能够判断性能。

本文主要介绍国外离子交换树脂在盐类水溶液中提取有用元素方面的应用，同时扼要地介绍一些别的用途。

从盐类水溶液中提取有用元素，是利用离子交换树脂能从溶液中选择性地吸附某种离子的特性。В. А. Клячко 指出，离子交换剂的选择性决定于由溶液中吸附的离子与离子交换剂结合的稳固性。被吸附离子的键能，显然不仅决定于离子键的稳固性，而且还依赖于被吸附离子与离子交换剂不溶性复合物的所谓非活性基之间所成共价键的稳固性，同时还可能与分子之间互相作用的范德瓦耳力有关。

离子交换经济上的特点是较大的投资和每单位与离子交换物质起反应的溶解物质，或溶质操作费用较高。因此，离子交换最广泛地应用于水处理，其中溶解的物质较低，通常是在 50~500 ppm 范围以内。如果溶质是可以回收的产物，而不是仅仅净化水，则操作费用将大幅度地增加，特别是从浓的溶液或混合溶液中的离子交换，将碰到在稀水溶液中没有碰到的一些特殊问题。Y. Marcus 等

指出，在浓溶液的情况下，外溶液（external solution）中的活度系数比率，在高度稀释时可以忽略，但在较高浓度时却成为一个重要的因素。此外，如树脂的侵入（invasion），水活度的降低，树脂的膨胀，水化离子的脱水等效应，将改变树脂的相对选择性（与稀溶液中的数值比较）。络合物的形成是另外的主要因素。

阳离子交换树脂（如 Dowex—50×4）的阳离子分配系数，在浓溶液中具有以下情况：中等强度的水合离子（钠、钙、锶、钡、镭化物、钍）在高的电解质浓度时，分配系数增加，只微水合（如铷、铯、钡、镭）或很强水合（如铍、镁、铝）的离子，在高浓度时显示连续的降低或不变（levelling off），含有高度溶剂化离子的物质，能更好地产生转化或增加分配系数；单价离子时，交联愈多，则分配系数增加得愈快，两价或三价离子，则反之。在浓溶液中可观察到一个有趣的现象，有许多阴离子金属络合物吸附在阳离子交换剂上。

在浓溶液中阴离子交换的研究，与金属络合物形成的研究有着密切的联系。作者曾讨论了大部份电解质溶液和阴离子交换剂之间微量的稳定阴离子的分配系数。

（一）盐类水溶液中有用元素的提取：

锂

R. Ratner 等⁽⁸⁾用 H 型 Amberlite-120 树脂作吸附剂，9:1 的甲醇—水混合物和盐酸作洗提剂，从死海海水中提取锂。所用原料中含（以毫克当量计）2 LiCl，1400 NaCl，100 KCl 和大量的钙、镁和锶的氯化物。洗提时的流速是分离过程的一个重要因素，当它的流速是 25 毫升/小时，分离出锂的浓度是 17.6 克/升。

Hansford, Raabe^(9,10) 用离子交换法从含锂的废液中提取锂。所用废液中含（克/418 升）；2090 Li，105K 和 Na，~10 Ca 和

微量其他杂质 (Al、Ba、Fe、Mg、Mo、V、Zn、Sn、Cr、Ni 等)。先用氢氧化钾使 pH 调到~10, 以氢氧化物形式沉淀出 Fe、Al、Cr 等。过滤后, 在母液中加入碱金属磷酸盐(K 盐)沉淀出锂。过滤后的沉淀物中含(克): 2088 Li、19 Na、200 K、和 < 0.08 Ca。用 80 升水再浆, 所得悬浮体, 用含有磺基的 H⁺ 型聚乙烯聚合物 Даякс-50 树脂 (50~100 目) 与它接触。2 公斤锂需~90 公斤树脂。由于锂和其他阳离子被吸附, 悬浮体即变成清液。先用水洗涤树脂, 然后用 0.1 N HCl 解吸。所得洗提液中含(克): 2073 Li, 0.75 Na, < 0.08 K 和 Ca, 锂的提取率达 98.5%。从洗提液中分离出的锂可作为电解法制金属锂的原料。洗出锂后的树脂用 4 N HCl 再生。作者指出, 用此法虽然可分离出锂, 但在实践中, 由于溶液中大量碱金属、碱土金属和其他一些金属阳离子的存在, 引进了许多复杂的变数, 这些杂质将首先吸附在树脂上。在大量其他阳离子存在下, 要用离子交换系统分离出其中很少量的锂是十分困难的。

M. J. Hatch^(10,11) 提出用酸阻滞和离子阻滞法, 在溶液中从镁和其他碱金属中分离出锂。羧基阳离子交换树脂对锂(与 K 和 Na 比较)的选择吸附性最大。含有聚丙烯酸的 Dowex-1 树脂亦具有此性质。但按美国锂公司和道化学公司的研究结果指出, 这些方法不能达到良好的分离。

用离子交换树脂从钾、钠等离子中分离锂方面, W. Slough⁽¹²⁾ 用苦基一卤化物一基的树脂。日本水处理公司⁽¹³⁾ 用酸性离子交换树脂与含 1 N LiCl 和 0.3 N KCl 的水溶液接触, 用 0.05 M Ca(OAc)₂ 溶液洗提, 可得到含有 99.9% 纯度锂的溶液, 收率可达 94%。Murakami, Toshiharu 等⁽¹⁴⁾ 用 Dowex 50-X 8 树脂吸附, 0.2 M HCl 溶液洗提, 可使锂和钠分离, 锂的回收率可达 97%。H. Holzapfel 等⁽¹⁵⁾ 用 NH₄⁺ 型 Wafatit KPS 树脂将锂、钠、钾分离, 用氯化铵溶液洗提时可

获得最佳的结果。B. И. Горшков 等⁽¹⁶⁾ 用连续逆流的离子交换法分离锂和钠(工艺过程见图 2)。试验结果指出, 从硫酸钠和硫酸

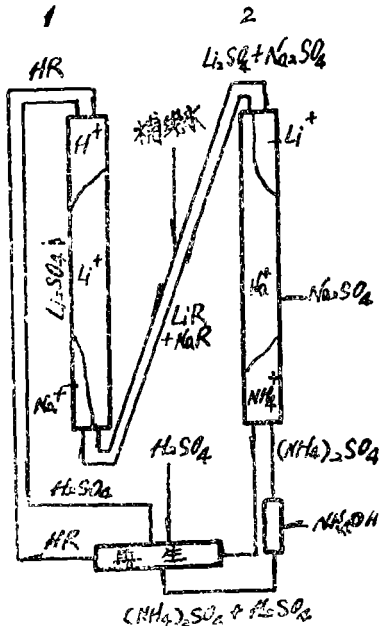


图 2 连续逆流离子交换法分离锂和钠

锂的等分子混合物中(总浓度为 0.4 N), 有可能连续得到高纯度产品(含杂质 < 10⁻⁵ %)。当锂和钠的浓度比为 1:39 时, 有可能分离出含量少的组分。因此, 在第二个交换柱上可用 NH₄⁺ 或 Ca²⁺ 或 Na⁺ 本身作辅助剂进行置换。这样, 可以缩小装置的尺寸。Strelow, F. W. 等⁽¹⁷⁾ 用 Bio-Rex 40 (一种苯酚甲醛树脂) 树脂, 从含有 K、Na、Rb、Cs 溶液中分离出锂。在装有 25 克树脂的交换柱中, 用 500 毫升, 1 M HCl (在 80% 乙醇中) 洗提出锂。M. H. Курин 等⁽¹⁸⁾ 用离子交换和电泳同时并举的方法分离锂、钠和钾。采用磺基阳离子交换树脂 KY-2。料液从交换柱中间加入, 利用离子迁移率和 KY-2 树脂选择性遵循 Li⁺ < Na⁺ < K⁺ 的顺序而增加的规律性, 选择适当的流速和恒定的电场强度, 能使迁移率较小的 Li⁺ 逆电流方向, 沿交换柱下行。此时, 它将较 Na⁺ 和 K⁺ 更

容易地从树脂上洗下来。本法很简单,且能连续地分离锂、钠和钾。H. A. Суворовская, В. В. Шихова⁽¹⁹⁾用“РФ”牌号阳离子交换剂,进行了锂和钾、钠、镁的分离原理和条件的研究。鉴于离子交换过程具有扩散特性及被吸附离子大小的不同,改变溶液过滤速度,可建立优先吸附锂的条件。

在树脂法提取锂方面的分配系数和交换动力学方面的研究,前人已做了不少工作。Kazantsev E. I. 等⁽²⁰⁾从水—有机溶剂的溶液中,用H型阳离子交换剂KY-2吸附锂离子。研究结果指出,树脂的吸附能力随硝酸浓度的增加而增加。在一定的硝酸浓度时,锂的吸附能力随有机溶剂的增加(即增加介电常数)而增加,并可观察到 $\log K$ (K 是交换剂与溶液之间锂的分配系数)对有机组分 $[\text{Me}_2\text{CHOH}, \text{Me}_2\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, (\text{CH})_4\text{O}_2]$ 成线性关系。Моляк Н. А.⁽²¹⁾用Li型阳离子交换树脂КБ—К对 $\text{Na}^+—\text{Li}^+$ 、 $\text{K}^+—\text{Li}^+$ 、 $\text{Rb}^+—\text{Li}^+$ 和 $\text{Cs}^+—\text{Li}^+$ 的交换平衡作了研究。在静态条件和浓氯化钾溶液存在下,用КБ—4, СКБ—55和КУ—2树脂提取锂。结果指出,只有КБ—4能吸附锂。Platek Walter 等^(21a)在浓的电解质溶液中,用离子交换法,对氯化锂——碱金属氯化物——Дауэкс-50系统中研究它们的离子交换平衡。Горшков В. И. 等⁽²²⁾在水和60%甲醇溶液中,用КУ—2磺基阳离子交换树脂研究碱金属的交换动力学。结果指出,在1N溶液中,碱金属氯化物的离子交换速度按 $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 的次序而减少。如用60%甲醇溶液作溶剂,与水相比,则延缓锂和加速钠和钾离子的交换速度。硫酸锂的交换速度比氯化锂快。

钾

在钾和钠分离方面, F. L. D. Cleote⁽⁴⁾用新的连续离子交换技术和强酸性树脂,在0.1N盐酸溶液中分离钠和钾离子。利用不

同斜度(Slope)的操作线,将 Na^+ 和 K^+ 的混合物分成富 K^+ 和富 Na^+ 的液体产品。所得结果表明,连续的离子交换法进行分级分离的可能性与溶剂萃取法具有同样的容易和方便。作者用磺化聚苯乙烯树脂Zeo-Karb 225作了试验,所得富钾产品的纯度为71~85%,富钾产品中钾的收率是57~66%。W. Slough⁽¹²⁾用间三硝基——卤化物——基的树脂分离水溶液中的碱金属,特别适用于 K^+ 与 Na^+ 的分离。这是由于相对小的钠离子在苦基氨基(Picrylamino)团的 π ——位电子系统上,比较大的钾离子具有较强的极化效应,这说明钠离子被树脂吸附的能力比钾离子要强。

从海水和浓盐水中提钾方面,明斋藤进和饭岛正明⁽²³⁾用聚苯乙烯的多己基(Poly hexyl)交换树脂从海水中提取钾。试验结果指出,钾的选择性和钾的浓度无关,而钠离子的存在,则显著地影响钾的选择性。在海水或盐水中,如果其中钠离子为钾离子的十倍,则多己基所吸附的离子中,钾离子仅占50%。此外,中泽治男^(24,25)还研究以硫化橡胶树脂作为阳离子交换树脂或用硝基苯化合物经树脂化处理,通电后,对钾离子有选择性的吸附作用。Irwin R. Higgins⁽²⁶⁾提出用连续的离子交换接触器加工浓盐溶液,并表明从天然盐水中回收钾盐是可能的。Иванов, Д. Г. 等⁽²⁷⁾用Вофатита KPS-200树脂从浓海水中提取钾肥。H. M. Bhavnagary等⁽²⁸⁾用苯酚磺阳离子交换树脂从海水中分离出钾和钠。树脂的名称是Tulsion 14,它是一种以漆树坚果壳液体为基础而制成的。当海水经过这种钠型树脂时,钙和镁被吸附,钠和钾进入流出溶液中。F. J. Moyle⁽²⁹⁾用一个装有阳离子交换树脂移动层的连续的逆流离子交换系统,从天然卤水(或日晒盐苦卤)中提取钾。交换系统有回料,并与分级蒸馏相似。用静态试验来测定溶液和树脂间的阳离子(K 、 Mg 和 Na)分配系数。结果指出,有可能使钾与其他离子分

离。当溶液中的总离子浓度达到最大值(~2.1克当量/升)时,可得到最好的分离。用McCabe-Thiele图解法估计,在主要的交换器中,需要19~24的理论级,98%的回料,这时钾的回收率可达90%,纯度为96%。实验所用的苦卤组成是(克当量/升):Na 3.09, Mg 3.0, K 0.262, Cl 5.2, SO₄ 1.04。

利用离子交换法与别的方法联合使用时,可获得更好的分离。D. K. George^(30~32)用化学沉淀法和离子交换法从美国大盐湖的复杂盐水中提取钾。该法先将高氯酸钠溶液加入冷却后的盐水中沉淀出高氯酸钾。后者难溶于冷盐水而适度地溶于热水。用沉降和过滤回收高氯酸钾。在70~90℃煮解高氯酸钾得1 M溶液。该溶液与钠型IR-120阳离子交换树脂接触后得钾型树脂,流出的高氯酸钠溶液再循环使用。在2呎的交换柱中,树脂和溶液的流速分别为0.0007米³/秒·米²和0.0018米³/秒·米²。树脂吸附钾的能力是2当量/升。最后用氯化钠、碳酸钠或硫酸钠洗提树脂,使再生成钠型,所得洗提液经蒸发和分级结晶,得固体氯化钾、碳酸钾或硫酸钾。含有5~20克/升钾的盐水和苦卤,钾的可能回收率是70~95%。在低温(0~10℃)或用过量的高氯酸钠进行高氯酸钾沉淀可提高回收率。如高氯酸钠高于理论用量,则多余的高氯酸盐可用季铵化合物的液体离子交换剂从废水中回收。然后用饱和氯化钾溶液从溶剂中解吸出高氯酸盐同时沉淀出高氯酸钾。David O. Depree⁽³³⁾用螯合物溶液洗提吸附有钾、钠、镁和钙离子的阳离子交换树脂,即可选择性地将钾分离出来。该法用选择好配合基的甲醇溶液,分段再生吸附有钾、钠、镁、钙(其量比例与海水中相同)离子的Amberlite-CG-50树脂,用2-乙酰基环己酮萃取后,可得到钾和钠的混合物,其中钾的被富集量约为树脂中的7倍。

也可以用离子交换法由氯化钾制取其他钾盐。Inogamov U. A.等^(34,35)用H型阳离子交换树脂和KY-2树脂从氯化钾和硝

酸中制取硝酸钾。Iskhakova, N. I.等⁽³⁶⁾按反应 $RK + NH_4NO_3 \rightarrow KNO_3 + RNH_4$,用阳离子交换树脂制备纯硝酸钾。曾测定纯硝酸钾的生产速度与试剂浓度,流速以及柱直径的依赖关系。最优的条件是:3.5 N硝酸铵溶液,30毫升/分流速和3.5厘米柱直径。阴离子交换树脂的效率是76.5%。Шакиров, Ю. И.等⁽³⁷⁾用KY-2(钾型)从氯化钾和硝酸钙溶液中制备硝酸钾。交换系数按实验条件波动于84.6~97.3%之间,Labriola, Mario等⁽³⁸⁾用碳酸钠或碳酸铵溶液处理全负荷钾的阳离子交换树脂生产碳酸钾。Baxi, Devendraprasad⁽³⁹⁾用聚苯乙烯磺酸型的阳离子交换树脂从含有29.34% KCl的溶液中吸附钾。用软化后的水洗涤树脂,再用7 N的碳酸铵溶液处理,最后用软化水洗出树脂中的碳酸钾。用29.34% KCl溶液再通过树脂,用水洗出其中氯化铵作为副产品回收。作者曾详细地介绍该流程的试验情况。D. Araten等⁽⁴⁰⁾用一种阳离子交换树脂将氯化钾或氯化钠转化成相应的碳酸盐和重碳酸盐。用氢氧化钙和苯酚溶液再生树脂。Donald E. Garret⁽⁴¹⁾用碳酸钠溶液处理强碱性季铵阴离子交换树脂(Duolite A-4, Dowex 2, 或 Permutite S-2)使转化为碳酸盐。用氯化钾溶液通过该树脂,得碳酸钾和氯化钾溶液,再用蒸发结晶法分离出碳酸钾。Pablo Hadzeriga⁽⁴²⁾用H型阳离子交换树脂Dowex 50W-X 8从硫酸钙和氯化钾制取硫酸钾。该法将硫酸钙水溶液悬浮体在>50℃时同树脂接触,经<5分钟后,得硫酸溶液(80.5克/升)。用同一方法处理氯化钾溶液生产盐酸。用硫酸(或硫酸钙悬浮体)洗提吸附钾后的树脂得硫酸钾溶液(130克/升)。盐酸用来使树脂中的钙离子解吸并再生树脂。Azizov, Kh. F.等⁽⁴³⁾在实验室扩大规模的离子交换设备中,用KY-2树脂从氯化钾和硫酸镁中制备硫酸钾。Higgins, Irwan R等⁽⁴⁴⁾用二种或更多种液体与离子交换树脂接触的连续循环法,从氯化

钾和磷酸溶液中生产磷酸钾。

铯、铷、锶

在铷同铯分离方面, В. И. Горшков 等⁽⁴⁵⁾ 在 KY—1 和 KY—2 阳离子交换树脂上用连续逆流的离子交换法分离铷和铯。洗提剂是氯化钙或氯化钡。工艺流程见图 3。

试验结果指出,用氯化钙作洗提剂时,在 KY—2 上一次的分离系数是 1.04, 可获得很富集的产品。30 天后,分离系数可达到 40。用 KY—1 时,在第一个交换柱中可很快地得到铷的富集产品(富集系数的数量级是 300)。在第二个交换柱中所得的铯,其中含铷 $< 0.001\%$ 。用氯化钡或氯化铯作洗提液时,在 KY—1 上对 RbCl 和 CsCl, RbCl + CsCl + KCl + NaCl 等溶液作了试验,并作出有关的分离等温线。分离出氯化铯中的杂质含量是 $< 0.01\%$ 。Gorshkov, V. I. 等⁽⁴⁶⁾ 在 KY—1 (H^+ 型) 离子交换剂上,用逆流离子交换法分离 Rb^+ 和 Cs^+ 。这种树脂对铯具有高度的亲合性。当不同浓度 ($0.08 \sim 0.6 N$) 溶液(含 70~99% CsCl)在一定的流速下通过树脂后,则得到的氯化铯中只含有 0.001% 杂质。V. V. Vol'Khin 等⁽⁴⁷⁾ 将铷盐溶液

通过装有 $Fe(CN)_6$ 的柱,排出的溶液用 OH^- 型的阴离子交换树脂 AB-17 处理。 $Fe(CN)_6$ 能选择地吸附铯而与铷不起反应。处理含有铯杂质的铷时,可 100% 地回收铷,而且只含微量的铯(0.001%)。V. I. Gorshkov 等⁽⁴⁸⁾ 用 KY—1 和 KY—2 阳离子交换树脂,在连续逆流的条件下,分离铷和铯。铷在交换柱 I 中同时与 H 形成前部交换区,而铯在交换柱 II 中集中。当用 $0.1 \sim 0.2 M BaCl_2$ 作洗提液时,它与铯进行交换。Na 和 K 则在纯 H 型和纯铷型树脂之间聚积。提出后的铯或铷,用等于或少于聚积速度的速度连续地取出。

铷和钾、钠、锶等元素分离方面, Murakami, Toshiharu⁽¹⁴⁾ 提出用 Dowex 50—X 8 树脂交换柱,从海水内的钾和钠中分离出铷。用 $0.5 M HCl$ 洗提后,铷的收率可达 97—98%。洗提液中钾和钠的含量极少。试验时用 ^{86}Rb 作示踪物。H. Holzapfel 等⁽⁴⁹⁾ 用装有 Wofatit KPS (含有 16% 二乙烯基苯,粒度 < 0.5 毫米)树脂的聚乙烯交换柱吸附钾、铷和铯。用 $2 N HF$ 洗提,将三者分开。钾同铯能完全地分离,但不能定量地将 K—Rb, Rb—Cs 分开。能完全离解的砷氟化物,能和氟化氢形成带有正电荷的络合物, $[M \cdot HF]^+$, $[M \cdot 2HF]^+$, $[M \cdot 3HF]^+$ 。这些络合物对树脂具有不同的亲合性。Selegny, Eric I. 等⁽⁵⁰⁾ 用对一羟苯基丁二酸 (P-hydroxyl benzyl succinic acid) 树脂,成功地从含有铷、铯和锶的氯化物盐类的溶液中将三者分离。并介绍了该树脂的制备方法。

铯和锶、钍、钙等元素以及轻碱金属的分离, N. G. Chernorukov 等⁽⁵¹⁾ 将含有 Cs、Sr 和 Ce (分别为 10^{-5} 克/升, 10^{-5} 克/升和 10^{-4} 克/升)的溶液,加入 EDTA ($10^{-3} M$), 用 HCl 或 NaOH 将 pH 调至 ≥ 7 。其中只有铯不同 EDTA 形成络合物。将溶液通过 KB—4 (钠型)阳离子交换树脂柱时,只有铯保留在树脂上。将仅含有 Sr 和 Ce 络合物溶液的 pH 调至 3—4 (只有锶的络合物分解),

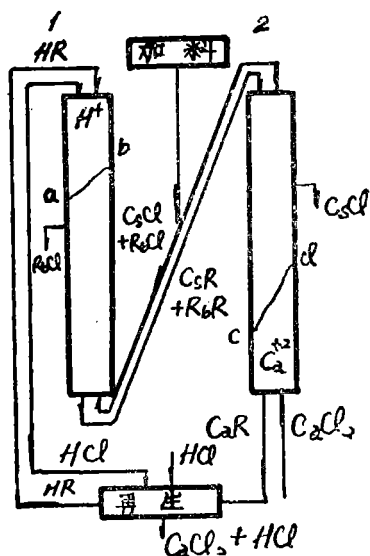


图 3 用离子交换法分离铷和铯

然后,在一次操作中将该溶液通过两个连接一起的交换柱。其中一个装有 AN—2F (Cl 型) 阴离子交换树脂,另一装有 KY—2 阳离子交换树脂(H型或盐型),后者能保留铯。用无机酸溶液洗提树脂中的元素。I. R. Hig-gine 等⁽⁵²⁾ 提出一个连续的离子交换法,从含有高浓度钠的放射性废清液中分离铯、锶和稀土。该法用酚的阳离子交换树脂并有化学消耗低的优点。Konecny, Citrad⁽⁵³⁾ 对从水溶液中分离铯的方法作出评论,其中包括离子交换法(有 569 篇参考文献)。

关于铯的分离方面, Rajmund Dybcz-mski⁽⁵⁴⁾ 指出,用苯酚磺离子交换剂 MK—3 树脂对铯具有高度的选择性。可用来从大量的轻碱金属中分离出痕量的铯。温度高时,选择性降低。F. V. Rauzen 等⁽⁵⁵⁾ 将含有 3 毫克当量/升的氯化钙或氯化锶(用 ^{45}Ca 和 ^{90}Sr 作标记)溶液通过装有 KY—2 树脂的交换柱,锶离子通过柱的沥滤(breakthrough)比钙离子慢得多。因此, KY—2 树脂可用来从含钙的废液中分离出放射性的铯。

有关铷、铯、锶等元素利用离子交换法进行分离过程的吸附动力学,交换机理和分配系数等方面, N. G. 切尔内鲁科夫等⁽⁵⁶⁾ 用某些类型的离子交换树脂,在 20°C , pH 2.8—11.21 范围时,对 Cs 和 Ce 的吸附动力学进行了研究。最快的吸附情况是:在高 pH 值时, Cs 在钠型 KB—4 II 2 阳离子交换树脂上;在 EDTA 溶液中 Ce 阴离子在 AN—2F 型阴离子交换树脂上和 Ce 阳离子在 Na 型的 KB—4 II 2 阳离子树脂上。I. 盖纳尔等⁽⁵⁷⁾ 用 Dowex—50 树脂作吸附剂,用除去离子后的水洗涤,最后用 1.09 N HCl 洗提的方法,对 $\text{H}^{+}-\text{Na}^{+}-\text{Rb}^{+}$, $\text{H}^{+}-\text{Na}^{+}-\text{Cs}^{+}$ 和 $\text{H}^{+}-\text{Rb}^{+}-\text{Cs}^{+}$ 离子系统的交换机理进行了研究。用 ^{22}Na 、 ^{86}Rb 和 ^{137}Cs 同位素作示踪物。G. L. Starobinets⁽⁵⁸⁾ 用含有 6 % 二乙烯基苯的磺化聚苯乙烯,在 0, 25, 60 和 90°C 时研究了 Li、Na、K、Rb、Cs 对 H^{+} 的交换。研究结果指出, Li 和 Na 离子的水合作用性质与

别的离子不同。Fred Scheibe 等⁽⁵⁹⁾ 用 Wolfatit KPS 阳离子交换树脂对 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 的色层分离进行了研究。用不同的交联测定了树脂的重量交换容量和膨胀,并作出交换等温线。Schwarzbach, E. 等⁽⁶⁰⁾ 用 Dowex—50 W 树脂柱研究了铷的交换时间、对粒度、温度、搅拌器类型和搅拌速度的函数关系,并提出在交换柱中短时间交换过程的一些操作特点。Yoshiaki Maruyama⁽⁶¹⁾ 用阳离子交换剂 Diaion SK 对铷和铯在不同浓度盐酸洗提过程中的离子交换分离进行了研究,测定了铷和铯的分配系数和分配因素。用交换柱法作出铷和铯的洗提曲线。也可用 0.15 N NH_4OHAc 来洗提,但分离效果较差。用 0.1 N $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 洗提时,在 327 毫克铷和 8 毫克铯的混合物中可得到纯铷。B. И. Горшков 等⁽⁶²⁾ 用连续逆流离子交换法测定分离钾和铷过程中的交换平衡常数。H 型的阳离子交换剂 KY—1 用于前流分离(Фронтальные Разделения)。连续置换剂是氯化钡。测定了酚磺阳离子交换剂 KY—1 和磺基阳离子交换剂 KY—2 的交换平衡常数。在 0.5 N 含有 15 % RbCl 的氯化物混合物中,分离结果可得到高纯度的氯化铷。含杂质量是 $< 0.001\%$ 。D. C. 惠特尼等⁽⁶³⁾ 研究过磺酸型 Dowex—50 W 和羧酸型的 Bio-Rex 70 离子交换树脂(带有 Na、Rb 和 Cs 的示踪物)在 0.1 M 到饱和的 LiClO_4 、 LiCl 、 LiNO_3 、 LiOAc 溶液中的离子交换行为。Gorshkov, V. I. 等⁽⁶⁴⁾ 用 KY—1 和 KY—2 X7 离子交换树脂,在水—甲醇混合物中研究用 $\text{Ba}(\text{II})$ 交换铯和铷的交换平衡,洗提液用 2 N NH_4Cl 溶液。结果指出,当甲醇含量增加时,分配系数 $K_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{Cs}^{+}}$ 降低而 $K_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{Rb}^{+}}$ 增加。在水—乙醇混合物中,增加 $K_{\text{Ba}^{2+}}^{\text{Cs}^{+}}$ 使 Ba^{2+} 的吸附性提高。因而可使 Ba^{2+} 用作分离铯和铷离子的有效置换剂。

钙、镁

Bauman, William C.⁽⁶⁵⁾ 提出用阳离子

交换树脂 Dowex—50 与海水接触, 镁离子即选择性地被吸附在树脂上。用饱和的氯化钠水溶液洗提。所得 Mg^{2+} 水溶液用一种与水不混和的有机溶剂萃取。 Mg^{2+} 选择性地被转移到有机相, 然后用水汽提回收。所用有机溶剂由溶于酚甲基 (PhMe) 中等克分子有机酸 (如丁酸) 和胺 (如己胺) 组成。Anna Narebska 等⁽⁶⁶⁾ 用 Wofatit F 和 Amberlite IRC—50, 从天然盐水中分离钙和镁。两种交换剂都属钠型, 平均粒度是 0.25~0.5 毫米。再生过程, 先用 2 N HCl 再用 0.5 N NaOH 洗提。Masaya Tanaka⁽⁶⁷⁾ 用 Dowex 50 W—X 8 树脂, 0.6—0.7 N HCl 为洗提剂, 可使镁和钙分离。当 HCl 浓度是 0.9—1.0 N 时, 可使钙和铝分离。

硼

从含有硼砂及其他含硼化合物的稀溶液中回收硼砂及其他含硼化合物, 一般是使用

蒸发和(或)冷却溶液的方法, 从溶液中结晶出硼酸盐或硼酸。然而, 当硼的浓度低于某一限度时, 这个方法是不经济的。又如不同来源的天然水(盐湖卤水、油田水等), 当矿化度很高时(达 20% 盐), 一般仅含有极微量的硼 (0.002~0.08% B_2O_3), 显然在利用这种类型的硼原料时, 用离子交换树脂法选择性的提取硼, 会起相当大的作用。Jacquelline C. Kane 等⁽⁶⁸⁾ 曾用离子交换法从美国西尔斯湖卤水中提取硼盐。它的过程是: 在 pH 至少大于 4 时, 在一种不溶性的固体树脂上形成硼酸盐络合物, 然后用稀的无机酸处理这种络合物, 生成硼酸同时再生树脂。这种树脂是一种多糖类, 它选自由纤维素、淀粉、糖原、半纤维素、植物树胶、动物多糖和它们的混合物所组成的基团。例如将 500 毫升, 分别含有 8.01 克和 7.87 克四硼酸钠的西尔斯湖卤水, 按 1 毫升/分, 克树脂的流速通过一个 75 克淀粉层或纤维层后, 被提出的四硼酸钠量如表 2 所示。

表 2 用淀粉和纤维素提取西尔斯湖卤水中的硼酸盐

类 别	从卤水中提取的四硼酸钠		硫酸淋洗液浓度 (N)	有效硼的淋洗率 (%)
	克	%		
70%直链淀粉	4.12	51.5	0.001	82
100%支链淀粉	3.59	44.9	0.05	92
30%直链—70%支链	3.11	38.8	0.001	86
棉花纤维素	5.30	67.4	0.001	84(以 H_3BO_3 计)
木纸浆纤维素	1.11	14.1	—	—
微结晶非纤维素状的纤维素	2.94	37.3	0.01	68(以 H_3BO_3 计)

Eile M. Chemtob 等⁽⁶⁹⁾ 用一种硼的特效树脂从西尔斯湖卤水中提硼。该树脂是一种含 85—99.5% (克分子) 苯乙烯和 0.5—15% (克分子) 二乙烯基苯的混合物的不溶性交联共聚物, 其中附着于芳香核 (aromatic nuclei) 的基团结构是 $-CH_2N(CH_3)C_6H_4(OH)_5$, 其中 $-C_6H_4(OH)_5$ 的部分是吸着基 (Sorbityl radical)。用水洗提出被树脂吸附的硼酸盐。例如用 25 克上述的树脂与过量的含有 0.1275

% B 的盐水接触, 相当于树脂的交换容量是 8.07 毫克/毫升。加入不同量的浓盐酸, 测定在不同的 pH 值情况下树脂的交换容量。结果指出, 当 pH 值等于 9 时, 交换容量最大(8.20)。
M. Г. Воляшко 等⁽⁷⁰⁾ 用离子交换法从纯的硼酸和硼砂溶液, 模拟英捷尔湖卤水的溶液 (其中含 0.05% B_2O_3 和 20% NaCl), 和天然水中提取硼。研究了溶液中硼的浓

度、pH 值、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 含量和温度对吸附作用的影响,以及被吸附硼的洗脱条件。用 ЭДЭ-10 II 和 АБ-17 型树脂所作的试验结果指出,最高吸附率的 pH 值取决于溶液的浓度,而且只能在 7.5~8.5 限度之内;硼的吸附量随浓度 ($0.01 \sim 0.5\% \text{ B}_2\text{O}_3$) 的增大而增加,特别是在 0.01~0.05% 范围内增长得更为显著;当浓度在 0.01~0.1% 时,硼的吸附量增加 5 倍;硼的吸附作用较氯离子具有更大的选择性,甚至在 1000 倍的过量氯离子存在下,硼酸盐离子的吸附作用也很显著,和纯的硼盐溶液相比,它只不过降低一倍;硫酸根离子含量在 1~4% 时,实际上并不影响硼的吸附作用;钙和镁的存在 (0~3.5%) 显著地降低了阴离子交换剂对硼的吸附作用;温度降低 (50~0°C) 有利于硼的吸附,特别有利于从稀溶液中吸附硼;用氢氧化钠,碳酸钠,氢氧化钙(饱和),盐酸和硫酸溶液作洗脱液,其中氢氧化钠溶液是硼的最有效的置换剂,并且浓度较大时是有利的;天然水中硼的含量愈高,水的总矿化度愈低,可以期望获得更好的结果。用阴离子交换剂从水溶液中提硼的另一条路线,是采用对硼酸盐离子或硼酸具有特效的阴离子交换剂或以络合物形式提硼。

Л. Е. 索洛古宾科⁽⁷¹⁾将西瓦什卤水中沉淀出的 1~1.5% 浓缩物,用石灰处理,将所得矿化度低的硼石灰溶液 (含 0.05~0.08 克/升 B_2O_3) 进行离子交换。先用阳离子交换剂或弱碱性阴离子交换剂除去溶液中的钙、氯和硫酸根离子,再用羟基型阴离子交换剂 ЭДЭ-10 II 提取硼。试验结果表明,如果溶液中存在这些离子,则阴离子交换剂的交换含量将显著地降低;在以乙二胺和环氧丙烷为基料而制成的树脂上,硼的饱和作用最大;用苛性钠溶液解吸硼,可以得到最高含硼量达 10 克/升 B_2O_3 的洗提液。也曾进行过用硫酸盐型 ЭДЭ-10 II 阴离子交换剂提取的硼的试验。结果指出,与羟基型阴离子交换剂比较,硫酸盐型的用量虽大,但为

了达到这样的产率,采用硫酸解吸最为适宜,而且能拟定出从矿化度低的溶液中提取硼的工艺流程和利用循环硫酸再生树脂。

Н. А. Каражанов 等⁽⁷²⁾在动态条件下,用阴离子交换树脂从合成的近似于天然或工业盐水溶液 [比重 1.2, pH 7.2, NaCl 21.4, MgCl_2 3.4, Na_2SO_4 0.7, NaBr 0.04, $\text{Ca}-(\text{HCO}_3)_2$ 0.05 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.1% (重量)] 中提取硼酸。采用含有仲、叔和季铵基的多效树脂 ЭДЭ-10 II 是十分满意的。在该溶液中,这种树脂对三氧化二硼的动态交换能力虽然是适度的 (16.4 毫克/克干树脂),但选择性是良好的。它的浓缩因数比其他阴离子高 6~10 倍,对复杂溶液内三氧化二硼的动态交换容量为同一浓度的纯硼酸溶液的 $\frac{1}{2}$ 。当硼砂浓度增大到 2 倍时,树脂的交换容量增大到 1.2 倍。用蒸馏水洗提硼,所得成品纯度比用 1 N NaOH 高,但得到溶液的浓度和收率较低。

А. И. Попов 等⁽⁷³⁾采用一种 Dowex-1 阴离子交换树脂从硫酸镁溶液中分离硼酸。由于硼酸与硫酸镁相比较,是一种弱电解质,因此在树脂上硼酸的分离系数 K ($\frac{C_{\text{树脂}}}{C_{\text{溶液}}}$) 大于硫酸镁。当所用溶液中含 0.5~0.7 M H_3BO_3 , 0.2~1.5 M MgSO_4 和 0.07 M H_2SO_4 时,在 18°C 下用 Dowex-1 吸附后, $\frac{K_{\text{H}_3\text{BO}_3}}{K_{\text{MgSO}_4}}$ 是 7.5~7.8。本法的特点是可用蒸馏水或很稀 (0.005 M) 的硫酸溶液洗提,并且不需要再生树脂,因此,该步不消耗药剂。本法的缺点是每次处理量大,用于工业规模时,树脂的消耗量太大,所得硼酸溶液比原来更稀了。

Abe, Yoshinosuke 等⁽⁷⁴⁾用 HR 型 Dowex-50 碱性离子交换树脂从地下水提取硼酸盐。本法先用四硼酸钙处理天然水,以碳酸钙形式除去碳酸根。处理后的天然水用戊糖溶液混合后,通过活性炭,所得流出液再送到树脂槽。用盐酸回收树脂,而戊糖-硼酸络合物溶液用甲醇混合,分离出具有挥发性的甲基硼酸盐。

Michael P. Brown⁽⁷⁵⁾用具有COOH基的阳离子交换树脂,在70~90℃时处理碱金属硼酸盐溶液制备硼酸。将热的溶液冷却到室温,即结晶出硼酸。母液在加入更多的碱金属硼酸盐后再循环使用。在用一方法中,当树脂再生时,碱金属盐(如硫酸钠)作为副产品回收。

Gianfranco Nencetti等⁽⁷⁶⁾曾在实验室规模中用阴离子交换树脂从稀溶液中回收硼酸。碱性的洗提循环和树脂的再生同时发生。当用酸洗提后,则用氢氧化钾再生树脂。曾对本法的经济方面加以考虑。

A. S. Shubin等⁽⁷⁷⁾利用硼酸溶解度低的特点,采用电解的离子交换法浓缩硼酸。为了在不损失迁移效率的情况下减少池电阻,电解池阴极室含有氯化钾溶液,阳极室含有20%硫酸镁溶液或1%硫酸,而中心室装有阳离子交换树脂KY—2。阳极电解液和实验用溶液,分别通过阳极和中心室进行循环。实验时所用的合成溶液,其组成相当于用碳化法自硅硼钙石制备硼酸的无钙浸取液。作者讨论了中心和阳极室部分中溶质的浓度效应和本法的经济情况。

Chauvet, Pierre等⁽⁷⁸⁾用离子交换法从工业废水中,将硼以过硼酸(HBO₃)形式固定在树脂上,然后用碱从交换柱中洗提出硼酸盐。

Rauzen, F. V.等⁽⁷⁹⁾从模拟核反应器的冷却水中用阴离子交换剂吸附硼酸。原始溶液的组成是:KOH 5~6毫克/升,NH₄OH 40毫克/升,H₃BO₃ 2~3克/升,pH 8。所用AH—18, AH—31, AH—22, AM和AB—17交换剂的总容积的阴离子交换容量分别为45, 60, 80和130。曾研究过用0.1~1N的碱金属氢氧化物溶液,氢氧化铵溶液和水作BO₃⁻³的解吸剂。用0.5 N KOH,在2倍于柱容积的解吸溶液时,可快速并完全地达到解吸作用。

许多作者曾介绍了离子交换树脂性能方面的测定结果。Pinon, Francois等⁽⁸⁰⁾曾探

讨过对硼是特效的Amberlite XE—243(苯乙烯—二乙烯基苯—N—甲基葡萄糖胺的接枝共聚物)树脂的颗粒、膨胀、稳定性、化学性质和交换容量。这种树脂由于它的梨糖醇(Sorbifol)根与硼酸形成络合物,它的交换容量是2.6毫克当量/克树脂。被固定的硼能用强酸提取。在中性或碱性介质中,这种树脂对硼酸具有更大的亲合性。P. Szentgyorgyi⁽⁸¹⁾为了给离子交换柱的设计提供数据,曾测定过用于硼酸的IRA—410树脂的交换容量。结果指出,交换容量是流速和浓度的函数。Zhaimina, R. E.等⁽⁸²⁾在盐类存在下,研究了AB—17和ЭДЭ—10 II,阴离子交换树脂对硼酸盐离子的吸附。结果指出,阳离子的影响按以下顺序增加:K⁺ < Na⁺ < Li⁺ < Mg⁺²,这种现象可用阳离子的不同水合能力来解释。这两种树脂吸附硼酸离子,不会由于氯化钠和氯化锂的浓度增高而产生影响,但将随氯化镁或氯化钙浓度的增加而增加。石样雅义等⁽⁸³⁾用聚乙烯醇PV—A树脂进行过硼酸和硼砂的吸附和洗提的研究。B. P. Nikol'skii等⁽⁸⁴⁾用许多阴离子交换树脂和选择性的吸附剂,在静态和动态的条件下,从纯硼酸、天然水和含有能和硼形成络合阴离子的不同合成溶液中吸附硼。研究结果指出,纯硼酸溶液在ЭДЭ—10 II和AB—17阴离子交换剂(OH型)上具有最大的硼吸附。在PH=7.5~9时,有最大的交换容量并与外来盐量无关;硼能更好地以二价离子B₄O₇⁻²形式被吸附;1~2 N碱溶液是适宜的洗提介质;洗提液中硼的浓缩因数与原始溶液相比约是25。在合适的条件下,从天然水中用离子交换树脂所得硼的收率可达90~100%。Kunin, R.等⁽⁸⁵⁾研究了对硼酸有特效,以N—甲基葡萄糖胺为基的离子交换树脂。

此外Szentgyorgyi P.⁽⁸¹⁾获得了用Amberlite—140型树脂从水溶液中吸附硼的离子交换柱的设计资料。Nencetti, C.⁽⁷⁶⁾报导了意大利一些地区,对阴离子交换树脂

用于从盐水中提取硼酸方面作了调查并在经济价值方面作了讨论。

碘

利用离子交换树脂法从盐水中提取碘，十多年来，无论在研究工作上或工业生产上，都取得了较大的发展。1963年，日本天然气瓦斯兴业公司，最先开始利用该法生产碘。1965年日本碘的产量超过了长期保持世界首位的智利，这一生产方法起了重要的作用。

与习用的方法（如空气吹出法、沉淀法，固体吸附剂吸附法等）相比，离子交换树脂法具有生产成本低，操作简便，物料消耗少，收率高等优点。它的缺点是树脂价格高，用量大，需较大的卤水过滤设备。但该法被认为是一种比较经济合理的先进方法⁽⁸⁸⁾。

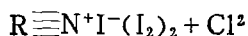
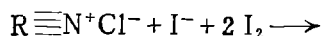
清水博·道地祐⁽⁷⁹⁾指出，日本利用树脂法从天然卤水中提碘的第一号设备已于1963年完成，碘的回收率达75%。1966年第二号设备已运转，碘的吸附回收率可达90%，在设备上、经济上和技术上达到了高水平。采用的工艺流程主要包括以下几个工序：

1. 沉砂——经过沉砂以减少过滤器的故障。

2. 过滤——采用重力式高速二层过滤器。其中一层用无烟煤，一层用细砂。无烟煤滤去较大的泥砂，细砂层可滤去微细的胶状混浊物。这样过滤一次即可得卤水浊度在0.5以下的透明溶液。

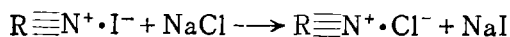
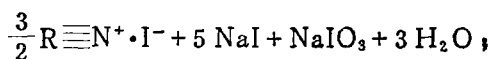
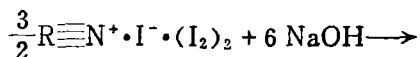
3. 加氯使碘离子氧化。

4. 吸附——用 Amberlite IRA-400 强碱性阴离子交换树脂按下式反应吸附碘：



式中R为树脂。

5. 解吸——用温热的氢氧化钠溶液和食盐水按以下反应进行树脂上碘的解吸。



试运转时的解吸率可达100%。

6. 析出、分离和精制——用硫酸析碘。经浓硫酸精制后，可得纯度为99.5%的粒状粗碘，再用升华法提纯，可得99.8%以上的薄片状高纯度的精碘。

从油田水、气田水、井水、海水等天然盐水中用树脂法提碘，有很多资料报导了这方面的进展情况。Mills Jack F.⁽⁸⁸⁾用多卤化物形态的阴离子交换树脂层（强碱性季胺或弱碱性聚胺）提碘。树脂中卤化物原子团将溶液中所含的碘离子氧化，而且碘取代树脂中卤化物原子团中的氯或溴，使转变成含有多碘化物的树脂，然后将碘解吸。所用原始溶液的pH应在10左右。作者所用的试验溶液的组成是（毫克/升）：2900 NaCl，250 NaBr，100 KI，600 NaHCO₃，1000 CaCl₂和700 MgCl₂。用装有Dowex-1-8X（具有8个横链）树脂的塔（直径12毫米，高250毫米），树脂粒度是50—100目，其中含有Br₂Cl⁻阴离子原子团。从塔中流出的溶液未发现I₂或I⁻。用15%（重量）溴化钠和10% Br₂的水溶液使碘解吸并再生树脂。用此法可从海水、含碘盐水、油井水和含碘（0.005%以上）的废水中回收碘。J. Houy⁽⁸⁹⁾用离子交换流化床从水溶液中回收碘，对循环装料有较突出的改进。本法采用串联或并联的多个阴离子交换柱。实践证明，用强碱性的树脂较好，弱碱性聚胺型树脂亦可，但不如季胺型树脂稳定。树脂最好是20—100目。本法适用于含70—100 ppm碘的油井水。从含碘110 ppm的水溶液中碘的回收率可达96%。Takashi, Eguchi等⁽⁹⁰⁾用空气处理含有60毫克碘/升的气井水，过滤除去

沉淀物,调整 pH 到 8.1。用氯水(50 毫克有效氯/升盐水)处理后,再用强碱性阴离子交换树脂吸附碘。洗提液是 100 克/升 NaOH 和 50 克/升 NaCl 的溶液,碘的回收率可达 68%。Ksenzenko V. I. 等⁽⁹¹⁾用 AB—17 氯化物型树脂从地下盐水中有效地提取碘。盐水中氯化物浓度比碘化物大 3~4 倍。部分碘应预先氧化,使盐水中 $I^-:I_2$ 约为 1:2。Eugenio Mariani 等^(92,93)从含有游离碘和溴的矿物水,海水或化学工业废水中用离子交换树脂提取碘。用还原剂(如 Na_2SO_3 , SO_2 或 H_2S)水溶液洗提树脂中的碘化物。产品纯度可达 97.8%,碘回收率可达 90%。W. S. Wood⁽⁹⁴⁾用氯化物型季铵阴离子交换树脂,从天然气井水(含 102 毫克碘/升)提取碘。Rohm 和 Hass 公司^(94,95)用强碱性阴离子交换树脂从过滤后的天然气井水中回收碘。该法用两个串联的交换柱,在 60℃ 时用 10% NaOH 溶液洗涤,用 10% NaCl 溶液洗提,再用矿物酸游离洗提溶液中的碘,碘的回收率可达~70%。S. I. Yavorskii 等⁽⁹⁶⁾将天然盐水(如钻孔水)酸化到 pH 6.5,用次氯酸盐将 I^- 氧化成 I_2 。酸化和氧化后的溶液通过树脂(在氯仿中),然后用亚硫酸氢钠和氯化钠水溶液解吸。所用树脂是由苯乙烯和二乙烯基苯的氯甲基共聚物,经胺化而制得。Bogashova, L. G. 等⁽⁹⁷⁾用 AB—17, AB—18, AB—27 和 AH—18 Cl^- 型离子交换树脂有效地从含有碳酸盐的天然水(含 18—51 毫克碘/升, 5~15 克 Cl^- /升和 $4-7 \times 10^{-4}$ N-环烷酸)中提取碘离子。树脂的容量范围是 12—16 毫克 I^- /升。在 pH 6—12, 温度 15—30℃ 范围内可进行碘离子的提取。用 2—3 N 盐酸或酸化的氯化钠溶液可有效地再生树脂。在洗提液中含有 200~600 毫克 I^- /升。Denes, Florin 等⁽⁹⁸⁾用 Wofatit L—165, Amberlite IRA—400 或 IRA—410 (0.5~2 毫米粒度),从含有汞的地下水(含 150 毫克 I^- /升, 59 毫克 Hg^{+2} /升, 2000 毫克 Cl^- /升)中提取碘。用氢氧化钠溶液洗提

后,可得含氯低的浓碘溶液,同时可破坏汞的络合物。在一定的条件下,洗提液中碘的回收率可达 97%。汞用盐酸和硝酸的混合溶液洗提,同时可再用于碘的络合和固定。Polikan, Jiri 等⁽⁹⁹⁾用强碱性离子交换树脂,在 pH 3—3.5 (用氯氧化)时,从矿物水中回收碘。试验结果指出,对碘离子的交换容量,当氯化钠存在时将下降;元素碘的吸附与氯化钠的浓度无关。被吸附的碘用二氧化硫还原,用 20 容积的 8—10% H_2SO_4 /容积树脂,在 70—80℃ 时洗提。

为了在提碘过程节省或不用酸,已进行许多研究工作。Shimizu, Hiroshi 等⁽¹⁰⁰⁾用 Amberlite IRA—400 强碱性阴离子交换树脂,从含有碘盐的碱性卤水中高收率地提取碘。本法完全不要对原卤水进行化学或物理的前处理,由于加进有效氯 5~0.02 克/升的氯水作氧化剂,使氯的氧化力被减弱,因而碘的氧化副反应物的生成受到限制。本法包括:氯水加进卤水,称为碘和碘离子共存的调整工序;将该卤水通入强碱性阴离子交换树脂层,则碘以 I_2 和(或) I_3^- 形式吸附,称吸附工序;以及从树脂中溶出碘,称为溶出工序。1964 年日本专利 11456 号⁽¹⁰¹⁾介绍多段式阴离子交换树脂提碘的方法(即多段氧化法)。这是树脂法提碘的新发展。此法较优,不先加酸,而回收碘的效率。本法特点是将含碘的中性或碱性的溶液,通过二段或二段以上的 Amberlite IRA—400 强碱性阴离子交换树脂塔吸附碘。在未流过阴离子交换树脂(不包括最后一层)之前,先在含碘离子的溶液中加入比该溶液中碘游离率最大时所需加入的氯气量为少。该含有碘离子的溶液在流经最后一层阴离子交换树脂之前,又通入使碘的游离率达到最大时所必需氯气量。这种分段加氯法可以防止由于氧化而产生树脂不能吸附的碘化合物(如碘酸等)副产品。今村正义等⁽¹⁰²⁾将含有 0.001 N 碘离子和 0.0017 N 溴离子的卤水,先用阴、阳离子交换膜浓缩到 4 倍,其中碘离子被浓缩 6.4

倍。再将该浓缩液通过阳极室,利用电解氧化,使碘溴游离。所得溶液中含碘 806 毫克/升,溴 725 毫克/升。电解氧化的电流效率为 70%。浓缩并氧化后的溶液,通过碱性阴离子交换树脂(苯乙烯和二乙烯基苯的聚合物,其中含有胺盐基团,商品名是 Amberlite IRA-400)柱,吸附其中的碘和溴。然后用 2% 的氢氧化钠洗提。洗提液中加入浓硫酸使碘溴游离。Hisamitsu Zoshu 等⁽¹⁰³⁻¹⁰⁵⁾将空气吹出后残留在溶液中的碘,用乙烯基氯和聚(乙烯醇)树脂吸附,然后用硫酸处理,得含有氢碘酸的硫酸溶液,再用电解法使氢碘酸氧化成碘。

为了节省提碘过程中氯的用量, Hiro-michi Nakamura⁽¹⁰⁶⁾ 提出三步循环法从含碘离子的溶液中回收碘。一部份碘离子溶液一开始即通过一个阴离子交换树脂柱。在另一部分溶液中加入氯后,通过树脂柱。每次需要时,总是用氢氧化钠或氯化钠水溶液洗提树脂中的碘。所用树脂是强碱性季铵或弱碱性聚胺,二者可以在盐或氢氧化物循环中操作。本法可大量地节省氯的用量。Peter W. S. Wood 等⁽¹⁰⁷⁾ 用强碱性季铵型树脂,从含碘化物水溶液中分出碘。同树脂接触的碘溶液交替地被氯化或不被氯化,这样可使氯的经济性大,而且可达到其他方法中同样的游离碘。溶液中的氯量是 1—5 克分子/克分子碘。

从废水中用交换树脂法提碘方面, Pelikan Jiri 等^(108,109) 用 AP-I 阴离子交换树脂(SO_4^{2-} 型)回收废水(含 7.7 ppm I, 30% NaCl)中的碘。用 SO_2 还原后,被吸附的碘用 8—10% 硫酸,在 70—80℃ 下洗提。他们又用二乙烯基苯和苯乙烯的共聚物制成的离子交换剂,从 Doubrava 矿区的废水(含 10 毫克 I/升)中回收碘,碘的回收率可达 85%。每毫升交换剂可回收 114—117 毫克碘。中间厂试验结果优于实验室(仅可回收 80 毫升碘)。

从一般的含碘水溶液中提碘方面, Del-

man R. Asher⁽¹¹⁰⁾ 将水溶液通过装有 1, 2, 3, 4—四氢化萘泡胀后的交联苯乙烯(2% 二乙烯基苯—98% 苯乙烯共聚物)树脂的塔回收其中的碘。所用水溶液中含 320 ppm 碘,用 1.0N 氢氧化钠洗提。Euganio Mariani 等⁽¹¹¹⁾ 用 Amberlite-400 和 IMACS-4 离子交换树脂从含碘的水溶液中分离大量的碘,即使溶液中含有其他的氯化物,亦可全部地吸附 40 升 Salso maggiore 地区矿物水中的碘,树脂损失量不超过 6—7%。Shaw-Kernal Glenn^(112,113) 用乙烯基芳香化合物和季铵基的树脂从水溶液中提取碘化物并将它转变为碘。用 $\text{pH} = 2 \sim 3$ 的碱金属氯化物或溴化物水溶液解吸树脂上的碘。此外,中村弦道和其他文献⁽¹¹⁴⁻¹¹⁷⁾ 亦报导这方面的工作。

对提碘树脂性能方面的研究, Davydov, A. V. 等指出⁽¹¹⁸⁾, 在 Cl^- 或 OH^- 型的 AB-17 阴离子交换树脂上吸附碘,不用饱和的氯化钠溶液、乙醇或氯仿洗提,而是用还原剂(如 Na_2SO_3) 或碱来洗提。乙醇或水—乙醇溶液的吸附效率说明了吸附的非离子交换性质。Ksenzenko, V. I.⁽¹¹⁹⁾ 曾经研究 $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 - \text{I}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系中,利用 Cl 型的 AB-17 阴离子交换树脂吸附碘过程中所产生的反应。Fl. Danes 等⁽¹²⁰⁾ 曾对用离子交换树脂从井水中回收碘的一些方法作出评论,并考察过选择性系数和平衡常数。在氧化过程以前,对强的和弱的阴离子交换树脂所碰到的问题加以讨论。

Bhat, T. R. 等⁽¹²¹⁾ 用强碱性阴离子交换剂 Amberlite IRA-400 吸收聚碘络合物。测定了 I^- 式 Amberlite 和 5% 丙酮、5% 乙醇、 CCl_4 、 C_6H_6 、1% KI 溶液、NaCl 的 5% 乙醇饱和溶液之间碘的分配系数。在温度 25℃ 为 $> 10^0$, 在总交换容量为 2.8 毫克当量/克时,碘的交换容量为 7.5 毫克分子/1 克风干吸附剂。从极性溶剂吸附碘的速度远大于非极性溶剂。从盐水中回收碘时,必须预先氧化 70% 所含的 I^- 成 I_2 , 在完全氧化时不生成络合物,碘被吸附较弱。吸收的

碘容易被 1 M 还原剂 (Na_2SO_3 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 溶液定量地解吸。I—式 Amberlite 能良好地从蒸汽相中吸附碘, 而 Cl—式 Amberlite 良好地从极性溶剂吸附碘, 同时 Cl^- 排入液相。从非极性溶剂中吸附, 用 Cl—式 Amberlite 和用 Dowex—50 一样, 每克吸附剂仅吸附 0.1 毫克分子碘。

溴

用离子交换树脂法从海水中提取溴, 曾做了不少的研究工作, 但在工业化方面很少看到报导。Rowland F. Hein^(122,123) 提出在过量氯存在下, 在阴离子交换树脂上吸附溴的方法。该法是先将被海水酸化, 用过量氯氧化其中的溴, 再用强碱性阴离子交换树脂以络合的多溴卤化物形式吸附溴。曾经指出, 溴同季铵卤化物形成络合物, 所用的强碱性交换树脂, 其中含有的季铵基作为固定的阳离子位置, 而氯或溴离子作为阴离子位置。本法采用并流接触法, 使溴从稀溶液中 ($50\sim 1000\text{ ppm Br}^-$) 被树脂吸附, 溴的回收率可等于或大于习用的床法 (bed process)。该法的特点是消耗燃料少, 而且所用树脂很少会被外来固体物所污染。例如将含有 65 ppm 以溴化物存在的溴和 18,980 ppm 氯化物的海水, 将 pH 调节到 3~3.5, 用预先混合好的海水 (4.2 份 37% HCl, 5.8 浓硫酸同 102 份水) 相混合, 然后加入为氯所饱和的海水。将酸化和氯化过的海水以恒定速度 (39 加仑/分/平方呎) 加到直径为 4 吋的玻璃管中, 其中装有 20—50 目氯化物型的强碱性阴离子交换树脂, 高度为 13 吋。这种树脂是按美国专利 2,591,573 中 (A—B—C) 例子来制备的, 含水量是 36%。它在氯化钠溶液中时, Cl^- 的交换容量是 3.2 毫克当量/克干树脂。吸附溴后树脂用二氧化硫还原其中的溴, 再用饱和食盐水洗提。本法可从原料液中分离出 88.9% 的溴, 每立方呎的树脂可负载 1.6 磅的溴。Leland C. Schoenbeck⁽¹²⁴⁾

将含溴 (50—5000 ppm) 水溶液非湍流地由下而上通过强碱性阴离子交换树脂 [含 $\text{Me}_3(\text{PhCH}_2)_3\text{N}$, 按美国专利 2,591,573 制备], 它的粒度是 16—400 目。溶液流速使大部分交换柱成流化状态, 底部沉淀的树脂为溴所饱和。如用该法从海水 (含 58 ppm 溴) 提溴, 在排出废液中含 15 ppm 溴, 相当于从吸附溴的树脂上回收 74% 的溴。Gradishar Frederick John 等⁽¹²⁵⁾ 用季胺型强碱性交换树脂 (OH^- 或 Cl^- 型) 从海水中提溴。该法将含 0.001~0.1% Br^- 的海水, 用盐酸、溴化氢、硫酸、硝酸等酸化到 $\text{pH} < 7$, 再用氯氧化。然后将该溶液在一大气压和 20°C 下通过树脂塔。将吸附溴后的树脂过滤, 用汽提法解吸树脂中的溴。全过程可连续进行, 溴的回收率达 85~95%。Fridrick John Gradishar⁽¹²⁶⁾ 用氯处理吸附溴后的树脂分离其中被吸附的溴。用氯型 Dowex 1×8 强碱性阴离子交换树脂, 每克可吸附 0.13 克分子溴。吸附溴后的树脂, 在室温下用氯气流 (900 毫升/分) 处理, 放出的气体直接通过含有四氯化碳的涤气器。继续通入氯气, 直到橙色吸附有溴的树脂变成黄色为止。涤气器中的四氯化碳溶液含有来自放出气体中的溴氧化剂。最后从四氯化碳涤气器中分离出溴。J. Aveston 等⁽¹²⁷⁾ 用 Amberlite IRA—400 交换柱吸附饱和溴水 (3.58 克 $\text{Br}_2/100$ 毫升水, 20°C) 中的溴。用亚硫酸氢钠溶液洗提树脂中的溴。所用树脂是溴化物型, 以多溴化物形式吸附溴。在平衡状态时, 每当量树脂吸附能被洗提的溴为 6.23 当量。Leland C. Schoenbeck⁽¹³¹⁾ 用含有多溴氯化物离子 (BrCl^-) 的阴离子交换树脂从海水中提取溴并较详细地介绍整个工艺条件。

从一般盐水和废水中提溴方面, Eugenio Mariani 等^(93,111) 在大量盐类存在下 (特别是卤化物) 用 Amberlite IRA—400 等阴离子交换树脂从溴化物溶液中提取溴, 收率可达 85%。其损失是由于形成 BrO_3^- 所引起。Rupcheva, V. A. 指出⁽¹²⁸⁾ 用 AB—17 阴离

子交换树脂(Cl^- 型),能选择性地吸附天然废盐水中的元素溴达100%,所有别的卤素〔包括结合溴(Bound Br)〕不被树脂吸附。

从碘和溴的混合物中提取溴的方面,Eugenio Mariani等⁽⁹²⁾将含碘溴的溶液用不同的氧化剂量,先将碘离子氧化成碘,用树脂吸附,然后再氯化去碘后的溶液,使溴游离,再用树脂吸附。J. Aveston等⁽¹²⁹⁾用碱性季聚苯乙烯阴离子交换树脂(卤化物型)从含碘和溴的溶液中分离出碘和溴,然后用有机溶剂洗提树脂。溴或碘在该有机溶剂中的溶解度要比水大。

从气相混合物中分离溴,Ksenzenko, V. I.等^(130,131)将氯化镁热解所得的氯化氢,用氯化铜作催化剂,在空气中将其部分氧化成氯,再用来从盐水中生产溴。逸出的溴—空气混合物,用溴化钠、溴化钙或溴化亚铁溶液洗涤以除去氯。用AB—17阴离子交换树脂在流态化床内,从气相中吸附溴、氯和碘。溴被吸附在 CO_3^{2-} 型的树脂上,同时逸出二氧化碳和氧。由于形成 Br_x^- 络合物,使吸附能力超过树脂本身的容量。该法可处理高浓度的含溴盐水(大于1公斤溴/立方米),这种盐水中用空气解吸是不经济的。

Hein, Rowland F⁽¹³²⁾用氯和溴处理一种含有阴离子的苄基三甲基铵基和氯离子的氯化物型离子交换树脂来制备一种含有 BrCl_2^- 基团的离子交换树脂。这种树脂特别适用于从水中分离溴,即由 BrCl_2^- 基团形成 BrCl^- 或 Br_3^- 基团。作者介绍了从海水中吸附溴的工艺条件。

Ioffe, V. P.等⁽¹³³⁾用计算机的逐层算法来选择 Cl^- 和 Br^- 交换分离的最佳条件。对滤液中氯化物和溴化物离子的产量和在不同长度树脂柱上以及用硝酸洗涤柱时,两种离子沿离子交换层的分配作为时间的一个函数方面,给出了计算曲线。

盐水的脱硫

George, D. R.等⁽¹³⁴⁾将大盐湖盐水电

过装有钡型阳离子交换树脂除去其中硫酸盐。钡被钠所置换,因而使树脂优先地转变为钠型,同时沉淀出硫酸钡。将回收的硫酸钡还原焙烧成硫化钡,再溶于水,生成氢氧化钡和硫化氢的浓溶液,该溶液用来再生树脂使转变为钡型。这样,便完成了离子交换循环。树脂的再生处理,是在一个连续逆流的离子交换柱中进行,产生了无钡的氢氧化钠—硫化氢浓溶液。用来自硫酸钡焙烧作业的烟道气将这溶液碳化,即生产碳酸氢钠和硫化氢,再用常法转化成碳酸钠和硫磺。该法在1969年7月份开始进行中间试验,每天可将265米³海水脱硫。脱硫后的海水供多效蒸发器的性能试验。Garrison, K. M.等⁽¹³⁵⁾介绍了规模为75000加仑海水/天的脱硫情况,原水中含硫酸根离子是2702 ppm并讨论了树脂再生和有关副产品的回收。Starshikova, N. V.等⁽¹³⁶⁾用AB—17IIX 4和AB—17IIX 8离子交换树脂从采矿—冶金企业的循环水中进行脱硫。

铀

离子交换树脂法已广泛地用来从酸浸液中回收铀。虽然在某些地区,离子交换树脂法已被溶剂萃取法所代替,但离子交换法对铀工业来说,仍然是重要的。

通常作为吸附剂的是强碱性阴离子交换树脂,它具有季铵基。这种树脂可用于酸或碳酸盐的浸取液,但它们在工业上的应用一般都局限于酸液。这些树脂是以阴离子络合物形式来提取铀的。

树脂的物理结构是最重要的。粒子必须近似于球形,而且具有足够的硬度。吸附与解吸过程容积的改变,将导致树脂的破裂和加速降解。良好的树脂是用胺化氯甲基苯乙稀和二乙烯基苯来制备的。这种树脂有快速的吸附能力,约7分钟后已足够接近平衡条件。树脂的比重要比浸取液大,否则浸取液不能渗入树脂。从这种树脂的洗提液中所得的沉淀物,一般含有80% U_3O_8 。

一种被称为“料浆中树脂的离子交换法”(简称 RIP 法),是将酸处理后的料浆通过一系列用多孔不锈钢制成并装有一定粒度的强碱性阴离子交换树脂的篮。这些篮子交替地升降于料浆之中,这样可使料浆与树脂紧密地接触。通常 40 分钟后即可达到平衡。洗提剂一般是氯化钠和硝酸铵溶液。

本法的优点是无需从浸取液中除去不溶解的固体。缺点是需要高的保养和树脂的再生费用^(137,138)。

D. R. George 等⁽¹³⁹⁾提出一个“洗提—萃取法”(简称 Eluex 法)。该法先用硫酸溶液从强碱性阴离子交换树脂中洗提出铀,接着用溶剂从洗提液中萃取铀。该法主要是和 RIP 法联合使用,称 RIP—Eluex 法流程。用 1 M H_2SO_4 溶液洗提时,需 10—14 个洗提阶段。总的洗提时间是 6—8 小时。用季胺溶剂萃取洗提液中的铀。

作者又介绍了用多间格的离子交换柱,从弱酸性 (pH 3.5) 的铜矿废渣的浸取液中回收铀的方法。该法在现场曾进行过中间试验。在 5 个月试验中处理了 11,000 米³含有 8—12 毫克 U_3O_8 /升的溶液,铀的回收率是 99%。

美国矿务局设计的逆流连续的离子交换柱,在 1968 年开始运转,生产能力是 1000 吨矿/天。树脂柱直径 1.52 米,高 5.17 米,用于 RIP 型循环中从标准粒度的强碱性阴离子交换树脂中洗提铀。树脂的流速是 0.004 米³/秒·米²,洗提液的流速是 0.016 米³/秒·米²。树脂的交换容量是 48 克 U_3O_8 /升时,洗提液中约含 12 克 U_3O_8 /升。

J. W. Fisher 等⁽¹⁴⁰⁾提出用上法从 Blind River 矿生产二铀铵酸盐。洗提液是硫酸,用煤油稀释剂中的季胺萃取硫酸铀,然后用氨汽提到硫酸铵溶液中。过程中 Amberlite IRA—400 树脂的交换能力是 4 磅 U_3O_8 /呎³。总的离子交换率在 99.7~99.9%。

Ross, J. Richard 等⁽¹⁴¹⁾用离子交换技术从铀矿水中回收铀。矿水带弱碱性,其中的

铀以 $UO_2(CO_3)_4^{4-}$ 形式存在。约 500 万加仑矿水(含 9—12 ppm U_3O_8),用逆流离子交换法,在一个直径为 14 吋,由 5 或 6 个间格(每格深 4 呎)组成的吸附柱上进行离子交换。当溶液流速为 15—25 加仑/分·呎²时,铀的平均收率 > 98%,树脂的负载量>Loading) ≥ 3.6 磅 U_3O_8 /呎³。在最近试验中,吸附铀后的树脂在一个逆流洗提柱(直径 4 呎,树脂床深度 9 呎)中进行连续洗提。这些改进后的离子交换接触器可减少 70% 的树脂需要量,而且降低投资和操作费用。

Tataru, S. 等⁽¹⁴²⁾用强碱性离子交换树脂 Amberlite IRA—400(具有季铵活性基)和 Varion AP(具有 Pyridine 基),通过 Cl^- 和含有等当量游离 CO_3^{2-} 的 $Na_4[UO_2(CO_3)_3]$ 水溶液之间的交换来吸附 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 。其吸附能力随硫酸钠量的增加(1—80 克/升)而不断地降低。更高浓度的 SO_4^{2-} ,将使先前被吸附的 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 被 SO_4^{2-} 所解吸。因此,可建议用 SO_4^{2-} 洗提 $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ 。

H. Small⁽¹⁴³⁾用含有树脂组成的凝胶状水不溶性的溶剂从水溶液中回收硝酸铀。还可用来回收其他重金属或稀土金属盐类。

Kakihana, Hidetake⁽¹⁴⁴⁾对用离子交换剂进行 U^{235} 富集方面作了评论。

其他方面的用途

1. 原子能工业: (145—147)

E. J. Wheelwright 指出,由于核工业,特别是核能工业已取得发展,许多有价值的元素(包括稳定的和放射性的,每公斤溶液约含以克计的数量)已成为有利用的价值。这些元素潜在的经济和科学的价值,使高纯度的回收方法得到了发展。由于需要屏蔽物、封闭、分离设备的远距离控制,和高度放射性物质加工过程固有的一些的高价的限制,因此对产生最大程度的适应性和投资最小的方法和设施带来了很大的吸引力。由于离子交换法具有巨大的多能性,操作简单性,

高度的分离效率而所需物料量又小,因此该法适合于这些要求。

加工过程分4步:进料的制备,吸附,洗提和成品的分离。进料的近似组成是: Sr 32 (2.6×10^4 居里/米³), Ca 0.1, Ba 0.05, Fe 8.0, Pb 5.6, Na 10.0 公斤/米³, ⁹⁵Zr—Nb 7×14 居里/米³, 和 ¹⁴⁴Cl—Pr 7.5×10^5 居里/米³。在吸附阶段为了避免 Ce、Fe、Pb 和大部分的 Zr—Nb 被吸附,在进料中加入 N—羟乙基替乙二胺 (HEDIA),并将料液的 pH 用氢氧化铵调到 4。在这些条件下,上述杂质即强烈地被 HEDTA 所络合,因而不被树脂所吸附。用水洗涤后,吸附带用 0.015M EDTA 洗提,并用氢氧化铵使 PH 缓冲到 8.5,使 Ca、Sr 和 Ba 分别成为单独带。三个装有深度为 2.5 米的 Dowex—50 W, X—12 (20~50 目)树脂,内径为 102 毫米的玻璃柱用于吸附;三个装有同样深度的 Dowex—50W, X—12 (50—100 目)树脂,内径为 50.4 毫米的玻璃柱用于洗提循环。在这种洗提顺序中,由于 Ca²⁺走在 Sr²⁺的前头,因此,用 Ca²⁺在前两个洗提柱中作为抑制离子带,而 Y³⁺在最后的洗提带上,只有纯 Sr 在 Y³⁺抑制离子后面被洗提到最后的柱子中。Y³⁺ (barrier)优先地被 HEDTA 溶液分离去,而提纯的 Sr 用硝酸或硝酸—硝酸铵分离。该法的部份设备运转后,每程可提纯 Sr⁹⁰ 300,000 居里,每一循环不超过 72 小时。此外还可以利用树脂法分离、回收和提纯钷、镨、钆、铈、镱、铪和镱。(文中有流程图和 22 篇文献参考)。

目前,美国、加拿大、刚果、南非和澳大利亚等国开采的铀矿,大部分用季铵阴离子交换树脂加工成高级精矿。低品位的铀矿先用硫酸浸沥,所得溶液再通过上述的离子交换床。

2. 湿法冶金^(148-152, 152a):

由于目前反污染和战略金属资源的减少,已促使湿法冶金处理中采用离子交换技

术。除了前述的铀分离外,已从金属电镀废液中分离去氰化物和含有多种金属废液中回收镍、铜、锌和铬,并已发展成工厂规模的处理。中间厂研究指出,用季铵阴离子交换树脂,可以从氰化金沥滤和沥滤后不含矿物的溶液中回收金和废的氰化物。别的一些中间厂目前正在研究回收钴、镍、铈、钼和别的有价值金属。用羧酸的阳离子交换树脂,从铜铵法爆浆(即人造纤维)溶液中回收铜的方法已在工厂规模中进行。在同样规模中,用 Ames 法进行稀土的回收和提纯。应当指出,这种处理是离子交换色层分离法首次大规模地应用于工业上。

A. Reed 等用碳过滤器和阴、阳离子交换系统处理来自电镀工厂含有氰化物和铬的废水,生产优质、低电导的水。

A. B. Minder 详细地介绍了离子交换树脂法在湿法冶金中的应用情况。提出了从金属整理加工、黄铜厂、氧化、电镀等方面废液中用金属的回收方法和新的技术。所用交换剂是:磺化树脂 Permutit Q, 羧酸型树脂 Permutit H—70, 弱碱性树脂 De—Acidite, Permutit W; 强碱性树脂 Permutit A, Permutit S 等。离子交换分离方法包括:①应用不同的离子交换剂吸附个别的离子;②在吸附中应用色层技术以置换结合力较小的离子;③应用络合剂以减少个别离子的吸附;④在洗脱中应用色层技术以置换结合力较小的离子;⑤应用络合剂以明确洗脱特性差别微小的离子;⑥由混合物中吸附后,应用不同的洗提剂以分出个别的离子。(文中有 109 篇参考文献)。

W.S.Morrison 介绍用羟基基式季胺型 Illico A—244 树脂从电镀溶液中回收铬。其他金属离子如镍等也可以用简单的步骤由电解废液中分离出来。Samuel, B, Applebaum 介绍从含有铂、金、铈、铜和痕量银的精炼厂溶液中用阴离子交换树脂回收以 (PtCl₆)⁻² 络合阴离子形式存在的铂,树脂的交换容量是 3 毫克当量铂/克树脂,每立方呎树脂可回

收 9.7 磅铂, 价值 12,500 美元。

3. 制糖工业⁽¹⁵²⁻¹⁵⁸⁾;

在制糖工业中, 洗后原糖清液的脱色是精制糖结晶前必需的一个过程。离子交换树脂脱色法已广泛地应用于这个领域中。通常, 树脂是用在碳吸附剂的脱色剂后面, 很少用作最初的脱色剂, 这是由于树脂容易变成不可逆地被堵塞的缘故, 结果严重地降低它的吸附能力。然而, 采用相当的预防办法后, 强碱性阴离子交换树脂在糖精制过程中可作为唯一的脱色剂。树脂较粒状碳的吸附剂有下列一些优点: 持色的高易性, 快速的平衡作用, 低的净洗水用量, 原位再生 (in situ regeneration), 在循环中的损失和变质可以忽略, 工厂中的连续操作容易自动化, 能量的需要量低, 效率高, 吸附和催化降解时糖损失少, 以及工厂和建筑的投资小。其缺点是: 价格较高, 反应的专一性, 高分子量的胶体和无机杂质的不可逆性吸附和低的缓冲能力。

所用的脱色树脂一般采用三种树脂的联合使用法 (如 Amberlite XE-258, De-Acidite FF-IP 和 Amberlite XE-231 的联合)。多功能胺 (如赖氨酸) 能导致着色剂的交联而获得三维的聚合物。这种聚合物能被树脂强烈地吸附而且在再生时不被解吸。强碱性胺产生极性着色剂而不带净的电荷。这种着色剂在一般条件下不被离子交换树脂吸附。在室温和标准的条件下, 用合成着色剂溶液洗提树脂。在循环终了时, 用水洗涤树脂并用 2 N NaCl 溶液从反向通过树脂。目前工业上采用的树脂, 在几百次循环后能达到的脱色率可大于 85%。

E. Walerianczyk 指出, 用活性碳和离子交换树脂的混合系统能有效地使糖用甜菜溶液脱色。活性碳能延长合成吸附剂 50% 的寿命。

R. Böhm 等叙述了 Wofatit (EZ 和 ES) 离子交换树脂脱色在工业上的应用, 并提出

脱色的工艺条件和所得的结果。

Ф. С. Бенин 指出, 高度净化糖汁的问题, 在使用了离子交换剂后便能得到解决。目前苏联大规模生产的离子交换剂能适用于制糖工业的是: Эспатит К-1 阳离子交换剂和 Эспатит ТМ 阴离子交换剂。前者除吸收 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{+2} 和 Mg^{+2} 外, 还能从饱和糖汁中除去 60% 左右的有色物质和 40% 左右的含氮物质。后者吸附酸的能力不大, 但能很好地吸收有色物质 (达 68~96%), 这时最好用硫酸和氨水依次进行再生, 以除去阴离子交换树脂所吸收的有色物质。

Samuel B. Applebaum 用氯化物型的阴离子交换树脂将碳塔出来的蔗糖浆脱色, 并用氯化钠盐水再生树脂。用阳离子交换树脂将甜菜糖浆脱灰, 使其中的钙变成可溶性的钠。

4. 废污水处理^(157,158);

污水对工业用水的供应具有巨大的潜力。大量工作研究了经济的处理方法使污水适合于再利用。J. G. Grantham 等介绍了第三 (tertiary) 次处理后污水脱矿的半自动化离子交换工厂的试验情况和所得的结果。试验用污水的组成是 (ppm), 混浊度 29.5, 颜色 (单位 Hazen) 42, pH 7.4, 当量矿物酸 254, 碱 246, SO_4^{-2} 107, Cl^- 113, NO_3^- 36, 总铁 0.19, 游离氨 10.7, 吸收氧 (27°C 4 小时) 4.6, 总硬度 304, 去垢剂 0.33。所用的树脂是: 强碱性等孔 (iso-porous) 的 De-Acidite FFIP 和混合弱/强碱 (Permutit) 的 De-Acidite H-IP。经树脂处理后, 不但无机盐降低到很低的限度, 而且总有机物含量降低了 70~90%。

J. Seidl 用 Lewatit MP 600 等树脂从造纸厂废水中除去木质磺酸, 用 Anex S-Z-TM 等树脂除去 Humic acid 和用 Amberlite IRA-401S 等树脂除去酸。(文中附有 111 篇参考文献)。

А. Б. Давакков 提出用 TH, H-O,

MH 和 ПЭ—9 树脂从许多现代化学过程(炼焦和煤的氢化, 泥煤, 页岩, 木材, 褐煤的气化, 酚醛树脂, 除莠剂等的制造)排出的大量含酚洗提水中提取酚、无机和有机酸。其中酚在再生溶液中的含量达 12.3%。

5. 催化反应^(2,147,158,160):

利用离子交换剂的催化作用已处于一般的应用领域中, 虽然引起兴趣, 但发展得并不很快。任何酸式或碱式的离子交换剂都能在很多的反应中起催化作用。这种类型的催化作用, 具有不少优点: 它们在反应器中不会引进酸或碱; 一般比可溶性的催化剂要产生更少的副反应; 所耗催化剂量减少和催化剂能多次再使用。许多作者指出, 离子交换树脂在酯的水解中比当量量的强矿物酸更为有效。Davies 和 Thomas 叙述了甲基、乙基和丁基醋酸盐, 在水溶液中用羧酸树脂(Wofatit C) 和酚一磺酸缩合树脂作催化剂进行水解。在蔗糖转化、乙烯化氧的水化和油类的环氧化中, 用酸式的磺酸阳离子交换树脂最为有效。阴离子交换树脂对丁间醇醛的缩合和水化是有效的。

F. Wolf 介绍了离子交换树脂催化作用的理论和应用。详细地叙述了用强酸性阳离子交换树脂(如缩合树脂 Wofatit F. P. 和 KS)在糖转化和酯水解过程的动力学。

Francis X. McGarvey 等介绍了酯化、缩醛生成、聚合、脱水、解聚、环氧化等催化反应类型, 并提出反应产物和所用树脂的类型(有 68 篇参考文献)。

6. 其他——包括海水淡化、水软化、有机化合物提纯, 药物化学和生物制品, 食品加工等都已利用离子交换技术并进行有关方面的研究工作。

参 考 文 献

(1) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 8, P. 1-2, № 16, 1952.

- (2) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical technology, First Supplement Volume, P. 448-54, 1957.
- (3) F. C. Nachod and J. Schubert, Ion Exchange Technology, 科学出版社, 1960 年第一版, 钱庭宝等译: P. 10-17, 135-36, 149-50.
- (4) G. R. Hall et al.: Ion Exchange in the Process Industry, 1970, P. 31, 160, 163-173, 182-187.
- (5) 钱庭宝: 离子交换树脂, 《科学实验》, 1973, 3, 12-13 页。
- (6) K. B. 契莫托夫主编: 离子交换的理论和实际应用, 科学出版社, 1958, 34-40 页。
- (7) Y. Marcus and A. S. Kertes: Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes, 1969, P. 298-301.
- (8) R. Ratner et al.: Israel J. Chem. 1965, 2(1), P. 21-24, [C. A. 61 (2), 1240e 1964].
- (9) Hansford David L. et al.: U. S. P. 3,101,246, 1963, (冶金文摘, 第一分册, 9 期, 007, 1965 年)。
- (10) Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, Second edition, Supplement Volume, 1971, P. 464.
- (11) M. J. Hatch et al.: I. E. C. 49 (11), 1812-1819, 1957.
- (12) W. Slough: U. S. P. 3,013,995 1961. (C. Placek: Ion exchange resin, 1970, P. 48-51.)
- (13) Fr. 1,583,034, 1969; [C. A. 73 (8), 37034, 1970].
- (14) Murakami, Toshiharu et al. 姬路工业大学研究报告, 1967, 20 A, 79-83(日文); [C. A. 69(4), 12859, 1968].
- (15) H. Holzapfel et al.: J. Prakt. Chem. 18, 62-71, 1962; [C. A. 57 (12), 14415, 1962].
- (16) В. И. Горшков, и др. Ж. Неорг. Химии. 1963, 8(12), 2790-94.

- (17) Strew, F. W. E.; *Anal. Chim. Acta* 1968, 43(3), 645-73, (英文) [C. A. 70(2), 8585, 1969].
- (18) М. Н. Курин. и др., *Изв. Сибирск. Отд. АН СССР; Серия Хим. Наук*, 1964, 7(2), 89-93.
- (19) Н. А. Суворовская и др. *Изв. АН СССР. Металлургия и Горное Дело*. 1964, № 5, 98-100.
- (20) Kazantsev, E. I. et al.; *Tr. Ural. Politekh. Inst* 1970, № 184, 111-14 (俄文); [C. A. 75(12), 80651, 1971.]
- (21) Поляк, Н. А. Сб. "Ионообмен и Сорбция из Растворов". Минск, АН БССР, 1963, 3-7. (Р. Ж. Хим. 6Б 726, 1964)
- (21a) Platek Walter A. et al.; *J. Phys. Chem.* 1961, 65, № 12, 2113-17 (英文); (РЖХим, 23Б884, 1962).
- (22) В. И. Горшков, и др. *Ж. Физ. Химии*. 1962, 36, № 8, 1690-1694. (Р. Ж. Хим. 5Б659, 1963)
- (23) 明斋藤进等; 化学肥料第一卷第二期, 1958, 29页, 上海化工研究院
- (24) 中泽治男等; 特公昭 32-3400
- (25) 中泽治男等; 特公昭 32-3399
- (26) Irwin R. Higgins; *C. E. P.* 60 (11), 60-3, 1964, [C. A. 62(6), 6258, 1965].
- (27) Иванов, Д. Г. *Химия и Индустрия*. (Бълг), 1963, 35 (6), 206-209. (Р. Ж. Хим. 16Л61, 1964)
- (28) Н. М. Bhavnagary et al.; *Indian J. Technol.* 5(5), 170, 1967 (英文); [C. A. 67(12), 57170, 1967]
- (29) F. J. Moyle; *Australian J. Appl. Sci.* 10, 433-48, 1959; [C. A. 54 (12), 12509, 1960]; (РЖХим. 1960, 21, 85392)].
- (30) "Bureau of mines develops a new brine recovery process for potassium", *Phosphorus and Potassium*, № 39, P. 48, 1969.
- (31) D'Acry R. George et al.; *U. S. P.* 3,429,657, 1969.
- (32) D. R. George et al.; *C. E. P.* 64 (5), 96-99, 1968. (以上三篇内容都转摘自 *Ion Exchange in the Process Industries*, 1970, P. 158).
- (33) David O. Depree et al.; *Research Development Process Report* № 435, Contract № 14-01-001-1692, United States Department of the Interior, 1969, 40-44
- (34) Inogamov U. A. et al.; *Uzb. Khim. Zh.* 1970, 14(3), 3-5 (俄文); [C. A. 73(14), 72601, 1970].
- (35) Inogamov, U. A. et al.; *Dokl. Akad. Nauk Uzb. SSR.* 1970, 27 (5), 27-8 (俄文); [C. A. 75(20), 122369, 1971].
- (36) Iskhakova, N. I. et al.; *Uzb. Khim. Zh.* 1971, 15(4), 12-14 (俄文); [C. A. 76(16), 87719, 1972].
- (37) Шакиров, Ю. И. и др. *Физ-Хим. и Технол. Исслед. Минеральн. Сырья*. Ташкент, "Наука", 1965, 30-33. (Р. Ж. Хим. 15Б1094, 1966)
- (38) Labriola, Mario et al.; *Ger. Offen* 1,812,769, 1970.
- (39) Baxi, Devendraprasad et al.; *India* 108,343, 1969; [C. A. 71 (4), 14704 k, 1969].
- (40) D. Araten et al.; *Ind. Chemist*, 39, 246-54, 1963; [C. A. 59(9), 9561 f, 1963].
- (41) Donald E. Garret et al.; *U. S. P.* 2,989,370, 1961; [C. A. 55 (22), 22732, 1961].
- (42) Pablo Hadzeriga; *U. S. P.* 3,096,153, 1963; (*C. Z.* 1966, 137 Jg., Nr. 28, 2070); (РЖХим. 1964, 5Л 66).
- (43) Azizov, Kh. F. et al.; *Uzb. Khim. Zh.* 1969, 13(5), 15-17 (俄文); [C. A. 72 (20), 106633, 1970].
- (44) Higgins, Irwin R. et al.; *U. S. P.* 3,677,937, 1972; [C. A. 77 (14), 90678, 1972].
- (45) В. И. Горшков, Ж. Неорг.

- Хим. 8(12), 1963, 2795-2800.
- (46) Gorshkov, V. I. et al.; Redk. Shchelochnye Elem., Sb. Dokl. Vses. Soveshch., 2nd. Novosibirsk 1964 (Pub. 1967), 287-95 (俄文); [C. A. 70(12), 49041, 1969].
- (47) V. V. Vol'khin, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Tsvet Met. 10 (3), 87-91, 1967 (俄文); [C. A. 68(12), 53664, 1968].
- (48) V. I. Gorshkov, Ionoobmen. Tekhnol., Akad. Nauk SSSR., Inst. Fiz. Khim. 1965, 49-54 (俄文); [C. A. 64(2), 1327e, 1966].
- (49) H. Holzapfel et al.; J. Prakt. Chem. 21 (1-2), 92-8, 1963; [C. A. 59(13), 14880, 1963].
- (50) Selegny, Eric et al.; Fr. 1529532, 1968; [C. A. 71(16), 71375, 1969].
- (51) N. G. Chernorukov, Tr. po Khim. i khim. Tekhnol. 1964 (2), 239-41 (俄文); [C. A. 63(10), 12357, 1965].
- (52) I. R. Higgins et al.; U. S. Energy Comm. ORO-604, 46 pp. 1963; [C. A. 61(9), 10438, 1964].
- (53) Konecny, Citrad; Ustav. Jad. Vyzk (Ref.), 1968, No 2118-Ch. 72 pp. (Czech); [C. A. 71(20), 95439, 1969].
- (54) Rajmund Dybczymski, Inst. Nucl. Res. (Warsaw), Rep. No. 809, 21 pp. 1967 (俄文); [C. A. 68(14), 62997, 1968].
- (55) F. V. Rauzen et al.; At Energy, 1970, 29(2), 103-06 (俄文); [C. A. 74(10), 45956, 1971].
- (56) N. G. Chernorukov et al., Tr. po Khim. i khim. Tekhnol. 1962, № 1, 96-103; [C. A. 58(10), 9656, 1963].
- (57) I. Gainar, et al.; Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cexetari Fiz. 13 (6), 865-78 (1962); [C. A. 56(6), 5850-51, 1962].
- (58) G. L. Starobinets et al.; Dokl. Akad. Nauk Balorussk SSR. 6, 233-6, 1962; [C. A. 57(5), 53682, 1962].
- (59) Fred. Scheibe et al.; Z. Chem. 5(6), 208-15, (德文); [C. A. 63(11), 14019, 1965].
- (60) Schwarzbach E. et al.; Radiochim. Acta, 1968, 9(1), 31-6, (德文); [C. A. 69(12), 48487, 1968].
- (61) Yoshiaki Maruyama, 分析化学 13(10), 956-60, 1964 (日文); [C. A. 62(8), 8365, 1965].
- (62) B. И. Горшков, Ж. Ф. Х. 38 (5), 1964, 1358-1366.
- (63) D. C. Whitney et al.; Inorg. Chem., 2(6), 1284-95, 1963; [C. A. 60(1), 42, 1964].
- (64) Gorshkov, V. I. Zh. Fiz. Khim., 1968, 42(9), 2252-6 (俄文); [C. A. 70(8), 31880, 1969].
- (65) Baumen, William C.; U. S. P. 3,615,181, 1971; [C. A. 76(4), 16245, 1972].
- (66) Anna Narebska et al.; Przemysl Chem. 42(9), 481-5, 1963; [C. A. 60(5), 5094, 1964].
- (67) Masaya Tanaka; 日本化学杂志, 84(7), 582-4, 1963; [C. A. 61(2), 1240, 1964].
- (68) Jacqueline C. Kane et al.; U. S. P. 3,539,506 1970.
- (69) Eile M. Chemtob et al.; U. S. P. 3,567,369, 1971.
- (70) М. Г. Валяшко 等: “从含硼原料提取硼的专集会议资料”, 1958年10月27-29日于列宁格勒。1964年天津化工研究院化工部无机盐技术情报中心站译, 46-57页。
- (71) Л. Е. 索洛左宾科, 资料来源同上, 123-124页。
- (72) Н. А. Каражанов, и др. Сб. “Теория и Практика Ионного Обмена”. АЛМа-Ата, АН Каз, ССР, 1963, 158-161. [C. A. 61(12), 14216, 1964; 化学文摘无机物工艺分册, № 4, 1965, 25页]。
- (73) А. И. Попов, и др.; Izvest

- Sibir. Otdel. Akad. Nauk. SSSR., 1961, № 3, 61-6; [C. A. 55(24), 24192, 1961].
- (74) Abe, Yoshinosuke et al.; Japan 71 06898, 1971; [C. A. 75(8), 51038, 1971].
- (75) Michael P. Brown; B. P. 905, 204 1962; [C. A. 59(3), 2421 1963].
- (76) Gianfranco Nencetti et al.; Chim. Ind. (Milan) 47(1), 45-53 1965(意大利文); [C. A. 63(3), 2646, 1965].
- (77) A. S. Shubin et al.; Теория и Практика Ионного Обмена. А. Н. Каз. ССР. Тр. Респ. Совещ. 1962, 153-7. (pub. 1963); [C. A. 61(12), 14216, 1964].
- (78) Chauvet Pierre et al.; Fr. 2, 058, 618, 1971; [C. A. 76(10), 49638, 1972].
- (79) Rauzen F. V. et al.; At. Energy, 1972, 33(4), 850-5(俄文); [C. A. 78(6), 36800, 1973].
- (80) Pinon, Francois et al.; Bull. Soc. Chim. Fr. 1968(8), 3454-61 (法文); [C. A. 69(24), 97501, 1968].
- (81) P. Szentgyorgyi; Acad. Rep. Populare Romine Studii Cercetari Fiz. 13(6), 965-71, 1962; (C. A. 57, 5813, 1962)
- (82) Zhaimina, R. E.; Izv. Akad. Nauk Kaz SSR, Ser. Khim. 1970, 20(5), 73-4 (俄文); [C. A. 74(8), 35065, 1971].
- (83) 石样雅义等; 日本盐学会志, Vol. 11(1), 1957, 44-50.
- (84) B. P. Nikol'skii et al.; Sovrem Metody Analiza, Metody Issled. Khim. Soctava i Stroeniya Veshchesto, Akad. Nauk SSR. Inst. Geokhim i Analit Khim, 1965, 312-22(俄文).
- (85) Kunin, R. et al.; I. E. C. Prod. Res. and Develop. 3(4), 304, 1964.
- (86) 自贡市革委会计委科技组和张家坝化工厂生产组编: 国内外制碘工业参考资料(秘密), 1971, 6-7页。
- (87) 清水博. 道地祐: Organo Hilites, 15(3), 31-4, 1966(日本化学总览, Vol. 41, No. 1, 172)
- (88) Mills Jack F.; U. S. P. 3,050, 369 1962; [C. A. 58(1), 270, 1963].
- (89) J. Houy; U. S. P. 3,177,050 1965.
- (90) Takashi Eguchi et al.; 日本专利 9258, 1959; [C. A. 54(19), 20119, 1960].
- (91) Ksenzenko, V. I. et al.; Khim. Prom (Moscow), 1969, 45(10), 786(俄文); [C. A. 72(6), 25329, 1970].
- (92) Eugenio Mariani et al.; Ital. 651,306, 1963; [C. A. 63(5), 5375, 1965].
- (93) Eugenio Mariani et al.; Rass Chim. 14(6), 233-9, 1962(意文), [C. A. 59(8), 8375, 1963].
- (94) W. S. Wood; B. P. 1,058,429, 1967; [C. A. 66(24), 106819, 1967].
- (95) Rohm and Hass Co.; Fr. 1,401, 113, 1965; [C. A. 64(3), 3263, 1966].
- (96) S. I. Yavorski. et al.; 苏联发明证书, 136,720, 1961; [C. A. 55(26), 27815, 1961].
- (97) Bogashova, L. G. et al.; Izv. Vyssh. - Ucheb. Zaved., Khim - Khim Tekhnol, 1970, 13(3), 380-4(俄文); [C. A. 73(12), 59182, 1970].
- (98) Danes, Florin et al.; Rev. Chim. (Bucharest), 1960, 20(4), 217-22 (罗马尼亚文); [C. A. 71(24), 114688, 1969].
- (99) Pelikan, Jiri et al.; Kunstharz-Ionenaustauscher, Plenar - Diskussionsvortr. Symp. 1968(Pub. 1970), 346-52(德文); [C. A. 74(8), 37067, 1971].

- (100) Shimizu Hiroshi et al.: 日本专利 70,31,842(特公昭 45-31842).
- (101) 特公昭 39-11456.
- (102) 今村正义等: 特公昭 33-8180.
- (103) Hisamitsu Zoshu 等: 日本专利 20,014(1961); [C. A. 58(12), 12203,1963].
- (104) Hisamitsu Zoshu 等: 日本专利 20,015(1961); [C. A. 58(12), 12203f,1963].
- (105) Hisamitsu Zoshu, 日本专利 4418(1962); [C. A. 58(12),12203e, 1963].
- (106) Hiromichi Nakamuka; U. S. P. 3,346,331,1961; [C. A. 68(4), 14565,1967].
- (107) Peter W. S. Wood, et al.; B. P. 1,075,049,1967; [C. A. 67(16),74980,1967].
- (108) Pelikan Jiri; Chem. Prum. 17(8), 410-15, 1967(捷克文); [C. A. 67(20),92389,1967].
- (109) Pelikan Jiri; Chem. Prum. 18(7-8),347-54 1968(捷克文); [C. A. 69(16),61404,1968].
- (110) Delman R. Asber; U. S. P. 3,219,409,1965; [C. A. 64(7), 9283,1966].
- (111) Eugenio Mariani et al.; Ann. Chim. (Rome), 51,158-66,1961; [C. A. 55(22),22669,1961].
- (112) Shaw-Kernal Glenn; U. S. P. 2945746, 1960; [化学文摘无机物工艺分册, № 7,11页, 1962].
- (113) Kernal et al.; 特公昭 37-17812(日本盐学会志 Vol. 17, № 3, P. 160,1963).
- (114) 中村弘道: 特公昭 39-3102.
- (115) B. P. 893,692,1967; (C. Z. Nr. 5,137, P. 1632,1966).
- (116) Hiromichi Nakamuka et al.; U. S. P. 3,352,641,1967; [C. A. 68(8),31660,1968].
- (117) 特公昭 27-1511; (化总览 26—P. 1135).
- (118) Davydov, A. V. et al.; Zh. Neorg. Khim. 1969,14(5),1431-2(俄文); [C. A. 71(20),95268, 1969].
- (119) Ksenzenko, V. I. Zh. Vses. Khim. Obshest 1970,15(4), 477-8(俄文); [C. A. 74(14), 68121,1971].
- (120) Fl. Danes et al.; Rev. Chim. (Bucharest),16(5),249-54(1965); [C. A. 63(7),7925,1965].
- (121) Bhat T. R. et al.; Indian J. Chem. 1963,1(11),497-98; (化学文摘无机物工艺分册, 1965, 第6期, 19页).
- (122) Rowland F. Hein U. S. P. 3,037,845,1962.
- (123) Rowland F. Hein; U. S. P. 3,174,828,1965.
- (124) Leland C. Schoenbeck; U. S. P. 3,075,830,1963; [C. A. 58(11), 10999,1963; РЖХим. 7Л116, 1965].
- (125) Gradishar Frederick John et al.; U. S. P. 3,098,716,1963; (РЖХим. 7Л117,1965).
- (126) Fridrick John Gradishar; U. S. P. 3,116,976,1964; (C. Z. 1967, 138 Jg., Nr. 19,2219).
- (127) J. Aveston et al.; Chemistry and Industry, № 27-52, P. 1238-39,1957.
- (128) Rupcheva, V. A.; Sb. Nauch. Tr. Perm. Politekh. Inst. 1970, № 71,115-20(俄文); [C. A. 76(26),158026,1972].
- (129) J. Aveston et al.; B. P. 893,692,1962; [C. A. 57(4),4313, 1962].
- (130) Ksenzenko, V. I. et al.; Probl. Ratsion. Ispolz'. Prir. Bogatstv. Sivasha 1969,176-84(俄文); [C. A. 73(24),121970,1970].
- (131) Zalkind, G. R. Probl. Ratsion. Ispolz' Prir. Bogatstv Sivasha 1969, 191-4, (俄文); [C. A. 72(12), 57250,1970].
- (132) Hein, Rowland F. Ger. 1,299,878,1969; [C. A. 71(16),71377,

- 1969].
- (133) Ioffe V. P., Sb. Nauch. Tr. Nauch-Issled. Inst. Tsvet Metal 1971, № 34, 56-61(俄文); [C. A. 77(26), 169138, 1972].
 - (134) George D. R. et al.; U. S. Bur. Mines Rep. of Inv. 6928, 1967; (Ion exchange in the process industries, 1970, 157-161).
 - (135) Garrison K. M. et al.; U. S. Office Saline Water, Res. Develop. Progr. Rep. 1971, № 746, 185 PP. (英文); [C. A. 76(16), 89882, 1972].
 - (136) Starshikova, N. V. et al.; Tr. Gos. Nauch-Issled. Proekt. Inst. Obogashch. Rud. Tsvet Metal "Kazmekhanozh", 1970, № 3, 179-94 (俄文); [C. A. 77(14), 92564, 1972].
 - (137) Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology, Second Edition, Vol. 21, P. 15-16, 1970.
 - (138) Lamotte Claude, Trait Surface 1972, 13(113), 7, 9, (法文); [C. A. 78(2), 5877, 1963].
 - (139) D. R. George et al.; Ion exchange in the process industries, 1970, P. 157-161.
 - (140) J. W. Fisher et al.; 同上来源, P. 163-173.
 - (141) Ross. J. Richard et al.; U. S. Bur. Mines, Rep. Invest. 1971, RI-7471, 17 pp(英文); [C. A. 74(24), 129186, 1971].
 - (142) Tataru S. et al.; Rev. Roum. Chim. 1971, 16(4), 625-30(法文); [C. A. 75(8), 53641, 1971].
 - (143) H. Small; U. S. P. 3, 146, 213, 1964; (C. Placek; Ion exchange Resin, 1970, 56-58).
 - (144) Kakihana, Hidetake; 原子力工业, 1972, 18(8), 22-6(日文); [C. A. 77(14), 95874, 1972].
 - (145) E. J. Wheelwright; Ion exchange in the Process Industries, P. 201-208, 1971.
 - (146) Higgins I. R. U. S. A. E. C. ORNL - 1352 (1953); (钱庭宝等译: 离子交换技术, 1960 年版 314 页).
 - (147) Robert Kunin; Kirk-Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology first Supplement Volume, P. 454-456, 1957.
 - (148) Burstall, F. H. et al.; Soc. Chem. Ind. Symp. 1954.
 - (149) Geldblatt, E.; I. E. C. 48, 2107, 1956.
 - (150) Nached, F. et al.; Ion Exchange Technology, Academic press. N. Y. 1956. (以上三篇内容都转载自 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, first Supplement P. 461-462, 1957).
 - (151) A. Reed et al.; Ion exchange in the Process Industries, 1970, 202-208.
 - (152) Samuel B. Applebaum; Demineralization by ion exchange, 1968, P. 358, 363.
 - (152a) W. S. Morrison, 离子交换技术, 钱庭宝等译: 241-254, 1960.
 - (153) D. Cookson et al.; Ion exchange in the Process Industries, 1970, 277-287.
 - (154) E. Walerianczyk; 同上 P. 238-241.
 - (155) R. Böhm et al.; 同上, P. 241-268.
 - (156) Г. С. Бенин; 刘崇志等译: 离子交换的理论与实际应用, 1959, 107-111 页.
 - (157) J. Seidl; Ion exchange in the Process Industries. 1970, 391-400.
 - (158) А. Б. Даванков, 刘崇志等译: 离子交换的理论与实际应用, 1959, 91-97 页
 - (159) F. Wolf; Ion exchange in the Process Industries 1970, 285-293.
 - (160) Francis X. McGarvey et al.; 钱庭宝等译, 离子交换技术, 1960, 203-212.