

国外沸石无机离子交换简况

四室康定学

沸石是近代的优质无机材料，数十年来在催化裂化、分子筛吸附、气体脱湿以及农业等研究应用中都取得了显著的成就，本世纪七十年代初已被称为“沸石科学”。然而在离子交换方面却被后起的有机交换剂所压倒。直至近十几年来由于科学技术的飞速发展，对耐酸、耐高温及抗辐射的交换材料提出了特殊的要求，以及沸石对碱金属、碱土金属离子有着独特的分离性能，加之它在废气、废水处理中的特殊功效，从而才使得沸石作为离子交换材料重新受到人们的重视。

在此领域中值得提出的是天然沸石矿，尤其是斜发沸石，除其突出的物理化学性质外，来源广，价格低廉便于推广使用。目前对其研究较多，被普遍认为是一种有希望的工业用沸石。

本文仅对近年来所报导的一些沸石离子交换性能、基本规律以及对此方面进一步发展的动向作一概述。

一、离子交换性能

从化学的角度出发可把沸石考虑为 $(\text{SiO}_2)_n$ 中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 不同程度地取代后的产物，由于必须保持电中性而导入等当量的其它阳离子，一般为碱金属、碱土金属离子。这些离子不在晶格格架上，为可被交换离子。从此可定性解释沸石交换性能的起因。至目前为止大多数沸石的交换性能均未得到深入的研究，其中进行了比较详细研究的合成沸石有A，X，Y，及T，P和KF型沸石；以及方沸石、菱沸石、斜发沸石、丝光沸石、毛沸石、钙十字沸石和辉沸石等沸石矿^[2]。由于沸石结构、交换离子及介质类型的差异导致了离子交换选择性的不同，即使在同一结构的沸石中由于组成不同亦导致了交换程度的差异，其中交换容量随Si/Al比值增加而降低这一规律表现得较为明显，见表1。因而对每一种沸石的交换性

表1 一些沸石的交换容量

沸石名称	Si/Al	毫克当量/克无水沸石
菱沸石 (Chabazite)	2	5
毛沸石 (Erionite)	3	3.8
斜发沸石 (Clinoptilolite)	4.5	2.6
丝光沸石 (Mordenite)	5	2.6
沸石 A (Zeolite A)	1	7.0
X (Zeolite X)	1.25	6.4
Y (Zeolite Y)	2.0	5.0
T (Zeolite T)	3.5	3.4

能都必须进行深入的研究以期总结出完满的规律性。

H. S. Sherry^{[3][4]}对合成沸石进行了系统的研究,发现一价阳离子在八面体沸石 Na-X 上的选择性顺序随交换程度不同有颠倒的现象出现,交换开始时 $Ag \gg Tl > Cs \geq Rb > K > Na > Li$; 当交换容量超过 40% 以后则变为 $Ag \gg Tl > Na > K > Rb \geq Cs > Li$ 。在 Na-Y 型沸石上当交换容量为 3.01 Meg/g 时选择性顺序为 $Tl > Ag > Cs > Rb > NH_4 > K > Na > Li$ 。并确证了在上述沸石中阳离子位置的规则性,其选择性顺序的改变是由于不同类型的碱金属离子所处的位置不同,晶格中全部交换位置不可能被所有阳离子占据,其交换容量亦随进入阳离子的不同而改变,因而在谈及交换容量的同时必须注明交换程度或示出等温图。R. M. Barrer^[6]等考查了碱金属、碱土金属离子在 Na-X, Na-y 型沸石上的交换选择性顺序,在 X-型上为: $Cs \geq Rb > K > Na > Li$; $Ba > Sr > Ca > Na$; 在 Y-型上 $Cs > Rb \geq K > Na > Li$, $Ba > Na > Sr > Ca$ 。H. S. Sherry^[6]等并对碱土金属离子在 4 A 沸石上的交换等温图作了详尽的研究,在全交换下达到平衡时选择性系数随 Ca, Sr, Ba 交换百分数的增大而下降。

D. W. Breck^[7]等研究了 A 型合成沸石对一、二价阳离子的交换,其选择性顺序为

$Ag > Tl > Na > K > NH_4 > Rb > Li > Cs$;
 $Zn > Sr > Ba > Ca > Co > Ni > Cd > Hg >$
Mg

H. S. Sherry^[8]制作了一、二价阳离子在合成沸石 T 上的等温图,一价离子的选择性顺序为 $Cs > Rb > Ag > K = NH_4 > Na > Li$ 。R. M. Barrer^[9]等指出了合成沸石 Na-P 对碱金属特别是重碱金属具有较的选择性,可从 Li 盐溶液中移除其它碱金属和碱土金属离子。

在天然沸石的研究中 R. M. Barrer

等^[10]研究了阳离子在沉积钙十字沸石上的交换反应,测定了碱金属,碱土金属离子型的全交换容量,并对热力学平衡常数 K 值的计算进行了详尽的分析,认为在稀溶液中重量克分子浓度和体积克分子浓度可近似地视为相等,并列出了当离子强度为 1 时平均离子活度系数的估定值,为计算选择性序列提供了方便。

近数年来各国相继发现了较多的斜发沸石矿床,对其交换性能的研究也引起了普遍的关注,它对于 NH_3 或 NH_4^+ 具有特殊的选择性^{[11],[12]},当 NH_3 浓度低时为离子交换机理,浓度高时则产生吸附现象。其吸附容量随接触时间、沸石颗粒大小而增加。

H. Ф. Иепишев 等^[13]在 22°C 等温条件下以 0.1M 总浓度对碱金属离子的交换行为进行了观察,当斜发沸石粒度为 0.5~0.25m/m 时经 5 小时即达平衡,结果表明 Cs, Rb, K 比 Na 特别是比 Li 具有较大的选择性,从所得热力学函数计算出选择性序列为 $Cs > Rb > K > Na > Sr > Li$ 。并在动态条件下研究了不同浓度的 KCl、NaCl 存在时 Rb, Cs 交换情况^[14],证明 Rb, Cs 均可与 Na, K 分离,但交换容量随 Na, K 浓度增加而显著下降。列出了在大量组分存在下微量组分的分离系数和交换容量,并经 Li, Na, K, Rb, Cs 的混合体系前沿分离结果表明,这些碱金属离子在斜发沸石上借助于选择性吸附,并随之用酸或铵盐淋洗即可分离。

J. R. Wiley 等^[15]曾用无机离子交换剂 Duelite ARC-359 首先吸附 Cs¹³⁷,其洗脱液用斜发沸石吸附,然后将沸石固化为玻璃状物以妥善地贮存 Cs¹³⁷。G. Grader^[16]考查了天然斜发沸石的 Cs, Pb, Tl 型改良斜发沸石对 Co 的吸附性能,它具有高的吸附容量,并对 Cs^{134,137}, Tl²⁰⁴ 及 Co⁶⁰ 的溶液可同时除去放射性。

近几年来对天然斜发沸石的研究利用除一二价阳离子外也涉及其它阳离子,保加利

亚作者^[17]曾报导了该国 Rhodope 山脉的斜发沸石对一、二、三价阳离子均有交换性能(除 Al 外)。日本人^[18]也曾利用斜发沸石从废水中有效地除去重金属离子,其效果取决于废水的 pH 值,当 pH > 4 时效果良好,并发现当用 NaOH 处理沸石后可使交换容量增大八倍,洗脱溶液系用 0.5N HCl,证明了该吸附机理符合朗格缪尔吸附等温式。H. Ф. Иелишев 等^[19]也对重金属在斜发沸石上的交换进行了研究,发现 Na-Pb, Na-Cd, Na-Ci 和 Na-Z 的交换均为可逆交换。

从上述可知,大部分的交换研究集中在一、二价阳离子的分离上,同时有些沸石还具有特殊的选择性,如方沸石只交换 Rb 而不交换 Cs^[20],而斜发沸石对重碱金属离子则具有较大的选择性。从而可望对难度较大的碱金属分离,特别是重碱金属的分离取得一定的成功。然而仅依靠沸石本身的固有性能对上述任务也难以得到满意的结果,故一些研究者在有机溶剂中或在水溶液中加入一定的有机溶剂使被交换离子本身行为有所改变而引起分离性能的变化,如 X 沸石对 Na, K 的选择性在各种醇类中恰与在水溶液中相反^[21],其选择性随溶剂介电常数的倒数增加而降低,其反应速度随介电常数减少而下降。A. M. Truareb 等^[22]在醇类体系中研究了 K-NH₄, Li-NH₄ 在沸石 A 上的平衡,并考查了“阳离子对”的活度系数比和溶液中电解质浓度及溶剂组成的依赖关系。

此外一些研究者^[23]也观察到了 NaCl 等在水溶液中以分子形式被沸石吸着的现象,并考查了温度和阴离子对吸着的影响情况以及推测了吸着过程的机理。但在此方面的研究还远不深入。

二、沸石结构

沸石晶体结构的研究直至本世纪三十年

代才开始,随着 x-衍射,红外光谱、核磁共振等技术的出现对沸石结构的深入认识才具备了条件,除少数几种沸石外均在 50 年代进行了重新分析。沸石的离子交换性能与其特殊的结构有着紧密的联系,从科学意义上和为工业应用提供解释,预测等的要求看,沸石结构的各细节研究仍不完备,只能说基本格架结构业已解决^[1]。

沸石结构的基本分类是由 Smith^[24]提出并进一步由 Meier^[25]完善的,即由基本单位(Si 式 Al—O 四面体)中的 Si, Al 组成不同的环(次级单元)如四元、五元直至十八元环,继通过上述四面体的氧相联合使数个环构成三维立体格架的笼状沸石多面体。各种环的有效孔径不同,但在离子交换中由于十元环以上的孔径太大,四元环以下孔径太小而无实用价值。见表 2^[26]。

表 2 各种环的直径

环状	笼状	晶沟直径 Å	笼直径 Å
八元环	α-笼	4.2 ± 0.2	11.4
六元环	β-笼	2.5 ± 0.2	6.6
四元环	γ-笼	孔径太少不允许离子扩散	

D. W. Breck^[2]在其专著中对沸石结构进行了详尽的讨论,并根据已知构造沸石的纲面拓扑进行了分类,其中包括已发现的三十六种天然沸石矿和近百种合成沸石。见表 3。

表 3 沸石按次级构造单元的分數 (SBU)

1	单四元环	S 4 R	如 方沸石
2	单六元环	S 6 R	毛沸石
3	双四元环	D 4 R	沸石-A
4	双六元环	D 6 R	菱沸石
5	复合 4-1	T ₅ O ₁₀ 单位	纳沸石
6	复合 5-1	T ₈ O ₁₆ 单位	丝光沸石
7	复合 4-4-1	T ₁₀ O ₂₆ 单位	片沸石 斜发沸石

在离子交换过程中基本晶体格架不发生改变,但一些结构参数却发生变化,Н.Ф.Иеллищев等^[27]对各种阳离子型斜发沸石用伦琴射线谱及热谱图进行了分析,认为伦琴谱线强度强烈地依赖于交换阳离子的大小和电荷,而面间距实际上并无变化,当用Cs和某些重金属,(Al,Pb)取代沸石中的Na后,所有谱线特别是最强线的强度发生了明显的降低,并进而阐明了此效应可能与斜发沸石铝硅氧构型的巨大应力有关,是由于在沸石晶体内空间导入了大而重的阳离子所致,随着大的阳离子导入其含水量逐渐减少,因而晶体内空隙体积也相应地减小。

在结构的研究方法上,G.D.Bagrattishuili^[28]应用电物理法研究了阳离子在沸石中的位置和水吸附中心性质,把电导作为吸附水氛(层)的函数予以测定。

对于斜发沸石的结构一般认为是片沸石的变体^[29],最主要的杂质是石英,但对此结论仍无足够的论证。苏联工作者前二年还在继续报导这方面的研究结果^[30],认为斜发沸石格架与片沸石相同,但其褶皱数和阳离子位置均不相同。

从目前有关结构研究与离子交换选择性的关系大致可归结为以下几点:

1.沸石晶沟直径具有一定大小,一些阳离子能通过,而另一些则不能通过。

2.当阳离子超过一定体积时,孔洞大小不适于协调与可利用的交换位置数相当的阳离子数目。

3.进入沸石的阳离子必须有利于沸石中电荷的分配平衡。

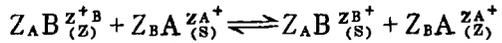
4.沸石中阳离子和水分子的位置。

为探索沸石离子交换性能的规律性,进一步深入研究沸石的结构仍具有重大的意义。

三、交换现象的物理化学过程

交换过程的处理由于术语的不统一曾引

起了某些混乱。Ф.Гельферив^[31]的表达式被普遍地采纳,在沸石应用中经Breek^[2]整理可简要表示如下:



Z_B^+ , Z_A^+ 表示各对衡阳离子B,A的价数,脚注Z和S相应地表示沸石和溶液相。

交换阳离子在溶液中和沸石上的当量函数可示为:

$$A_s = \frac{Z_A m_s^A}{Z_A m_s^A + Z_B m_s^B}, m_s^A, m_s^B \text{ 为 A, B 克分子数}$$

$$A_z = \frac{\text{交换阳离子 A 的当量数}}{\text{沸石上阳离子的总当量数}}$$

将 $A_z B_s / B_z \cdot A_s$ 定义为分离函数以 α_B^A 表示,当此值大于1时则A离子优先被交换,该值可用来比较离子被交换的先后顺序。但真正的选择性系数应考虑溶液的活度系数(γ 值),为此可定义选择性系数。

$$K'_{B^A} = \frac{A_z^{Z_B} \cdot B_s^{Z_A}}{B_z^{Z_A} \cdot A_s^{Z_B}} \cdot \frac{\gamma_B^{Z_A}}{\gamma_A^{Z_B}}$$

同时亦应考虑A,B离子在沸石上的活度系数 $f_{A(z)} \cdot f_{B(z)}$ 故热力学平衡常数

$$K_A = K'_{B^A} \cdot \frac{f_{A(z)}^{Z_B}}{f_{B(z)}^{Z_A}}$$

由此可计算出交换过程自由能的变化,即

$$\Delta G^\circ = \frac{-RT}{Z_A Z_B} \ln K_A$$

但是在浓溶液中和沸石上的活度系数测定法均未妥善解决,故在计算中往往遇到很多困难,一般以近似值表示。而在实际应用中拟用各种作图法予以近似处理。

如上述例中可用 A_z 对 A_s 作图如1

$$\alpha_B^A = \frac{\text{面积 I}}{\text{面积 II}}$$

在沸石交换中此种等温图有如下五种类型(见图II)。

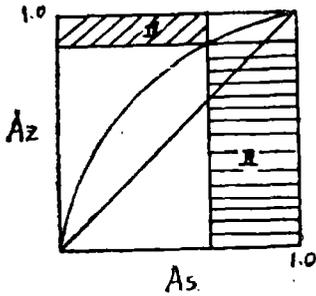


图 1

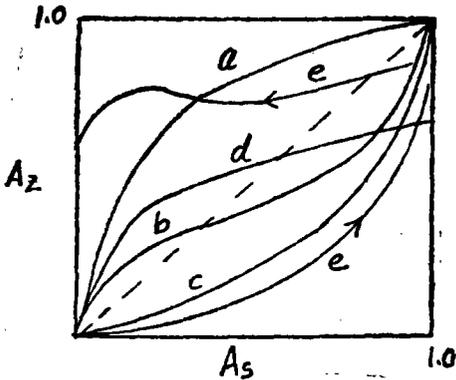


图 2 等温类型

a、全部沸石组成对交换离子都有选择性，即选择性不随交换程度改变。

b、交换阳离子的选择性随在沸石上当量函数的增加而发生可逆过程。

c、预先在沸石上的阳离子在全部沸石组成中均具选择性。即交换离子选择性小，且不随交换程度而改变。

d、交换阳离子在交换开始时选择性占优势，但不能达到完全地交换。

e、由于两种沸石相形成而产生的奇异结果。

从沸石交换热力学的研究结果应特别指出的是，由于存在着离子筛效应，在许多情况下完全的交换是不能达到的，同时在稀溶液中的平衡亦难以获得。

在晶体沸石的动力学研究中，交换受晶内离子的扩散所控制，对于假想的球体粒子得出了交换程度与时间和扩散系数间的关系式(沸石的表现扩散系数一般在 $10^{-8} \sim$

10^{-18} 厘米²/秒)。

$$Q_t/Q_\infty = \frac{Q_0}{Q_0 - Q_\infty} \cdot \frac{2S}{V} \sqrt{\frac{D^t t}{\pi}} = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D^t t}{\pi}}$$

其中 Q_t 、 Q_∞ 分别表示在时间 t 和达到平衡时的交换量。

Q_0 为衡量离子初始浓度。

S 、 V 、 r 为沸石粒子表面积、体积和半径。

D^t 为有效或表现扩散系数。

在沸石上的交换反应速度很快，一般均采用放射化学方法。动力学过程的研究在某种程度上解释了选择性系数颠倒的现象，如某些离子交换至一定程度后，其扩散速度大幅度地降低而相应地比其它离子更小，则交换也就相对地减小^[33]。另一方面从扩散的观点也可解释选择性现象，沸石晶体均有一定的晶沟和孔洞的大小，而溶液中的离子也具有一定的水合半径，因此一些离子便不可能扩散至晶体中去。

对不同沸石尚需推导出一系列的方程式以期总结出可以广泛应用的公式。目前仍在进行这方面的探索。V.A. NiKashina 等^[33]研究了 Ca-型斜发沸石从 $SrCl_2$ 水溶液中吸附 Sr 的动力学过程，并推导出了吸附速度方程式。

交换的物理化学过程研究结果指出，阳离子交换行为的决定因素大致可归纳为：

(1) 阳离子的种类，大小，及其存在状态(水合或非水合及其价数)。

(2) 温度。

(3) 阳离子在溶液中的浓度。

(4) 在溶液中与阳离子共存的阴离子种类。

(5) 所用溶剂。

(6) 所用沸石结构。

四、沸石的改性

在沸石改性工作中当前发表文献的绝大多数均是为了改变其催化或分子筛吸附性

能。但其处理方式在交换性能研究中仍可借鉴。为了交换性能而进行改性的亦有报导, D. B. Hoekins 等^[34]曾用 0.2N BaCl₂ 溶液在 85°C 下经 16 小时处理斜发沸石, 所得产物对 Ba, Ra 便具特殊的选择性, 从而可有效地用于放射性废水的处理。

沸石中 Si/Al 的改变对沸石吸附性能有着一定的影响, G. V. Tsilsishuili 等^[35]研究了用不同浓度的 HCl 处理斜发沸石, 其脱铝作用随酸浓度的增加而快速增大。G. T. Kerr 等^[36]研究了加入 EDTA 酸从沸石中移除 Al 从而可提高 Si/Al 比值, 并阐明了该过程的机理, 当除 Al 至 50% 时晶体产物稳定性得到提高同时也提高了吸附容量。

K. L. Riley 等^[37]报导了用碱金属氢氧化物处理沸石后对其性质改变的情况。他们首先用 HCl 处理, 然后用 20~25% 的 NaOH 处理, 可使 Si/Al 比值降低。随着处理条件的不一致可能发生结构的变化^[38]。Yokota, Fumiaki 等^[39]将斜发沸石用 NaOH 于 90°C 下加热处理, 使这些沸石对 Pb、Ca、Cr、Cd 等离子的交换容量类似于常用的合适的无机离子交换剂, 在废水处理中取得了良好的效果。

此方面的研究工作尚处于开始阶段, 但它对于沸石矿的应用有着重大的意义, 在今后的研究工作中应值得注意。

五、今后研究工作中值得注意的几个方面

1. 各种沸石矿离子交换性能的深入研究, 并结合此一性能对其结构, 比表面积, 孔径进行测定以期总结出结构—组成—交换性能的关系以及交换性能的基本规律。为沸石在分离工作中的应用提供基本依据。

2. 沸石的改性: 某种沸石对一些离子具有一定的选择性, 但与其它离子达到完全的分离往往是不可能的。因而针对具体应用的

对象对沸石本身进行一定的改良以增大交换容量和提高选择性是非常必要的。如同一沸石的不同阳离子型在基本结构上并没有改变, 但含水量、孔径大小均随阳离子不同而有所变化, 从而可能导致交换性能的差异。

Si/Al 比值的改变导致吸附容量的改变, 但在选择性方面的改变却未见详细报导。此项工作亦值得进一步探讨。

在控制条件下的热处理, 可使其结构不发生变化, 但其晶沟, 孔洞大小, 含水量均发生一定的改变, 此过程可能为可逆过程, 故在如何利用这一效应方面有待进一步研究。

3. 探索浓溶液、稀溶液中离子交换行为规律性以进一步明了除结构本身与交换性能的紧密关系外, 还必需研究溶液对象本身的物理化学特征与交换性质的必然联系。

4. 半非水介质中交换性能的系统研究: 碱金属特别是重碱金属本身性质特别相似, 欲用沸石性能特征进行完全的分离尚有困难, 故必须在某种介质中使其本身性质呈现出较大的差异, 如在醇类存在下, 碱金属离子的水合半径改变程度不一致, 诸如此类特点在分离研究中均值得注意。

5. 新沸石的合成及其性质的研究, 如已合成了的含磷沸石^[1], 其中磷处在格架上, 从而产生一些特殊的性能。此方面工作重点应放在基于天然沸石为原料的合成沸石上。

综上所述, 沸石无机离子交换研究工作虽历史悠久, 近十数年来也作了不少工作, 但对其规律性的揭示程度却远不如有机离子交换剂和其它无机离子交换剂。这与沸石本身的特殊微孔性质、晶体结构有关, 但也不能说在研究方向上过分热衷于考虑离子交换选择性序列而未能对一些体系进行完全的分离研究无关。总之此方面工作还很不深入, 但是工业和科学的飞速发展也必然促使沸石交换工作以较快的步伐向前推进。

参 考 文 献

- [1] D. W. Breck
"Molecular sieve zeolites—1"1970,
1—19. (R. F. Gould 编)
- [2] D. W. Breck
"Zeolite Molecular Sieves" 1974
- [3] H. S. Sherry
J. phys. Chem. 70, 4, 1158(1966)
- [4] H. S. Sherry
J. inorg. nucl. Chem. 30, 12, 3333
(1968)
- [5] R. M. Barrer et al.
J. inorg. nucl. Chem. 31, 8, 2599
(1969)
- [6] H. S. Sherry
J. phys. Chem. 71, 5, 1457(1967)
- [7] D. W. Breck et al.
J. Amer. Chem. Soc. 78, 5963(1956)
- [8] H. S. Sherry
Ion exch. process ind. pap.conf.
1969. p.329.
- [9] R. M. Barrer et al.
J. Chem. Soc. A 18, 2909(1971)
- [10] R. M. Barrer et al.
J. Chem. Soc. A 18, 2904(1971)
- [11] S. E. Joergensen et al.
Water Res. 1976, 10(3) 213.
S.C)
- [12] J. R. McLaren et al. J. Environ.
Ing. Div. Amer. soc. Civ. Eng.
1973 99(4) 429—46.
- [13] Н. Ф. Иелишев,
Докл. Акад. Наук СССР,
1973, Сер. Химия 210(5)1110—2
- [14] Н. Ф. Иелишев,
Изв. Акаде. Наук СССР.
Неор. Иатер 11(8) 1531(1975)
- [15] J. R. Wiley
(Savannach Riever Lab. E. I.
Dapont de Nemovrs & Co; Aiken, S.
C. Report 1975. DP—1388, 19 PP.
- [16] G. Gradev et al.
J. Radial Chem. 1975, 26(2)261—9
- [17] N. Dimen et al
Neft khim 1971, 10, 175—82
- [18] Yoshidd, Hidco et al.
Mizu Shouri Gizutsu 1976, 17(3)217
- [19] Н. Ф. Иелишев
Докл. Акад. Наук СССР, 1974,
Физ. Химия 217(5) 1140
- [20] R. M. Barrer
J. Chem. Soc. 2342(1950)
- [21] P. C. Huang et al.
J. Phys. Chem. 68, 2575(1964)
- [22] А. М. Толичев.
Ж. Фид. Химии 1977 51(9) 2343.
- [23] R. M. Barrer et al.
Trans. Farady Soc. 60, 1, 171(1964)
- [24] J. V. Smith
Mineral Soc. Amer.
Spec. pap. No 1. 1963
- [25] W. M. Meier
Molecular Sieve Zeolite.
Advan. Chem. Ser. 101.
American Chemical Society, Washi-
ngton D. C., 1971
- [26] C. B. Amphlett
"Inorganic ion exchangers"1964
- [27] Н. Ф. Иелишев
Изв. Акад. Наук СССР,
Неор. Матер. 1964, 11. 4, 704(1975)
- [28] G. D. Bagratishbili
Zh. Fiz. Khim. 1974, 48(4)1038—9
- [29] S. I. Shumenko, Litol. Polz. Iskor,
1972(5) 2633.
- [30] A. Alberti
Tschermaks mineral petrogen mitt
(下转第 108 页)

姫路工业大学研究报告(17A)29(1964)

[65] 安积敬嗣、堂野礼三、日本化学杂志, 86(2), 172(1965)

[66] 堂野礼三、安积敬嗣, 日本海水学会志, 20(6)303(1967)

[67] 武本长昭、日本海水学会志, 23(6), 271(1970)

[68] 山井一郎、田中竜夫、山边武郎、日本化学杂志, 83, 1161(1962)

[69] 山井一郎、工业化学杂志, 65, 832(1962)

[70] 山井一郎、工业化学杂志, 65, 1231(1962)

[71] 田中竜夫、昭药大志, 4, 52(1966)

[72] Н. М. Стирнова, Ионный обмен. иониты 190—194(1970)

[73] 中国科学院青海盐湖研究所, 电渗析技术资料选编, 242—254(1976), 中国建筑工业出版社。

[74] 山本秀夫, 日本海水学会志, 18(3), 125(1964)

[75] 堂野礼三、安积敬嗣、高嶋四郎、日本海水学会志 21(2), 54(1967)

[76] Eric. Selegny, Bull. Soc. Chem. Fr., 5 2245(1968)

[77] Eric. Selegny, Bull. Soc. Chem. Fr., 9 3609(1968)

[78] Eric. Selegny, Bull. Soc. Chem. Fr., 9 3615(1968)

[79] Eric. Selegny, Bull. Soc. Chem. Fr., 9 3620(1968)

[80] 公开特许公报51—95987

[81] В. А. ЗаРинский, П. Х. Хаева, Ж. Анал. Хими., XXIX (2),

[82] 中山道夫, 化学と工业 24(11) 1083, (1971)

[83] 江原亮, 化学工业, 24(2)83(1973)

[84] 江原亮, 化学技术志, Mol, 11(1), 32(1973)

[85] 石坂诚一, 化学经济, 21(2), 26

(1974)

[86] 石坂诚一, 电气化学, 35(8)534, (1967)

[87] 石坂诚一, ソダと盐素, 20, (3) 1, (1969)

[88] 石坂诚一, 海洋开发, 1卷, 330—338(1969)

[89] 后藤藤太郎, 日本海水学会志, 23(5), 228(1970); 25(5), 345(1972)

[90] 中山道夫, 日本海水学会志, 25(5), 349(1972)

[91] Proc. Int. Symp. Fresh Water Sea, 4th. 2, 517(1973)

[92] 山田清, 日本海水学会志, 29(1), 3(1975)

(上接第93页)

1975, 22(1)25—37

[31] Ф Гельферие

“Иониты” 1962 (Москва)

[32] A. V. Rao et al.

Trans. Farady Soc. 62, 2505(1966)

[33] X. A. Nikashina

Radiakhimiya 1974, 16(6)753—6

[34] Haekins, Daniel Bet al.

Mater Res. Bull. 1972, 7(6)543.

[35] G. N. Tsilseshvili

Ugv. Akaol. Nauk. Gruz. SS R. Ser. Khim. 1975(3)243—8

[36] G. T. Rerr

J. Phys. Chem. 1968, 72, 2594.

[37] K. L. Riley et al.

U. S. 3,907,711(1955)

[38] Miyata, yasvo et al.

Kogyo kagaku Zasshi 1970, 33(9) 1940

[39] Yokota, Funiaki et al.

Aichi—Ken Kogyo shidoshu Hokoku 1974, 10, 66—77.