

# 离子交换膜的改性处理及特性研究

五室 陈大福 仇琦

## 一、前言

离子交换膜电渗析技术,在工业上已获得了较为广泛的应用。这项技术的核心问题,是要制取性能优良的离子交换膜。国内外许多科技工作者已做了大量的研究工作,制备出对一、二价同性离子具有一定分离效果的膜,在日本投入了工业生产,导致了日本海水浓缩制盐工业的一场革命。但是,研制成功的一价离子优先透过性膜(或者说是二价离子难透过性膜),从分离特定离子的要求衡量,无论从特效选择性方面,还是从技术经济方面考虑,都还不能满足需要。制备任意离子选择透过性膜,从复杂的水盐溶液中分离特定的离子,是人们长期的理想。特殊选择性膜的研制,不仅有着重大的理论意义,而且有着广阔的应用前景。

近年来,膜现象及生物膜的研究又重新受到了重视,生物膜的各种功能和原理,是设计人造膜的原型和模拟的对象。就目前技术水平来讲,在工业上应用的潜力是非常大的,据预测,象海洋生物那样有选择性地吸收海水中稀有元素的人造膜,将在八十年代中期投入应用,具有生物功能的人造膜将在九十年代投入实际应用。

使离子交换膜具有一、二价离子分离的特性,可以从制膜的过程中解决。据文献介绍,早期工作主要从两方面进行研究,一是导入对二价离子具有亲合性的交换基,试图抑制二价离子的透过。二是使膜的结构致密

化,借助于“筛分效果”阻止二价离子透过。<sup>[1]</sup>水谷幸雄等<sup>[2]</sup>对此时期工作按制法分类为:(1)高交联度树脂构造的膜(如:《电气化学》Vol.27,482,1969;(2),在阳离子交换膜上形成缩合系高交联度树脂薄膜(如:《电气化学》,Vol.29,544,1961,特公昭36—3164;36—4210;38—6647);(3)含有阴阳两种交换基的离子交换膜(如:特公昭35—9438);(4)复合离子交换膜(如:日本应用化学日报,Vol.6,511,1956);(5)具有特殊交换基的离子交换膜(如:特公昭40—431)。但是,这些方法制备的离子交换膜,由于制造困难,电阻增高,迁移率低,选择透过性差,极限电流密度低,选择性耐久性差,因此没有投入生产。日本于1964年开始,用表面活性剂处理阴、阳离子交换膜进行改性研究,<sup>[3]</sup>经过多年的努力,成功地解决了二价离子难透过性膜的问题。在普通膜(商品膜)的基础上,经过化学处理,使其改变原有的特性,而具有有用性异种离子分离的作用,是最为简便和有效的方法,我们初步的实践,也证明了这一方法的优越性。国内这方面的工作已有良好的开端,今后应当大力开展改性离子交换膜的制备、特性及应用研究。

## 二、离子交换膜的选择透过性机理及选择透过性系数

对于离子在离子交换膜上的选择透过性机理,人们曾进行过广泛的探讨,但是由于

离子、溶剂和膜之间的相互作用关系复杂，在外电场的作用下，盐类离子及溶剂发生混乱的运动，因此至今未能做出令人满意的数学处理。睦地昭二<sup>[4]</sup>根据电渗析法浓缩海水制盐过程的大量资料，进行了离子交换膜的同性离子选择透过性的物质迁移模型的数值计算，可供参考。对于离子在膜上的选择透过性机理，做出为人们所能接受的定性解释并不困难。

通常认为，离子通过离子交换膜，是由膜内微孔的“筛分效应”、离子交换基所带“电荷”密度及膜表面与离子间的静电作用力来实现的。以普通的阳离子交换膜为例，因膜表面及微孔内的磺酸基带负电荷，对阴离子具有排斥作用，故能选择性地通过阳离子。对于同性异种离子在离子交换膜上透过速度所具有的差异，已被大量试验结果所证实。例如把可解离成带正电性基团的有机电解质处理在阳离子交换膜的表面上，如图1所示，



图1 固定在膜上的试剂  
⊗ 试剂分子解离的离子基

在膜的表面上形成了带有正电性的薄层，由于薄层对二价阳离子的排斥力，远大于对一价阳离子的排斥力，因此，在外电场的作用下，一价阳离子能优先透过。经研究确定，<sup>[5]</sup>在膜表面上发生单分子层的吸附或离子交换，其中以吸附为主。无论是吸附或离子交换，处理剂层与膜的表面均有一定的化学结合力，所以经过处理的膜，对同性离子间的

选择透过性将会半永久性地保持着。

为了标志同性异种离子在离子交换膜上选择透过性的差异，有多种表示方法，从应用方便考虑，可把同性离子间的选择透过性系数定义为：

$$T_A^B = \frac{L_B}{L_A} \cdot \frac{C_A^\circ}{C_B^\circ} \dots \dots \dots (1)$$

式中，L为A或B离子的透过量；C<sup>°</sup>为原料液中A或B离子的浓度。

在理论及基础研究方面，简单体系中可定义为：

$$T_A^B = \frac{\bar{t}_B}{\bar{t}_A} \cdot \frac{C_A^\circ}{C_B^\circ} \dots \dots \dots (2)$$

式中， $\bar{t}$ 为A或B离子在膜内的迁移数；C<sup>°</sup>为原料液中A或B离子的浓度。

在海水制盐的实际应用中，还采用二价离子透过性系数 $\epsilon$ 来表示：<sup>[6-8]</sup>

$$\epsilon = \frac{C_{Na} + C_K}{C_{Na} + C_K + C_{Ca} + C_{Mg}}$$

在浓缩海水的情况下，

$$C_{Na} + C_K + C_{Ca} + C_{Mg} \approx C_{Cl} + C_{SO_4}$$

$$\because C_{Cl} \gg C_{SO_4} \therefore C_{Na} + C_K + C_{Ca} + C_{Mg} = C_{Cl}$$

$$\text{则：} \epsilon = \frac{C_{Cl} - (C_{Ca} + C_{Mg})}{C_{Cl}} \dots \dots \dots (4)$$

式中，C<sub>Na</sub>、C<sub>K</sub>、C<sub>Ca</sub>、C<sub>Mg</sub>为浓缩液中Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>当量浓度；C<sub>Cl</sub>、C<sub>SO<sub>4</sub></sub>为浓缩液中Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的当量浓度。

### 三、阳离子交换膜的改性处理及特性研究

#### (一)处理方法

一、二价阳离子选择透过性离子交换膜的研制，主要是为了电渗析法浓缩海水制盐的需要，制备二价离子(Cu<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>)难透过性膜，这种膜不仅提高了纯盐率和电流效率，而且有效地防止了石膏在离子交换膜上的绪垢，保障了电渗析器长期稳定运转。事实

上, 研制这类选择性离子交换膜, 有着更普遍的意义。早期研究的方法很多, 但却没有奏效, 还是通过对阳离子交换膜进行表面改性处理, 获得了成功, 故对文献中所报导的这类工作, 归纳如下:

1. 早期的工作, 是对阳离子交换膜做表

面处理, 使其吸附或交换上一层表面活性物质。<sup>[9-11]</sup> 例如氯代辛基吡啶, 氯代十二烷基吡啶及氯代十六烷基吡啶等阳离子表面活性剂。经氯代十六烷基吡啶处理的 Neosepta CL-25 T 阳离子交换膜的迁移特性见表 1。

表 1 有(或无)氯代十六烷基吡啶的 Neosepta CL-25 T 的迁移特性<sup>a</sup>

离子对	盐浓度	电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	电渗析时间 (分)	无 HPC		有 HPC	
	(N)			T <sub>A</sub> <sup>B</sup>	c.e (%)	T <sub>A</sub> <sup>B</sup>	c.e (%)
Mg/Na	0.0832	1	60	4.12	—	0.69	—
Mg/Na	0.416	10	60	1.68	99.5	0.78	99.4
Ca/Na	0.0832	1	60	6.06	—	1.25	—
Ca/Na	0.416	10	60	2.52	98.6	1.26	99.5
Sr/Na	0.0832	1	60	6.70	—	0.93	—
Sr/Na	0.416	10	60	2.68	95.9	0.84	95.2
Ba/Na	0.0832	1	60	8.14	—	0.69	—
Ba/Na	0.416	10	60	3.55	95.3	0.52	95.7
Co/Na <sup>b</sup>	0.416	5	120	1.69	100	1.04	100
Al/Na <sup>b</sup>	0.416	5	120	2.72	94.6	0.07	94.0

a. 在 Neosepta CL-25 T 的脱盐侧与含  $1.8 \times 10^{-3}$  mol/l 氯代十六烷基吡啶 (HPC) 的混合盐溶液 (0.208N MCl<sub>n</sub> 和 0.208N NaCl 或 0.0416N MCl<sub>n</sub> 和 0.416N NaCl 按 1:1 的比例) 接触 240 分钟后进行电渗析。

b. 在于 10mA/cm<sup>2</sup> 的条件下进行电渗析时, 金属氢氧化物会沉积在膜的表面上。

c.e (%) 为电流效率。下同。

表 1 的数据表明, 未经氯代十六烷基吡啶处理的 Neosepta CL-25 T 膜, 水合离子半径较大的阳离子和多价阳离子优先透过。一般说来, 有氯代十六烷基吡啶存在的情况下, 水合离子半径越大, 离子的价数越高, 则越难透过。

由选择透过性的机理分析可知, 阴离子表面活性剂或非离子性的表面活性剂, 对阻止二价阳离子的透过是无效的, 事实也是如此。在较晚的文献中<sup>[6]</sup> 指出, 这类较低分子量的表面活性剂, 在电渗析的过程中会进入离子交换膜的微孔内, 致使膜电阻增高, 电流效率降低对一价阳离子的选择透过性会逐渐丧失。

2. 以聚胺类化合物作处理剂

用分子量较大的聚胺类化合物代替上述的表面活性剂, 可以有效地克服上述缺点。

在该方法中, 以用聚乙烯亚胺作处理剂的报导为最多,<sup>[12-16]</sup> 并已投入了工业性生产。处理方法十分简便, 可用涂敷法 (以指定浓度的聚乙烯亚胺溶液涂敷在阳离子交换膜的表面上); 浸渍法 (将阳离子交换膜浸泡在指定浓度的聚乙烯亚胺溶液中); 电泳法 (在电渗析装置内加入聚乙烯亚胺溶液, 聚乙烯亚胺中带正电荷的集团, 向阳离子交换膜表面上泳动); 添加法 (在电渗析过程中, 于原料液内加入指定浓度的聚乙烯亚胺)。无论哪种方法, 只要使被处理的阳离子交换膜表面上, 吸附和交换上 0.1 毫克/分米<sup>2</sup> 的聚乙烯亚胺, 便有显著效果。

除聚乙烯亚胺外,其他许多胺基或吡啶基聚合物也具有类似的效果。<sup>[20,21]</sup>水谷幸雄等<sup>[2]</sup>曾列举出这类化合物有八、九十种之多。还有将经聚胺处理过的膜以 $\gamma$ -射线照射<sup>[22]</sup>或进行电子扫描,<sup>[23]</sup>使膜表面与处理剂层相互交联。例如,将磺酸型阳离子交换膜于20ppm聚(2-乙基-5-乙烯吡啶)的甲醇溶液中浸渍4小时,再经 $\gamma$ -射线照射,与未经过该法处理过的膜相比较,用于电渗析法浓缩海水制盐时,纯盐率从71%提高到95%。

此外,将阳离子交换膜在带有阳离子交换基的不溶性交联聚合物细粉的悬浮液中进行处理,亦可大幅度地提高对一价阳离子的选择透过性<sup>[24]</sup>。例如,将磺化苯乙烯-二乙烯苯阳膜,置于一吡啶基聚合物细粉( $< 3\mu$ )的悬浮液中,于95°C回流处理20小时,所得的膜用于电渗析法浓缩海水制盐,在电流密度为40安/分米<sup>2</sup>,脱盐室海水流速为3厘米/秒,浓缩室侧海水流速为0.5厘米/秒的条件下,选择透过性系数 $T_{Na}^{Ca}$ 为0.063,再

生后,该 $T_{Na}^{Ca}$ 值为0.065。

3.用非离子表面活性剂或非离子性聚合物处理阳离子交换膜。<sup>[5,25]</sup>

试验结果表明,经非离子表面活性剂或非离子性聚合物处理的阳离子交换膜,与前述结果相反,对二价阳离子的选择透过性则有所提高。对产生这一结果的机理还有待深入研究,但是,制得二价阳离子易透过性膜,也有着重要的实用意义。在电渗析法制取生活用水及工业用软化水方面是适宜的。

例如,用1%的聚乙烯乙二醇月桂酸酯水溶液,将阳离子交换膜浸泡24小时,该膜在1:1的0.208N CaCl<sub>2</sub>和0.208N NaCl的混合液中,Ca<sup>2+</sup>对Na<sup>+</sup>的透过量比为3.2,电流效率为98%,膜电阻为5.0欧姆·厘米<sup>2</sup>。未经处理的膜,Ca<sup>2+</sup>对Na<sup>+</sup>的透过量比为2.1,电流效率为98%,膜电阻4.0欧姆·厘米<sup>2</sup>。

以聚-N-乙烯吡咯酮和聚乙烯醇对Neosepta CL-25T膜进行表面处理,所得结果列于表2。

表2 聚-N-乙烯吡咯酮和聚乙烯醇对Neosepta CL-25T迁移特性的影响

聚合物的种类	浓度 (ppm)	$T_{Na}^{Ca}$	c.e (%)
无		2.52	98.6
聚乙烯吡咯酮*	100	3.32	
	500	3.34	
	5000	3.87	
聚乙烯醇	100	2.84	
	1000	2.87	
	2500	3.36	
	5000	3.52	

\*在膜的脱盐侧与含聚合物的混合盐溶液接触240分钟后,在聚合物存在条件下进行电渗析。

#### 4.其他方法

将阳离子交换膜的表面脱磺化,<sup>[26]</sup>在磺化之前引入胺基,<sup>[27-29]</sup>或与含阳离子交换基的其他聚合物相交联<sup>[30,31]</sup>借以降低,

阳离子交换膜表面负电荷的密度,试验结果表明,亦能有效地提高一价阳离子的选择透过性。

例如,将一氟塑料磺酸基的阳离子交换

膜, 用1:1  $\text{POCl}_3$ , 于120°C下处理24小时, 再用  $\text{CCl}_4$ , 于60°C下洗涤8小时, 干燥后, 用甲醇—氢氧化钠溶液, 于80°C下处理5小时, 所得的膜, 其表层(深度20 $\mu$ )树脂重/ $\text{SO}_3\text{Na}$ 克当量比值较内层高17%, 该膜用作  $\text{NaCl}$  电解隔膜(阳极室为3N  $\text{NaCl}$ , 阴极室为5N  $\text{NaOH}$ 电流密度40安/分米<sup>2</sup>),  $\text{Na}^+$ 的迁移数为0.88, 而未经此法处理的膜为0.62。

又如, 在阳离子交换膜表面上, 涂上非离子聚合物薄层, 再于薄层上面涂上一个带有阳性电荷的离子交换剂薄层, 所得的膜, 使用一个月前后,  $T_{\text{Na}^+}$ 值均为0.12, 电阻为3.2欧姆·厘米<sup>2</sup>, 迁移数为0.99。

在用聚乙烯亚胺处理阳离子交换膜时, 若加入一定浓度的碱金属盐、<sup>[22]</sup>或过渡金属盐,<sup>[38]</sup>所得到的膜电阻比不加盐类处理的膜电阻低。

## (二)处理条件的影响

处理条件对阳离子交换膜的改性影响很大, 主要是处理剂种类, 处理剂浓度, 脱盐侧料液浓度、电流密度、温度及pH等因素。

### 1.处理剂浓度的影响

在不同的文献中, 所用的处理剂不同, 处理方法不同, 所用的处理剂浓度和处理时间也各异。以浸渍法为例, 所用聚乙烯亚胺的浓度和处理时间有: 3ppm, 2~6小时<sup>[12]</sup>; 2000ppm, 6小时<sup>[17]</sup>; 5%, 5小时<sup>[2]</sup>; 6%, 16小时<sup>[19]</sup>。再以料液中添加法为例, 不同文献, 于脱盐液中添加的聚乙烯亚胺量也不同。在文献中给出了一般的规律<sup>[6]</sup>, 处理剂的浓度及处理时间增加后, 处理效果随之增大, 料液中处理剂浓度大于0.1毫克/升的情况下, 就出现了饱和的倾向。不管用什么方法处理膜, 在每平方分米的膜面上至少应吸附或交换上0.1毫克的处理剂。<sup>[12]</sup>若是处理剂浓度高, 时间长, 造成过渡的处理是不利的。

### 2.脱盐侧溶液浓度的影响

文献中<sup>[6]</sup>指出, 脱盐侧溶液盐的浓度越

低, 吸附或离子交换在膜上的处理剂量越多, 处理效果越好, 这一点已为实际测定在膜上处理剂的结果所证实。若有一定量的盐类存在, 可降低膜电阻<sup>[82]</sup>; 因此, 脱盐侧溶液浓度也需要控制适当。

### 3.电流密度的影响

在电渗析过程中, 于脱盐室原料液中添加指定浓度的处理剂, 不同电流密度对难透过性系数( $\epsilon$ )的影响, 如图2所示。<sup>[6]</sup>

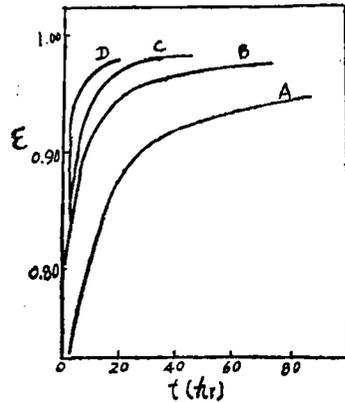


图2  $\epsilon$  随时间的变化  
料液处理剂含量  $C_2^0 = 0.1$ 毫克/升;  
料液  $\text{Cl}^-$  的浓度  $C_1^0 = 0.43\text{N}$ ;  
脱盐侧料液流速  $V = 5$ 厘米/秒,  
温度  $T = 25^\circ\text{C}$ ;  
A:  $i = 2\text{A}/\text{分米}^2$ ;  
B:  $i = 3\text{A}/\text{分米}^2$ ;  
C:  $i = 4\text{A}/\text{分米}^2$ ;  
D:  $i = 6\text{A}/\text{分米}^2$

由图2所知, 随着电流密度的增大, 处理效果增加。电流密度增大, 向膜表面泳动的处理剂量增加, 在扩散层和膜面上处理剂的浓度增加, 因而引起了 $\epsilon$ 的增加。

### 4.其他条件的影响

实验证明, 脱盐液流速, 溶液温度(25~35°C)和pH值, 对处理效果影响不大<sup>[6]</sup>。在实验中曾发现, 随着pH增加,  $\epsilon$ 有所降低, 但作者们认为, 这并不是由于溶液的pH增大, 使固定在膜面上的处理剂量减少的缘故, 而是由于pH的增大, 弱碱性聚电解质解离度降低, 相当于有效的处理剂浓度

降低。

除上述条件的影晌外，膜的种类对处理效果的影响，不同的作者有不同的观点。Sata 认为<sup>[5]</sup>，在任何情况下，膜表面的性质，即膜表面的电荷密度，膜体对聚合电解质的亲合势及膜的孔隙率，对聚合电解质的有效性方面，必定是起主导作用的。聚

乙烯亚胺对降低  $T_{Na}^{Ca}$  的作用，由于膜种类不同而异，其结果如表 3 所示。田中良修认为，二价离子难透过性机理是由在膜表面上所形成的处理剂层与盐类离子之间相互作用造成的。这样作用与膜种类无关，因此，只要处理条件相同，就可以得到同样的处理效果。

表 3 经聚乙烯亚胺处理的各种阳离子交换膜迁移特性的变化

膜的样类	$T_{Na}^{Ca}$			电流效率 (%)			$\Delta m \times 10^2$ (mg/cm <sup>2</sup> )**	
	0*	10 ppm*	25 ppm*	0*	10 ppm*	25 ppm*	10 ppm*	25 ppm*
Neosepta CL-25T	2.52	0.34	0.28	98.6	98.6	98.3	1.13	3.25
Neosepta CL-45T	2.45	1.01	0.72	98.5	98.5	98.4	0.88	2.00
Neosepta C66-5T	2.26	1.23	1.00	98.4	98.4	98.3	0.65	1.62
AMF ion C-310	2.45	0.77	0.54	94.4	95.9	96.0	2.00	4.50
AMF ion C-313	2.39	0.67	0.64	94.9	95.2	96.0	1.13	2.75
Ionic MC-3470	2.06	1.42	1.26	91.4	91.3	89.3	3.43	6.63
Nepton CR-61 CZL 183	1.62	1.55	1.49	76.8	76.9	75.1	4.63	11.63
Permaplex C-20	2.14	1.32	1.06	93.1	96.3	93.8	3.38	5.13

\* 脱盐液中聚乙烯亚胺的浓变；

\*\* 吸附或离子交换在膜上的聚乙烯亚胺的量。

在脱盐室料液中添加微量特殊药剂，使离子交换膜提高了对一价阳离子的选择透过性，其影响因素及浓缩特性研究有较详细的报导<sup>[34,35]</sup>。

### (三)经聚乙烯亚胺处理的阳离子交换膜浓缩特性的变化

#### 1.选择透过性系数及电流效率

阳离子交换膜的处理条件为：溶液中聚乙烯亚胺浓度为0.092毫克/升，溶液中盐的浓度为0.43N，电流密度为4安/分米<sup>2</sup>，溶液流速为5厘米/秒，试验温度为25℃。试验结果见图3<sup>[7]</sup>。

从图3可以看出，随着处理时间的增加，聚乙烯亚胺在膜上吸附或离子交换的量增加，则Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>透过量减少，Na<sup>+</sup>透过量增加，K<sup>+</sup>的透过量稍有增加。阳离子的总透过量和电流效率略有增加。

#### 2.渗析液量<sup>[7]</sup>

图4结果表明，添加指定浓度的聚乙烯亚胺，随着ε的提高，渗析液量(q)增加。这是由于膜经过处理后，阳离子总透过量增加，伴随阳离子迁移的水合水和自由水的迁移量也相应增加，则使总渗析量增加。

#### 3.槽电压

离子交换膜的电阻，随着膜内对立离子的种类不同而改变，多价离子的比例越小，膜电阻越低。经处理的膜，膜内多价离子的比例降低，则膜电阻也降低，因此，槽电压相应降低，单位电耗量可大幅度降低。

#### 4.表面处理的临界性问题<sup>[5]</sup>

实验结果表明，随着溶液中聚乙烯亚胺浓度的提高和处理时间的增长，吸附或离子交换在膜上的聚乙烯亚胺量增加，在达到“饱和”量之前，这种增加是有利的，但超过一定值，则逐渐发生了不利于浓缩特性的变

化, 这种浓缩特性的转化, 称为临界性。

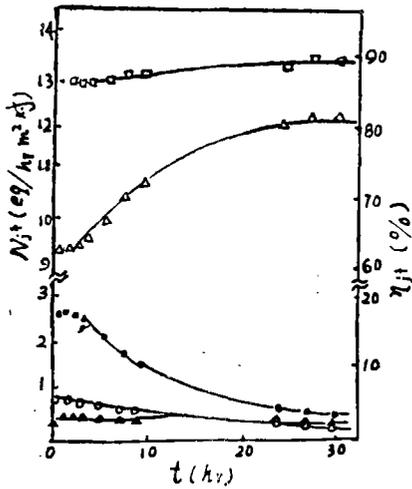


图3 透过膜的阳离子量及电流效率与时间关系

△— $N_{Na}$  及  $\eta_{Na}$ ,  $Na^+$  的透过量及浓缩电流效率;  
 ▲— $N_K$  及  $\eta_K$ ,  $K^+$  的透过量及浓缩电流效率;  
 ○— $N_{Ca}$  及  $\eta_{Ca}$ ,  $Ca^{2+}$  的透过量及浓缩电流效率;  
 ●— $N_{Mg}$  及  $\eta_{Mg}$ ,  $Mg^{2+}$  的透过量及浓缩电流效率;  
 □— $\sum N_{j^+}$  及  $\sum \eta_j$ , 阳离子的透过量及总电流效率

图中符号以下同。

过度处理, 膜电阻会显著增加, 膜的双极化作用增强, 界面层盐的浓度降低, 极化的可能性增加。由于极化使水解离, 溶液呈碱性, 弱碱性聚电解质—聚乙烯亚胺的解离度降低, 使处理剂表层非离子化程度增加, 对二价离子排斥力降低, 则使一价阳离子的

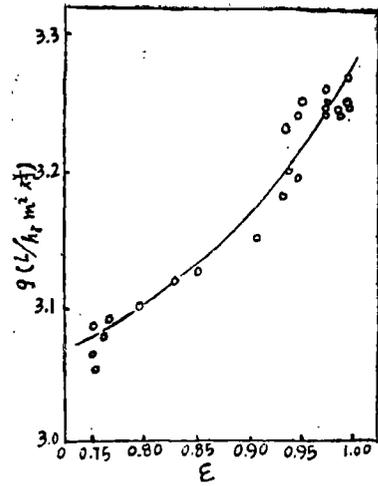


图4  $\eta$  与渗析液量关系

选择透过性降低, 因此, 过度处理, 会降低  $Na^+$  的透过量和升高槽电压, 增加了电耗。

#### 5. 选择透过性的耐久性问题

处理剂与膜面有一定的化学结合力, 因此, 经表面处理的膜, 对一价离子的选择透过性, 将半永久性地保持着。

将经聚乙烯亚胺处理过的膜, 分别在可溶解聚乙烯亚胺的水、甲醇、乙醇中于  $40^{\circ}C$  下浸泡一周, 测定其迁移特性无明显变化。表4 结果表明<sup>[12]</sup>在海水浓缩制盐过程中, 未经酸化的海水, 纯盐率逐渐降低, pH 在 6.5 以下, 通过一年的运转, 纯盐率不变, 说明膜对一价阳离子的选择性是能较长久地保持着。

表4 海水的 pH 值与纯盐率的关系

海水的 pH		8.2	6.5	6.0	4.2
纯盐率 (%)	开始	87	90	92	92
	1 月后	85	90	92	92
	6 月后	83	91	91	92
	1 年后	80	90	92	91
电流效率* (%)		88	90	90	90

\* 电流效率为平均值。

#### (四) 选择透过性研究

对于阳离子交换膜上, 同性异种离子间

的选择透过性研究, 在国外进行得很广泛, 研究的体系主要有:  $Ca^{2+}/Na^+$ 、 $Mg^{2+}/Na^+$ 、 $K^+/Na^+$ 、 $Li^+/Na^+$ 、 $Ca^{2+}/K^+$ 、 $Mg^{2+}/K^+$ 、 $Ba^{2+}/$

Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>/NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>、U/Ru、C<sub>n</sub><sup>2+</sup>/Fe<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>/Ni<sup>2+</sup>、Li<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup>、H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>/Na<sup>+</sup>/Ca<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>/Zn<sup>2+</sup>/Cd<sup>2+</sup>、Sr<sup>90</sup>/Cs<sup>90</sup>、Sr<sup>90</sup>/Y<sup>90</sup>、<sup>6</sup>Li/<sup>7</sup>Li、Tc<sup>99</sup>/Ru<sup>106</sup>、Mg<sup>2+</sup>/Ca<sup>2+</sup>/Sr<sup>2+</sup>/Ba<sup>2+</sup> 等等，可参看本刊 1973 年第一、二辑，57 页，在此不再列举了。

其中研究最多的是 Ca<sup>2+</sup>/Na<sup>+</sup>。电渗析过程的工艺条件，主要是电流密度、温度、流速及 pH 等因素对阳离子间在膜上的选择透过性影响大，这已被大量研究的结果所证实<sup>[4]</sup>。

## 四、阴离子交换膜的改性处理及特性研究

### (一) 处理方法

一、二价阴离子间选择透过性离子交换膜的研制，主要是从电渗析法浓缩海水制盐的需要开始的，目的是制得 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 难透过性膜，防止石膏结垢，确保电渗析器长期稳定的运转，同时提高了纯盐率和电流效率。由于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的离子半径相差悬殊，因此可以用简单的“筛分效应”来解决这个问题，通过无交换基的维尼纶膜的试验，充分证实了这一点<sup>[36,37]</sup>，制备 SC<sub>4</sub><sup>-</sup> 难透过性膜的方法很多<sup>[38-42]</sup>，现仅把离子交换膜改性的处理方法摘要归纳如下。

#### 1. 芳香族胺一醛和酚一醛缩合的方法

这种方法是把阴离子交换膜，先在一定浓度的芳香族胺或酚类溶液中浸泡，再与酸性甲醛液缩合而得。这样膜的一价阴离子的选择透过性好，选择性稳定，处理方法较简便，在日本已投入工业性产。<sup>[8]</sup>

例如，把含氯高分子物质的聚合型阴离子交换膜，先在次苯基二胺溶液中处理，然后再与甲醛一无机酸混合液缩合，所得到的膜具有一价阴离子易透过的特性<sup>[43]</sup>。把含有阴离子交换基的有机高分子树脂，用含有一个胺基以上的芳香族化合物处理，再与醛基、羟基化合物缩合，在膜表面上形成交联结

构丰富的树脂化合物薄层，则膜具有了阴离子间的选择透过性<sup>[44]</sup>。山根礼一等<sup>[41,45,46]</sup>在这方面进行了较多的工作。

#### 2. 用与膜有异电性的有机高、低分子电解质溶液浸渍的方法

例如，在阴离子交换膜表面上，以分子量在 100 以上的电解质物质处理，离子交换膜与该物质之间有共用电子的化学结合，膜电阻不增大，而具有阴离子间的选择透过性<sup>[47,48]</sup>。

#### 3. 脱盐原料液中添加试剂法

在电渗析过程中，于脱盐原料液中连续或间断地添加分子量在 100 以上的具有能离子化官能基的物质，使低价阴离子能优先透过阴离子交换膜<sup>[49]</sup>。也有添加环氧化物获得良好选择透过性效果的研究<sup>[50]</sup>。

#### 4. 用氧化剂处理的方法

例如，把含有强碱性离子交换基的阴离子交换膜，与氧化剂或碱接触，则膜表层的强碱性离子交换基的一部分或全部降解为弱碱性离子交换基，也可能完全丧失离子交换能力，该膜则具有了二价阴离子难透过的特性<sup>[51]</sup>。

还有把制造阴离子交换膜的膜母体，在未引进交换基团之前，用对季胺化无活性的药剂处理，使膜的一部分对季胺化无活性后，再做季胺化处理，所得的离子交换膜，也具有阴离子间的选择透过性。<sup>[52,53]</sup>

#### 5. 用阳离子交换材料在阴离子交换膜表面上涂层的方法

例如，在阴离子交换膜的表面上，涂上具有阳离子交换基的有机低分子电解质的薄层，或具有高交联结构的线状高分子电解质薄层，或者是两种电解质混合物的薄层，获得了实际上电阻不增加而具有阴离子间的选择透过性膜。<sup>[54-56]</sup>

#### 6. 用表面的活性剂处理的方法<sup>[1]</sup>

这种方法比较简单，例如，把阴离子交换膜 Neosepta AV-4T，用表面活性剂 Demol N (萘磺酸钠缩甲醛) 处理，结果如

表 5 [10]。

表 5 Demol N 对 Neosepta AV-4T 迁移特性的影响

序号	Demol N 的浓度 (mg/l)	$T_{Cl}^{SO_4}$	c.e.(%)
1	—	0.160	98.9
2	50	0.135	98.6
3	1000	0.070	99.8
4	5000	0.042	99.3
5	5000	0.025	100

表上的结果，是阴离子交换膜的脱盐侧与含有表面活性剂的混合盐溶液接触 5 分钟后，在电流密度为 10 毫安/厘米<sup>2</sup> 的条件下，电渗析 60 分钟求得的。序号 4、5，是用相同膜在相同条件下进行重复试验的结果。

这个方法，与前述的含浸芳香族胺再与醛缩合的方法比较，效果有时不佳，一价阴离子的选择透过性的稳定性较差，因此没有工业化，尽管如此，近年来仍在不断地从事这方面的研究工作。

## (二) 处理条件的影响

由于处理方法不同，则处理条件亦不同。但是，处理条件对膜的改性效果的影响是显而易见的。现仅以间苯二胺与甲醛缩合的方法为例，可以看出处理条件对膜改性效果的关系 [46]。

此方法是把阴离子交换膜 [51]，先浸泡在间苯二胺甲醇溶液中，使膜内含浸有间苯二胺。而后把此膜浸入甲醛酸性溶液中，使之与膜内的间苯二胺进行聚合。得到的膜用 1 N 盐酸反复洗净，得到稳定的选择性膜。测定膜电阻及  $SO_4^{2-}$  对  $Cl^-$  的相对迁移数 ( $P_{SO_4}$ )。

$$P_{SO_4} = \frac{C_{SO_4}}{C_{Cl}} \cdot \frac{C_{Cl}^0}{C_{SO_4}^0} \dots \dots (5)$$

式中  $C^0$ ，原料液中  $SO_4^{2-}$  及  $Cl^-$  的浓度， $C$ ，浓缩液中  $SO_4^{2-}$  及  $Cl^-$  的浓度；主要影响因素的条件试验结果为：

### 1. 间苯二胺浓度影响

含浸条件，温度 21°C；时间 42 小时。

树脂化条件：溶液组成，HCHO 24%，HCl 17%；温度 10°C；时间 16 小时；结果见图 5。

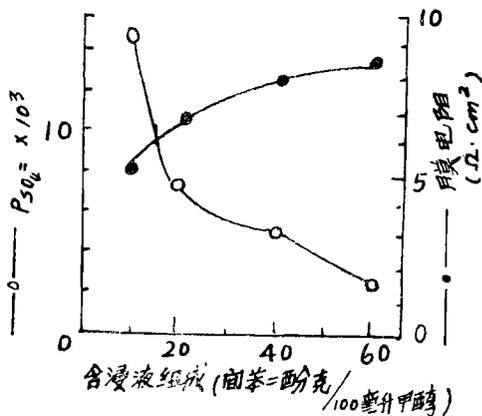


图 5 含浸液组成的影响

### 2. 含浸时间的影响

含浸条件：溶液组成，60 克间苯二胺溶于 100 毫升甲醇中；温度，30°C。

树脂化条件：同 1。结果见图 6。

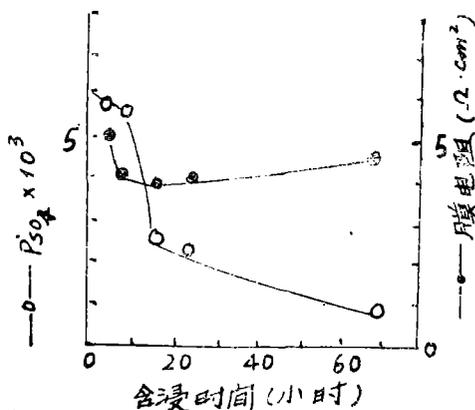


图 6 含浸时间的影响

### 3. 含浸温度的影响

含浸条件：时间，24 小时；其他同 2。

树脂化条件：同 1。结果见图 7。

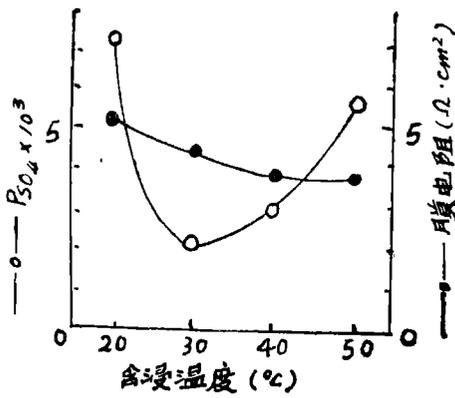


图7 含浸温度的影响

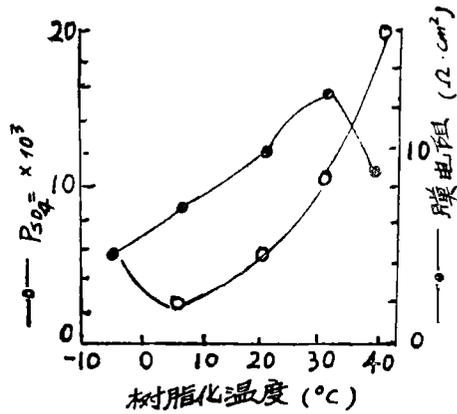


图9 树脂化温度的影响

#### 4. 甲醛浓度的影响

含浸条件：温度25°C；时间25小时；其他同2。

树脂化条件：时间16小时；温度10°C。结果见图8。

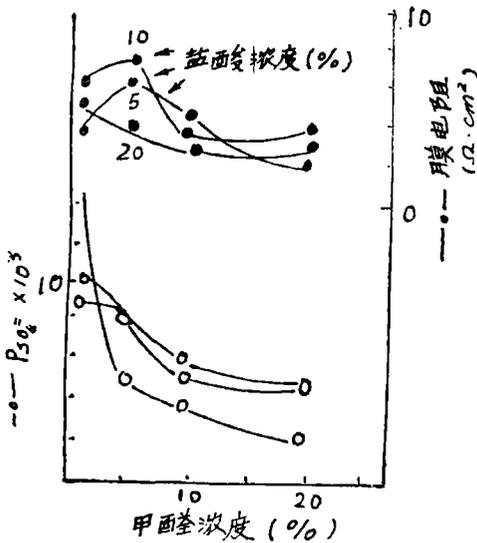


图8 树脂化液组成影响

#### 5. 树脂化温度的影响

含浸条件：时间48小时；其他同4。

树脂化条件：时间16小时；溶液组成同1，结果见图9。

#### 6. 树脂化时间的影响

含浸条件：时间30小时；其他条件同4。

树脂化条件：温度10°C；其他条件同5。结果见图10。

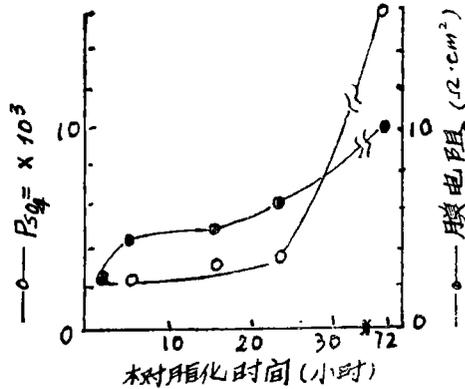


图10 树脂化的时间影响

7. 在上述条件试验的基础上，以优惠条件处理了一批膜进行浓缩海水试验。

含浸条件：溶液组成为60克间苯二胺溶于100毫升甲醇；温度20°C；时间48小时。

树脂化条件：溶液组成为 HCHO 24%，HCl 7%；温度20°C；时间16小时。

处理后所得的选择性膜，装在电渗析器上，海水流速为5厘米/秒；电流密度为10毫安/厘米<sup>2</sup>。试验结果见图11。

图11的结果表明，相对迁移数( $P_{SO_4}$ )经过一年的时间几乎没有改变，说明选择透过性具有充分的耐久性。

选择性膜是茶色透明的，间苯二胺—甲醛树脂与膜构造是均匀分布的。考虑间苯二

胺的-NH<sub>2</sub>基与原膜的聚氯乙烯的Cl<sup>-</sup>反应<sup>[68]</sup>，原膜与树脂间产生交联是可能的。

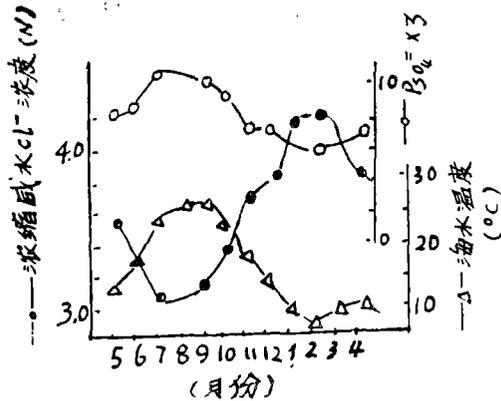


图11 长期浓缩海水试验

### (三) 选择透过性研究

对于阴离子交换膜，同性异种离子间的选择透过性研究，在国外进行得很广泛，从研究的体系看，主要有SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup><sup>[46, 59-62]</sup>；SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/OH<sup>-</sup><sup>[63]</sup>；OH<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup><sup>[64-66]</sup>；F<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup><sup>[67]</sup>；F<sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup>/Br<sup>-</sup>/I<sup>-</sup><sup>[68]</sup>；Cl<sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup><sup>[69, 70]</sup>；Fe(CN)<sub>6</sub><sup>4-</sup>/Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>/CNS<sup>-</sup><sup>[71]</sup>；CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup><sup>[72]</sup>；国内也有研究<sup>[73]</sup>。

其中，由于电渗析法浓缩海水制盐的需要，研究最多的是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>。大量的研究结果证明，电渗析过程的工艺条件，对选择透过性的影响是很大的。主要影响因素有电流密度<sup>[74]</sup>、原液浓度<sup>[75]</sup>、原液中离子间的比例，料液温度、料液的流速或搅拌情况<sup>[61]</sup> pH及其他离子共存情况等。有关选择透过性研究报告，多数都进行了数种影响因素的试验，在此不详细列举了。

## 五、特殊选择性膜的应用

长期以来，人们预想从复杂的水盐溶液中分离特定的离子已做过了较多的研究工作。但是，高效率分离的成功例子不多，真正用于生产的更少。Selegny<sup>[76-79]</sup>等，对Li<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Rb<sup>+</sup>、Cs<sup>+</sup>氯化物的分离进

行了系统研究，并指出本方法可以进行任意两种碱金属的分离，在多室电渗析器中对Li<sup>+</sup>和K<sup>+</sup>的分离已经应用。一价离子与高价离子分离更为有效，例如，经聚乙烯吡啶处理的膜，用于分离KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>溶液中的K<sup>+</sup>和Al<sup>3+</sup>，浓缩液中含钾为0.802 N，铝为0.05 N，钾比铝的相对浓缩倍数高达48倍<sup>[80]</sup>。作为膜分离应用的成功例子在分析化学方面较多<sup>[81]</sup>。真正在工业上大规模的应用，还是日本的电渗析法浓缩海水制盐。由于一、二价离子间特殊选择性膜的出现，会促使许多涉及到离子分离、浓缩工艺发生重大变革。从电渗析法浓缩海水制盐工业的发展，就可以初步了解这一工作的意义。

### 1. 海水的组成见表6。

表6 海水中主要成分的浓度

成分	当量/升	成分	当量/升
Na <sup>+</sup>	0.470	Cl <sup>-</sup>	0.548
K <sup>+</sup>	0.00996	Br <sup>-</sup>	0.00083
Ca <sup>2+</sup>	0.0051	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0.0141
Mg <sup>2+</sup>	0.0268		

2. 离子交换膜法与盐田日晒法的效果比较见表7。

3. 普通膜与特殊选择透过性膜的应用效果见表8<sup>[82]</sup>。

从表7可以看出离子交换膜法比盐田日晒法有着显著的经济效果。表8结果可以看出，采用特殊选择性离子交换膜，可使咸水浓度、纯盐率、电流效率都大幅度提高，生产盐的单位电耗降低了40%。

不仅如此，在没有制得特殊选择性离子交换膜之前，用普通离子交换膜电渗析浓缩海水，由于石膏结垢等问题的严重存在，无法长期稳定运转。从六十年代初开始大力的研制二价离子难透过性膜，大约经过六年多的时间才解决了这个问题。于1967年第二个工厂试车成功，在1972年前已完全废弃了盐田制卤法的二十六个盐场，被七个电渗析法

浓缩海水制盐的公司所代替, 实现了日本的盐业现代化<sup>[83,84]</sup>。现在膜的选择性能又有提高, 认为选择系数达到  $T_{Na}^{Mg} = 0.01$ ,

$T_{Na}^{Cl} = 0.05$ ,  $T_{Na}^{K} = 0.02$ ,  $T_{Cl}^{SO_4} = 0.05$ 时, 海水的电渗析浓缩液就可以直接用于氯碱电解工业, 这样应用的价值就更大了。

表 7 离子交换膜法与日晒盐场法比较表

	离子交换膜法	日晒盐场法
所需场地	小(约为盐场法的 1/60)	大
所需劳力	少(约为盐场法的 1/10)	多
卤水浓度 1)	高(约为盐场法的 1.2 倍)	低
卤水纯度 2)	高(约为盐场法的 1.4 倍)	低
操作	自动化(高效率连续运转)	不能自动化(效率依赖气候条件)
维修	容易	困难
生产每吨盐的费用 3)	11.00—20.00 美元	20.00—28.00 美元

注: 1) 注入结晶池的卤水是含 NaCl 16—18% 的浓缩海水。

2) 纯度是指 NaCl 在卤水中的百分数, 未考虑 Ca、Mg 和 SO<sub>4</sub>

3) 所引用的费用, 是用来生产结晶盐的费用, 原材料以及折旧费和占离子交换膜法生产成本的绝大部分。

表 8 普通膜与特殊选择透过性膜应用效果的比较

项 目	第一次试验工厂*	现 在*
有效膜面积 (A)	96—115 dm <sup>2</sup>	140—192.5 dm <sup>2</sup>
单槽膜对数 (n)	575—1000 对	1200—1800 对
电流密度 (i)	1.95—3.65 A/dm <sup>2</sup>	3.2—4.1 A/dm <sup>2</sup>
电流效率 (η <sub>Na</sub> )	约 50%	约 78%
选择透过性	$T_{Cl}^{SO_4}$	0.05—0.15
系 数	$T_{Na}^{Mg}$	0.2—0.3
	$T_{Na}^{K}$	0.4—0.6
	$T_{K}^{Na}$	1.5—1.7
纯盐率 (NaCl/总盐)	72—75%	89—90%
咸水浓度	平均 13.8°Be	平均 20.3°Be
单位电耗	约 450 KWH	约 280 KWH

\* 1961—1962 年作业结果。

\*\* 1971 年以前的作业结果。

由于一、二价离子间特殊选择性膜在海水制盐工业上应用成功, 日本已设计出许多较为完善的海水资源综合利用的流程。目前正在逐步实现。典型的流程见图12<sup>[85]</sup>。

海水经过多级闪蒸回收淡水, 得到的浓缩海水送入电渗析器进一步浓缩, 同时使大部分的 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 由于特殊选择透

性膜的作用而被分离出去。组成见表 9。

从表 9 可以看出, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 去除了 98% 以上, Ca<sup>2+</sup> 去除了 48%, Mg<sup>2+</sup> 去除了 78%。钾比钠的浓缩倍数高 1.5 倍, 为海水钾资源的利用创造了有利的条件。在综合利用流程中, 除了可获得较高纯度的食盐和溴等产品外, 还可以根据需要制取 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>[86,87]</sup>。

NaOH 和 KOH<sup>[88-90]</sup>, 也有利用 NaOH 和 KOH 混合液处理磷矿, 生产磷钾肥料的研 究<sup>[91,92]</sup>。

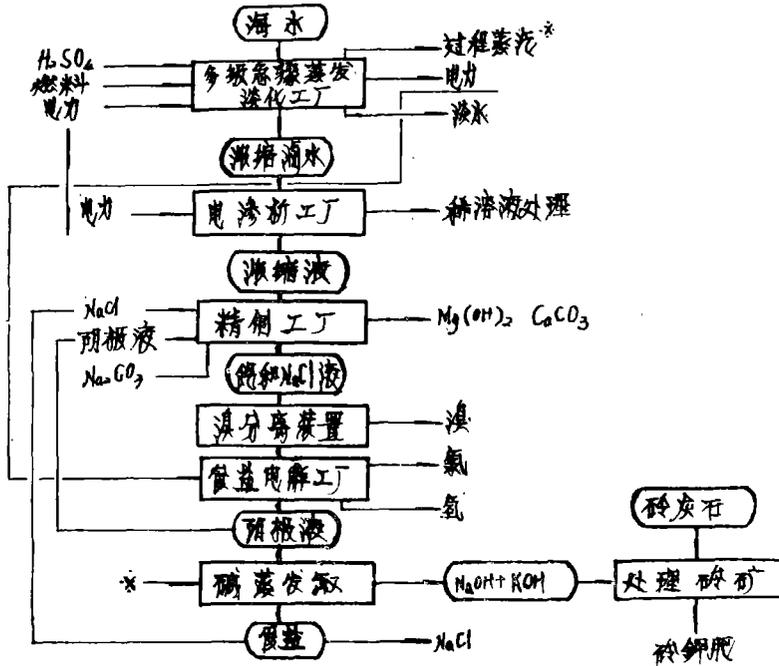


图2 海水淡化及副产物利用流程

表9 浓缩海水及浓缩卤水主要成分

离子	多级闪蒸浓缩海水 (N)	电渗析浓缩卤水 (N)
K <sup>+</sup>	0.018	0.13
Na <sup>+</sup>	0.86	4.12
Ca <sup>+</sup>	0.04	0.09
Mg <sup>+</sup>	0.21	0.20
Cl <sup>-</sup>	1.02	4.43
Br <sup>-</sup>	0.0016	0.008
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	0.11	0.005

## 六、结 论

特殊选择性离子交换膜的研制及同性异种离子在离子交换膜上的选择透过性研究的文献很多, 不可能全部整理出来。本文的重点是根据我们当前工作需要取舍的, 着重在离子交换膜改性的方法研究方面, 难免有片面性和不确切之处。

从文献分析和国外实际应用效果可见, 特殊选择性离子交换膜的研制及选择透过性

研究是发展膜技术的基础, 有着重要的意义。国内已经有了良好的开端, 今后应当更积极地加强这方面的研究工作, 进一步探讨同性异种离子在膜上的选择透过性机理, 制得高效选择性的膜, 实现从复杂的水溶液中分离、浓缩特定离子的理想, 这必将给有关的分离、浓缩、脱盐工艺带来革命性的变革, 推动膜技术迅速发展, 为实现我国的社会主义“四个现代化”做出贡献。

## 参 考 文 献

- [1] 田中良修, 电气化学および工业物理化学, 42, (1), 26, (1974)
- [2] 特公昭50—4638,
- [3] 尾上康治, 表面, 9,(9), 17, (1971)
- [4] 畦地昭二, 海水学会志, 24,(1), 24(1970); 24, (2), 54(1970)
- [5] Sata, T, Journal of Colloid and Interface Science 44(3), 393(1973)
- [6] 田中良修, 电气化学および工业

物理化学, 42(4) 192(1974)

[7] 田中良修, 同上, 42(10)512(1974)

[8] 田中良修, 同上, 42(11), (1974)

[9] Sata, T, Kolloid, Z. Z. Polym 243(2) 157(1971)

[10] Sata, T等, J. Colloid and Interface Sci., 40. (3) 317(1972)

[11] Sata, T., Electrochim Acta 18, (2), 199, (1973).

[12] 特公昭50—15468

[13] 特公昭46—42082

[14] 特公昭46—42083

[15] Kolloid Z. Z. Polym 250(10) 980(1972).

[16] U. S. 3, 647, 086(1972)

[17] Ger Offen, 2, 326, 052

[18] 公开特许公报49—91,081

[19] Brit 1,238,656,

[20] 特公昭50—03991

[21] Ger. Offen 2,546,205(1976)

[22] 公开特许公报51—63,379

[23] 公开特许公报50—66489

[24] 公开特许公报50—151768

[25] 公开特许公报51—64585

[26] 公开特许公报51—87183

[27] 公开特许公报49—90290

[28] 公开特许公报49—91086

[29] 公开特许公报49—91088

[30] 特公昭47—03081

[31] 公开特许公报51—14887

[32] 特公昭47—03801

[33] 特公昭47—03802

[34] 武本长昭, 日本海水学会志, 27 (2) 101(1973)

[35] 山本正夫, 平野武藏, 同 俊平, 日本海水学会志, 19. (3). 164, (1965)

[36] 白子忠男, 安积敬嗣, 日本海水学会志, 19(11). 288(1966)

[37] 堂野礼三, 安积敬嗣, 高嶋四郎, 日本化学会志, 91, (12), 1133(1970)

[38] 公开特许公报50—01714,

[39] 特公昭47—49429

[40] 特公昭48—34999

[41] 山根礼一、水谷幸雄、本村浩次、密尾隆志, J. Electrochem Soc, Japan, 32. (3)134(1964)

[42] 公开特许公报49—67894

[43] 特公昭41—3913

[44] 特公昭36—15258

[45] 山根礼一、水谷幸雄、木村浩次、山尾隆志, 电气化学および工业物理化学, 32, (4)277(1964)

[46] 山根礼一, 水谷幸雄, 尾上康治, 电气化学 30, 94(1962)

[47] 特公昭50—1417

[48] 特公昭46—23607

[49] 特公昭49—16191

[50] 公开特许公报49—67894

[51] 特公昭44—8985

[52] 特公昭48—39718

[53] 特公昭48—34999

[54] 特公昭45—19980

[55] 特公昭45—30693

[56] 特公昭48—34670

[57] Y. Mizutani, R. Yamane, H. Ihara, H. Motomura, Bull. Chem. Soc. of Japan 36(4) 361(1963)

[58] 近畿化学工业会, ポリ塩化ビニル, 186, (1961), 朝仓书店, 东京.

[59] 山辺武郎, 妹尾 学、田中龙夫, 工业化学杂志, 63, 1907(1960).

[60] 安积敬嗣, 堂野礼三, 日本海水学会志, 16(5), 230(1963); 16(5), 234(1963)

[61] 小板勇次郎、江村德昭、东洋曹达研究报告6, 44(1962)

[62] 山本秀夫, 日本海水学会志, 18 (4), 193(1964)

[63] 安积敬嗣、白子忠男, 工业化学杂志, 67(6), 887(1964)

[64] 白子忠男、安积敬嗣、高嶋四郎,

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. Faraday 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.