

Цей винахід відноситься до твердофазного композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, на основі гексаціанофератів і катіонного полімеру, нанесеного на поверхневий шар носія.

Більш конкретно, об'єктом цього винаходу є твердофазний композиційний матеріал, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, утворений із механічно і хімічно стабільного твердофазного носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру, на який нанесений тонкий шар нерозчинного гексаціаноферату.

Цей винахід відноситься також до способу одержання згаданого твердофазного композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, на основі гексаціанофератів.

І нарешті, цей винахід відноситься до способу фіксації щонайменше однієї мінеральної домішки, що знаходиться в розчині, на згаданому твердофазному композиційному матеріалі, що фіксує мінеральні домішки.

Багато мінеральних фіксаторів використовуються для фіксації різноманітних мінеральних домішок, таких як катіони металів, що знаходяться в різноманітних стічних рідинах і середовищах, що утворюються в різноманітних галузях промисловості, а особливо, у ядерній промисловості.

Дійсно, у ядерній промисловості для опрацювання низько- і середньорадіоактивних ефлюентів використовують технології очищення зі зниженням обсягу, що включають фіксацію на твердофазних мінералах радіоізоотопів, що знаходяться в розчинах. В даний час оброблювані обсяги величезні і у Франції досягають декількох десятків тисяч м³/рік. Рідини, що переробляються, також мають різноманітну природу, оскільки до них відносяться як охолоджуюча вода атомних електростанцій, так і різноманітні стічні рідини, що знаходяться в контакт з радіоізоотопами, такі як уся промивна вода, розчини для регенерації смол і т.п.

Серед мінеральних фіксаторів, широко використовуваних у ядерній промисловості, можна відзначити продукти типу Mapox[®] на основі оксидів марганцю, що використовують для фіксації елементів, що присутні у розчині, у різноманітних хімічних формах, причому до згаданих елементів відносяться, наприклад, Ag, Sb, Ra або Pb; гідроокис заліза, використовуваний для фіксації трансуранових елементів за допомогою співосадження, і, нарешті, нерозчинні гексаціаноферати (II або III).

У дійсності, серед мінеральних фіксаторів найбільш часто використовуються гексаціаноферати, особливо гексаціаноферати (II) Cu, Ni і Co, зокрема в атомній промисловості, оскільки вони мають високу спорідненість до цезію. Неорганічні фіксатори типу гексаціанофератів тому особливо часто використовують для відділення, регенерації і фіксації металевих іонів, а особливо, іонів радіоактивних лужних металів, таких як цезій 137 із тривалим періодом піврозпаду з різноманітних промислових і ядерних ефлюентів, наприклад, розчинів із високою активністю, що утворюються при повторній переробці радіоактивних палив і розчинів, уже згаданих вище.

В даний час нерозчинні гексаціаноферати входять до більшості засобів опрацювання рідких радіоактивних відходів за допомогою співосадження.

Мінеральні фіксатори, а особливо гексаціаноферати, хоча вони іноді і мають високу селективність, проте, їхній основний недолік полягає в низькому власному терміні служби, іншими словами, вони мають низьку механічну міцність, що робить утрудненим, може бути навіть неможливим, використання їх як набивки в колоні, через зменшення обсягу, що займає фіксатор, і закупорки, що, крім того, обмежують деяку галузь застосування.

Таким чином, ці фіксатори, коли їх одержують у порошковій формі, утворюють механічно неміцні гранули; крім того, у компактній формі їх мала питома поверхня в цілому часто призводить до низької кінетики хімічної взаємодії, що сильно обмежує їхню ефективність.

Дійсно, звичайно важко одержати компактну форму з високою швидкістю реакції.

В даний час нерозчинні гексаціаноферати в цілому, якщо навіть і використовують в інших випадках, то, очевидно, у промислових масштабах у колонах застосовують тільки у Фінляндії, як описано в публікації R. HFRJULA, J. LENTO, J. WALLAGE "Removal of cesium from nuclear waste solutions by potassium-cobalt hexacyanoferrate (II) columns", Proc. Symp. Waste Manag., Tucson, Arizona, 1987, 3, p.93, і в публікації J. LENTO, R. HARJULA, S. HAUKKA, J. WALLACE: "Solidification of ¹³⁷Cs into KCo hexacyanoferrate (II) ion exchanger" Joint. Int. Waste Manag. Conf., Kyoto, Japan, 1989.

Гексаціаноферати кобальту (II) у цілому відносяться до тих, що використовують для опрацювання розчинів тільки в обмежених обсягах через закупорку.

У багатьох публікаціях повідомляється про дослідження одержання фаз із доброю механічною міцністю з мінеральних фіксуючих сполучень, таких як гексаціаноферати.

Так, у публікаціях K. MATARI, R. IMAI and M. IZAMA, J. Nucl. Sci. Technology, 1967, 4, 190-194 "Isolation of ¹³⁷Cs with copper ferrocyanide-anion exchange resin", J. STEJSKAL, J. DOLEZAL and V. KOURIM, J. Radioanal. Chem., 1974, 21, 371-379 "Improved inorganic ion-exchangers I. Systems with organic polymers as binding materials", і в заявці на патент США US-A-4 755322, було запропоновано одержання композиційних органічних смол, що можуть приєднувати велику кількість мінеральних сполучень, таких як гексаціаноферат.

Стабільність цих композиційних матеріалів є задовільною, але значна присутність органічних сполук сильно обмежує можливості усе більш широкого використання, незважаючи на те, що активна мінеральна частина зберігає основні з цих характеристик і особливо необоротність фіксації.

Взагалі, засоби, що відносяться до поліпшення характеристик мінеральних фіксаторів, потребують осадження *in situ* на двоокисі кремнію.

Це відноситься, в основному, до випадку осадження гексаціанофератів, у публікації K. TERADA, H. HAYAKAWA, K. SAMADA and T. KIBA, Talanta, 1970, 17, 955-963 "Silica gel as a support for inorganic ionexchangers for the determination of ¹³⁷Cs in natural waters", у заявці на патент Росії SU-A-77 8780, автори Е.К. SPIR1N із співавторами, і в публікації C. KONECNY and R. CALETKA, J. Radioanal. Chem., 1973, 14, 255-266 "Adsorption properties of insoluble hexacyanoferrates (II) supported on silica gel".

Так, в останній публікації описана фіксація на силікагелі нерозчинних гексаціанофератів для поліпшення їхніх механічних властивостей і використання їх для набивки колон, що дозволяє забезпечити безупинне опрацювання ефлюентів. Ці продукти, фіксовані на силікагелі, одержують, головним чином, за допомогою

просочення при перемішуванні силікагелі водними розчинами, насиченими гексаціанофератами (II) калію, доти, поки не досягається "зволожений твердофазний" стан, потім, після сушки, приведення твердої речовини в контакт із розчином, що містить у надлишку металеві іони, ще однієї сушки і знову приведення в контакт із 0,1M розчинами металевих іонів для осадження на двоокисі кремнію необхідного гексаціаноферату.

Всі способи і продукти, описані вище, що потребують фіксації мінерального фіксатора, такого як гексаціаноферати на двоокисі кремнію, у цілому мають декілька недоліків.

Перший із них полягає в тому, що основна маса осадження гексаціаноферату відбувається усередині пар двоокису кремнію, а не на поверхні, що значно знижує ефективність отриманого композиційного мінерального фіксатора, оскільки поверхня контакту між цим композиційним мінеральним фіксатором і розчином, подана питомою поверхнею композиту, істотно менше, чим питома поверхня носія, такого як двоокис кремнію, що переважно вибирається з дрібнодисперсного двоокису кремнію з великою питомою площею поверхні.

При використанні способу так званого "співосадження" виникають труднощі при кількостях, що перевищують декілька грам, оскільки тут має місце, зокрема, явище висолювання надлишків солей.

Крім того, сполука готового продукту дуже важко піддається регулюванню, і його властивості є недостатньо відтвореними, причому частка обложеного гексаціаноферату дуже погано регулюється при співосадженні. Це відбувається тому, що адгезія мінерального фіксатора на двоокисі кремнію є чисто механічним явищем, що означає, що мінеральний фіксатор слабо пов'язаний із носієм і можуть бути легко відділені від неї або вищолочені.

Крім того, кількість мінерального фіксатора, такого як гексаціаноферат, є відносно високим і може досягати, наприклад, аж до 30% мас. щодо маси мінерального носія, такого як двоокис кремнію.

Ці надмірні кількості використовуваних гексаціанофератів призводять у результаті до значних труднощів у процесі опрацювання і збереження відходів, оскільки, з одного боку, залишки гексаціанофератів виділяють водень у процесі збереження, як згадано в публікації J. L. COX. et al., Proc. 1st HANFORD Separation Science Workshop 23-25 July 1991, PNL-SA-21775, і, з іншого боку, ці сполучення не можуть бути переведені в склоподібний стан, оскільки в процесі операцій переводу їх у склоподібний стан відбувається виділення високотоксичного ціаністого водню.

Було запропоновано також використовувати замість двоокису кремнію інші носії, в основному, у публікації R. CALETKA, H. MUNSTER and V. KRIVAN, Frezenius Z. Anal. Chim., 1987, 327, 19-20 "Preconcentration of radiocesium from water samples on zinc hexacyanoferrate bounded in agar agar gel" і в публікації V. N. ZAITSEV, I. KADENKO, V.V. STRELKO and E.V. SKOPENKO, Anal. Chim. Acta, 1992, 256, 323-329 "Immobilization of large low-charge anions for the preparation of selective caesium absorbents" і в інших публікаціях.

Так, у заявці на патент DE-A-3 829654 описане осадження суміші гексаціаноферату амонію і заліза на пластмасовому носії для фіксації цезію.

Аналогічним чином, у заявці на патент DE-A-4021046 щодо осадження суміші гексаціанофератів міді і калію на пористих кульках, отриманих із пластмаси, наприклад, отримані з високолузної аніонообмінної смоли на основі полістиролу. Отриманий композиційний іонообмінний матеріал використовували для фіксації цезію.

У заявці на патент JP-F-78026779 описана фіксація гексаціаноферату (II) у гелі для відділення іонів важких металів, що утримуються в рідині.

У заявці на патент GB-A-1115258 описана колона із сумішню гексаціанофератів (II), адсорбованих на іонообмінній смолі або пов'язаних із шаром скловолокна, для відділення цезію за допомогою осадження.

В заявці на патент DE-A-3045921 описаний матеріал для фіксації цезію, у якому нерозчинний гексаціаноферат адсорбований у порах цеоліту.

Всі носії, описані вище, мають такі ж недоліки, як двоокис кремнію, а саме, поряд з іншими, труднощі у регулюванні осадження, велика кількість мінеральних речовин і розходження властивостей від одного осадження до іншого.

Таким чином, виявляється, що існує незадоволена потреба у твердофазних матеріалах, що фіксують мінеральні забруднюючі домішки, таких як катіони, головним чином, на основі гексаціанофератів металів, що хімічно і механічно стабільні і які тому можуть використовуватися для набивки колон, забезпечуючи безупинне використання.

Твердофазний композиційний матеріал, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, повинен мати також чудові фіксуючі властивості, особливо дезактивуючі властивості, тобто подібні властивостям, а можливо навіть переважаючі властивості неприсочених гексаціанофератів на носії, що не відноситься до випадку попередніх технічних рішень, коли поліпшення механічних властивостей, одержуваних при використанні носія, часто призводить до зниження фіксуючих властивостей, особливо, при очищенні від забруднюючих домішок.

Крім того, було б бажано мати твердофазний матеріал, що фіксує забруднюючі домішки, у якому поєднуються добра механічна стабільність із високою швидкістю взаємодії, на відміну від продуктів у компактній формі, що через малу питому поверхню мають низькі швидкості взаємодії.

Іншими словами, існує потреба у твердофазному матеріалі, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, на основі гексаціанофератів металів, що мають, крім інших властивостей, чудову механічну і хімічну стабільність, високу спорідненість або коефіцієнт очищення від забруднюючих домішок, високу хімічну активність і гарну селективність.

Ці властивості повинні бути отримані при мінімальній кількості мінерального фіксатора типу гексаціаноферату металу, у будь-якому випадку його кількість повинна бути значно менша, чим кількість композиційних мінеральних фіксаторів у попередніх технічних рішеннях.

До того ж, необхідно, особливо у випадку фіксації радіоактивних елементів, щоб твердофазний композиційний матеріал, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, можна було легко берегти і/або перевести в склоподібний стан, без ризику, властивим відомим способам.

І нарешті, існує потреба в матеріалі, що має склад і властивості, що є цілком відтвореними і регульованими, і в надійному способі, що дозволяє одержувати такий матеріал.

Таким чином, ціллю цього винаходу є одержання твердофазного композиційного матеріалу, що фіксує

мінеральні забруднюючі домішки, на основі гексаціанофератів металів, що не мають недоліків і обмежень, властивих твердофазним матеріалам, особливо, твердофазним композиційним матеріалам, що фіксують мінеральні забруднюючі домішки, попередніх технічних рішень, що переборює проблеми матеріалів попередніх технічних рішень і який задовольняє, поряд з іншими, усім вимогам, описаним вище.

Ці цілі, а також інші, задовольняє, відповідно до цього винаходу, твердофазний композиційний матеріал, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, на основі гексаціанофератів металів, що відрізняється тим, що він має твердофазний носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, на якому фіксується нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворює тонкий шар.

Матеріал відповідно до цього винаходу має специфічну структуру, у якій мінеральний фіксатор, як такий, а саме, гексаціаноферат металу, знаходиться у вигляді тонкого шару, що розташований на полімерній фазі, фіксований на носії, причому згаданий носій, знаходився у твердому стані і, отже, є хімічно і механічно стабільним, і захищений і ізольований від впливу навколишнього середовища шаром полімеру, що лежить нижче.

Таким чином, матеріал відповідно до цього винаходу є також хімічно і механічно стабільним, причому ця стабільність доповнюється високою швидкістю взаємодії, і у усіх відношеннях підходящим для використання як набивки в колоні.

Наприклад, показано, що механічна стабільність матеріалу відповідно до цього винаходу при використанні в колоні залишається чудовою після промивання чистою водою протягом декількох діб, що відповідає більш 10000 обсягам колоні.

У матеріалі відповідно до цього винаходу аніон гексаціаноферату адсорбує на полімері завдяки взаємодіям електростатичного типу, і, таким чином, міцно зчіплюється з носієм.

Зв'язок, що існує між аніонною частиною гексаціаноферату металу і носієм, покритим аніонообмінним полімером, є зв'язком електростатичного типу, що не відноситься до слабкого зв'язку механічної природи, по суті адсорбції, що приводить у дію явище, у порах, як відбувається у випадку гексаціанофератів, що просочуються, наприклад на силікагелі попереднього рівня техніки.

Осадження гексаціаноферату виконують однорідно по всій модифікованій поверхні носія.

У обміні беруть участь усі можливі центри обміну аніонообмінного полімеру; таким чином, сполуки і властивості матеріалу відповідно до цього винаходу є цілком регульованими і відтвореними, на відміну від матеріалів із попереднього рівня техніки. На поверхні матеріалу не присутні тривало ніякі залишки гексаціаноферату в надлишку, що могло б призводити до висолювання, а потім порушувати процес фіксації.

Матеріал відповідно до цього винаходу, крім того, має контактну поверхню, що має однаковий порядок розмірів із питомою поверхнею обраного носія. Тому хімічна активність гексаціаноферату зростає.

Коефіцієнт розподілу матеріалу відповідно до цього винаходу, що складає переважно від 10000 до 100000 на один грам матеріалу, є високим і порівняним із коефіцієнтом розподілу гексаціанофератів у цілому, проте, використовувані кількості гексаціанофератів є переважно значно менше, ніж для гексаціанофератів, що просочуються, на двоокисі кремнію з попереднього рівня техніки.

Таким чином, матеріал відповідно до цього винаходу звичайно містить фіксований гексаціаноферат металу в кількості від 1 до 10% мас., переважно від 2 до 3% мас. стосовно маси носія; цю величину варто порівняти з величиною 30%, приведеною вище.

Кількість ферроціаніду, що фіксується й осідає наприкінці його використання, обмежена, і в гексаціанофераті одержують однакову ефективність для кількості, наприклад, у десять разів меншої, оскільки ефективний є весь продукт, що фіксується.

Це, зокрема, є причиною легкого збереження матеріалу відповідно до цього винаходу, що є стабільним і по суті мінеральним, і/або перетворювати його в скло, що дотепер було неможливо для матеріалів попереднього рівня техніки.

Більш конкретно, твердий носій можна вибирати з носіїв, відомих спеціалістам у цій галузі і придатних для описаного використання; ці твердофазні носії можуть бути органічними або мінеральними, і їх звичайно вибирають із числа хімічно і механічно стабільних носіїв.

Таким чином, носій варто вибирати переважно з мінеральних оксидів, таких як двоокис кремнію, окис алюмінію, окис титану, окис цирконію, діатомова земля, скло і цеоліти; кращим носієм є двоокис кремнію, легкодоступна і недорога.

Носій може знаходитися в будь-якій формі, наприклад у формі частинок, таких як гранули, кульки, сфери, у формі волокон або в будь-якій іншій формі, або у формі мембрани, порожньої труби, тканого або нетканого матеріалу і т.д.

Гранулометричний склад носія у формі частинок, обумовлений розміром частинок, а саме діаметром, у випадку сферичних часток, може змінюватися в широких межах і повинен складати, як правило, від 1 до 500мкм, переважно, більшого або рівного 10мкм, переважно ж, більшого або рівного 30мкм, наприклад при іспиті в колоні.

Питома поверхня носія також може змінюватися, наприклад, від 10 до 500м²/г, переважно від 30 до 500м²/г.

Переважно, щоб носій був пористим, для забезпечення кращої фіксації полімеру.

Середній розмір пор носія є перемінним і складає переважно від 100 до 1000 ангстрем.

Аніонообмінний полімер твердофазного композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, відповідно до цього винаходу утворений з органічного полімеру, що може бути отриманий, при наявності катіонних груп методами, відомими спеціалістам у цій галузі техніки.

Цей органічний полімер вибирають переважно з полівінілімідазолів, сополімерів вінілімідазолу щонайменше з одним мономером іншого типу, наприклад мономером вінілу, поліетиленімінів, поліамінів і будь-яких інших полімерів, що несуть катіонну групу або йому подібну, або спроможних одержати його.

Приклади цих полімерів наведені, наприклад, у заявках EP-A-0225829 і DE-A-3007869.

Передбачається, що з будь-якого придатного полімеру можна одержати оболонку або плівку, що міцно зчіплюється з поверхнею носія, наприклад за рахунок адсорбції в порах або ковалентного зв'язку, за

допомогою підходящого щеплення, і що він несе або може нести катіонну групу.

Крім того, і для кращої міцності полімеру, адсорбованого на носії, як правило, переважно утворити в нього тривимірну структуру.

Для щепленого полімеру в утворенні тривимірної структури звичайно немає необхідності.

Гексаціаноферат металу, що фіксується на аніонообмінному полімері може бути будь-яким гексаціанофератом, відомим спеціалістам у цій галузі техніки; його можна вибрати, наприклад, із гексаціаноферату міді, кобальту, цинку, кадмію, нікелю, заліза і суміші гексаціанофератів, що відносяться до цих солей.

Винахід відноситься також до способу одержання твердофазного композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, на основі гексаціанофератів, описаних вище, причому цей спосіб відрізняється тим, що він включає такі етапи:

- просочення твердого носія розчином органічного полімеру для утворення плівки згаданого органічного полімеру на згаданому твердофазному носії;
- можливого утворення тривимірної структури згаданого полімеру (зокрема абсорбованого) за допомогою агента, що викликає утворення міжмолекулярних зв'язків;
- можливого утворення катіонних угруповань на згаданому органічному полімері тривимірної структури;
- просочення твердого носія, покритого, таким чином, плівкою аніонообмінного полімеру, розчином гексаціаноферату лужного металу;
- промивання і можливо сушки згаданого твердого носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру, на яких фіксований гексаціаноферат лужного металу;
- нанесення водяного розчину солі металу на згаданий твердий носій із покриттям для утворення твердого композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, що включає твердофазний носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, на якій фіксований нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворить тонкий шар;
- промивання і сушки.

Цей спосіб є простим, потребує використання відомих і перевірених процесів, є надійним і цілком відтворним, а саме, дозволяє одержати готовий продукт, характеристики, сполука і властивості якого є цілком детермінованими і не схильні до випадкових відкладень.

Цей спосіб одержання відповідно до цього винаходу, таким чином, цілком відрізняється від засобів попередніх технічних рішень, особливо від тих, що потребують простого осадження на носії.

І нарешті, винахід відносить до способу фіксації щонайменше однієї мінеральної забруднюючої домішки, такої як катіон металу, що утримується в розчині, за допомогою приведення згаданого розчину в контакт із твердофазним композиційним матеріалом, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, описані вище.

Цей винахід буде описано більш докладно з посиланням при цьому, в основному, на спосіб одержання.

Перший етап цього способу включає просочення твердого носія розчином органічного полімеру на згаданому твердому носії.

Твердий носій є одним з тих, що вже були описані вище, причому кращим носієм є двоокис кремнію Lichrosphere® від фірми Merck® Company; полімер також є одним із тих, що були згадані вище.

Розчин полімеру є його розчином у будь-якому розчиннику, обраному, наприклад, із води і таких спиртів, як етанол, метанол і їх суміші.

Розчин переважно є концентрованим, а саме, концентрація полімеру в розчиннику складає, як правило, 40г/л.

Просочення виконують за допомогою приведення твердофазного носія в контакт із розчином полімеру протягом достатнього часу, наприклад від 24 до 48 годин, за який одержують однорідне покриття полімеру на твердому носії, що ізолює і захищає твердий носій, приймає його форми і пористість і зберігає його питому поверхню.

Фіксація полімеру на твердому носії по суті регулюється явищем адсорбції на численних центрах адсорбції, проте може бути передбачене щеплення за допомогою ковалентного зв'язку або зв'язків.

На другому етапі в згаданому полімері, коли він адсорбований, необов'язково утворить тривимірну структуру за допомогою агента, що зшиває, для стабілізації полімерного шару, адсорбованого на поверхні.

Цей агент, що зшиває, залежить від використовуваного полімеру і може бути легко підібраний спеціалістом у цій галузі техніки; цей агент вибирають, наприклад, із біфункціональних реагентів, спроможних взаємодіяти з полімером, таких як епіхлорогідрин, складний дигліцидиловий ефір 1,4-бутандіолу (BUDGE), бісепоксиди і т.п.

Кращим агентом, що викликає утворення міжмолекулярних зв'язків для полімерів типу полівінілімідазолу (PVI) або поліетиленіміну (PEI), є складний дигліцидиловий ефір 1,4-бутандіолу (BUDGE), що поставляється в продаж фірмою ALDRICH Company. Для випадку поліетиленімінів технологія зшивки описана в заявці DE-A-3007869.

Процес зшивки звичайно здійснюють протягом 24 годин.

Такий етап включає створення катіонних груп на згаданому можливо зшитому органічному полімері. Проте можливо, щоб органічний полімер, можливо зшитий, уже містив катіонні групи або до них подібні; після цього немає необхідності повертатися до цього етапу.

Ці катіонні групи можуть бути будь-якими катіонними групами відомими спеціалістам у цій галузі техніки, таких як амоній, фосфоній, сульфоній т.п.

Утворення катіонних груп може бути виконане за допомогою технологій, відомих спеціалістам у цій галузі техніки, і є здебільшого функцією структури полімеру и одержуваної катіонної групи.

Таким чином, у випадку полімеру, що має атоми азоту, такого як полівінілімідазол, переважно слід використовувати технологію кватернізації.

Така технологія описана, наприклад, у заявці EP-A-0225829 у відношенні полівінілімідазолів. Наприклад, кватернізацію атома, розташованого в позиції 3 ядер імідазолу, виконують відомим чином за допомогою

агента, що алкілює.

Наприклад, може бути отриманий хімічно активний галогенований вуглеводень, такий як йодометан, епоксид, поліепоксид або епігалогідрин, такий як епіхлоргідрин, для впливу на полівінілімідазол, розташований на твердому носії, за допомогою одержання суспензії твердого носія, просоченого розчином реагенту, що алкілює, переважно в полярному розчиннику, такому як спирт, наприклад метанол, етанол або ізопропанол, при температурі навколишнього середовища або при нагріванні, а переважно при температурі біля 60°C або менше приблизно 50°C.

Наприкінці цього необов'язкового етапу утворення катіонних груп на згаданому полімері одержують тим самим твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру.

Як уже згадано вище, плівка означає однорідне покриття на всій поверхні твердого носія, що міцно утримується на характерній поверхні останнього.

Ця плівка, як правило, має товщину від 200 до 300 нм.

На такому етапі носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, знову просочують водним розчином гексаціаноферату (II) або (III) лужного металу.

Вихідний гексаціаноферат лужного металу вибирають переважно з гексаціанофератів (II) і (III) натрію і калію.

Водний розчин використововуваного гексаціаноферату лужного металу має змінну концентрацію, а саме, концентрація солі лужного металу, зокрема гексаціаноферату (II) і (III) калію і натрію, складає переважно від 1 до 100 г/л, наприклад 50 г/л.

Крім того, водний розчин використововуваного гексаціаноферату одержують так, щоб масове відношення солі лужного металу, зокрема гексаціаноферату (II) і (III) калію або натрію до кількості носія при просоченні, що по суті складається з вихідного твердого носія, такого як двоокис кремнію, складало переважно від 5 до 10%.

Просочення виконують переважно при визначеному рН, установлюваному, наприклад при рН від 2 до 7, такому як 2, 4 або 7. Рівень рН регулюють, наприклад, за допомогою підходящого буферного розчину, такого як буфер 2.10⁻² M TRIS-HCl при рН 7 або за допомогою буферного розчину 20 mM ацетату при рН 4, або за допомогою буферного розчину цитрату при рН 2.

Таким чином, одержують фіксацію аніонної частини $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на катіонних групах полімеру, причому ця фіксація відбувається шляхом утворення зв'язків електростатичного типу, що є доволі сильними, у залежності від середовища, і ця фіксація є, як правило, кількісною, тобто в реакції беруть участь усі катіонні групи полімеру. Фіксація тому носить випадковий характер.

Твердий носій, покритий, таким чином, плівкою аніонообмінного полімеру, на якому фіксований гексаціаноферат лужного металу, потім піддають операції промивання і, необов'язково, сушці.

Ціллю операції промивання є усунення солей гексаціаноферату лужних металів, що не були зафіксовані на полімері, і забезпечити одержання композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, у якому не існує тривало ніякий вільний, незв'язаний гексаціаноферат, спроможний висолювати.

Промивання можна виконувати зм'якшеною водою або буферним розчином, подібним тому, що використовують на попередньому етапі. Кількість використововуваного промивного розчину є змінною і може складати від 100 до 1000 мл на грам оброблюваного продукту.

Після такого промивання/миття необов'язково виконують сушку, яку можна здійснювати, наприклад, під вакуумом при кімнатній температурі.

Час сушки є змінним і може складати, наприклад, від 2 до 24 годин.

Такий етап складається в нанесенні водного розчину солі металу на твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, на якому зафіксований аніон гексаціаноферату.

Сіль металу, що утримується в цьому водному розчині, є сіллю, метал якої відповідає нерозчинному гексаціаноферату, у якому він потрібен для одержання, як уже було описано вище.

Цей метал вибирають, наприклад, із міді, кобальту, цинку, кадмію, нікелю, заліза і т.п. Сіль металу тому повинна бути, наприклад, нітратом, сульфатом, хлоридом або ацетатом одного з цих металів при концентрації у водному розчині переважно від 0,01 до 1 моль/л, ще більш переважно від 0,02 до 0,05 моль/л. Крім цього, кількість використововуваної солі складає переважно біля 0,4 ммоль/г оброблюваного носія.

Краще виконувати додавання водного розчину солі металу при визначеному рН, наприклад від 2 до 7, такому як 2, 4 або 7, при використанні зм'якшеної води або за допомогою фіксації рН за допомогою буферного розчину, подібного вже описаному вище (буферний розчин TRIS або буферний розчин ацетату, або буферний розчин цитрату), у залежності від використововуваного полімеру.

І нарешті, на останньому етапі виконують промивання отриманого готового матеріалу, що, таким чином, складається з твердофазного носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру, на якому зафіксований нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворить тонкий шар.

Цей останній етап промивання виконують однаковим чином і при однакових умовах, як на етапі промивання, вже описаному вище. Відповідно до використововуваного полімеру використовують буферний розчин, подібний одному з вже описаних вище, або зм'якшену воду.

Ця процедура промивання дозволяє усунути надлишки солі металу й одержати стабільний готовий продукт із цілком заданим складом.

І нарешті, виконують етап сушки при умовах, аналогічних описаним вище.

Як правило, сушку продовжують безупинно доти, поки маса носія не стане практично постійною.

Ваговий зміст катіонообмінників, тобто нерозчинних гексаціанофератів металу, фіксованих на аніонообмінному полімері, складає звичайно від 1 до 10%, наприклад 3%, стосовно маси мінерального носія, такого як двоокис кремнію. При нейтронно-активаційному аналізі було помічено, що атомне відношення M_2/Fe може коливатися від 1 до 5 без фіксації, при частковому очищенні від забруднюючих домішок, причому властивості погіршуються.

Твердий композиційний матеріал, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки відповідно до цього винаходу можна використовувати особливо, але не винятково, у способі фіксації щонайменше однієї

забруднюючої домішки, наприклад, катіона металу, що утримується в розчині, у якому згаданий розчин приходить у контакт із згаданим твердим композиційним матеріалом, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки.

Матеріали відповідно до цього винаходу, внаслідок їх чудових властивостей, таких як чудова обмінна спроможність, чудова селективність і висока швидкість взаємодії, особливо підходять для такого використання.

Таку чудову ефективність одержують при знижених кількостях мінерального фіксатора, такого як нерозчинний гексаціаноферат.

До того ж, чудова механічна міцність і стабільність матеріалу відповідно до цього винаходу, що є результатом його особливої структури, дозволяє застосовувати його для набивки колони і використовувати безупинний режим роботи при використанні способу фіксації, що тим самим може бути легко введений в існуюче устаткування, наприклад у лінію опрацювання або в технологічний ланцюжок, що складається з декількох етапів.

Розчини, що можуть опрацьовуватися способом згідно цього винаходу і при використанні твердого композиційного матеріалу, що фіксує мінеральні забруднюючі домішки, відповідно до цього винаходу, є дуже різноманітними і можуть містити навіть корозійні-активні речовини, кислоти, основи й інші речовини, завдяки чудовій хімічній стабільності матеріалу згідно цього винаходу.

Матеріал відповідно до цього винаходу може бути застосований, зокрема, у дуже широкому діапазоні рН. Наприклад, його можна використовувати для опрацювання водяних розчинів, що містять азот, із концентрацією, що знаходиться, наприклад, у діапазоні від 0,1 до 3М, кислотні або нейтральні розчини аж до рН, рівному 8, лужні розчини і т.п. Необхідно, проте, по можливості адаптувати природу твердого носія до природи оброблюваного розчину. Відомо, наприклад, що двоокис кремнію звичайно не витримує лужного рН і що, крім того, переважно використовувати твердий носій, наприклад, виготовлений із TiO_2 ; використання композиційного матеріалу після цього можна розширити, наприклад, аж до рН, рівного 12.

Мінеральні забруднюючі домішки, що можуть фіксуватися відповідно до способу згідно цього винаходу, можуть бути будь-якими мінеральними забруднюючими домішками, тобто, наприклад, будь-якою забруднюючою домішкою, що походить від (на основі) металу або ізотопу, переважно радіоактивного ізотопу, металу, спроможного переходити в розчин.

До цих забруднюючих домішок переважно відносять аніонні комплекси, колоїди, катіони і їх суміші.

Кращою є забруднююча домішка, така як катіон, утворений з елемента, що вибирається з Tl , Fe , Cs , Co , Ru , Ag ,... і їх ізотопи, зокрема, радіоактивні ізотопи, у числі яких можна назвати ^{50}Co , ^{60}Co , $^{55-59}\text{Fe}$, ^{134}Cs , ^{139}Cs , $^{103, 105, 106, 107}\text{Ru}$. Катіоном металу є, зокрема, Cs^+ або талій, Co^{2+} .

Аніонним комплексом є, наприклад, RuO_4^{2-} .

Кращим використанням матеріалу відповідно до цього винаходу є фіксування цезію, гама-випромінювання якого складає велику частину гама-активності рідини ядерної промисловості і який селективно фіксується гексаціанофератами.

Концентрація забруднюючої домішки, такої як катіон або катіони може змінюватися в широких межах: наприклад, він може складати для кожного з них від 0,1 пікограм до 10мг/л, переважно від 0,01 мг/л до 10 мкг/л.

Розчин, що підлягає опрацюванню способом згідно цього винаходу, є переважно водяним розчином, що може містити, крім забруднюючої домішки або домішок, таких як один або декілька катіонів, що підлягають фіксації, інші солі, такі як NaNO_3 або LiNO_3 або $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ або сіль будь-якого іншого лужного або лужноземельного металу при концентрації, що може досягати 2 моль/л. Розчин може містити також, як показано вище, кислоти, основи і навіть органічні сполуки.

Підлягаючий опрацюванню розчин може також бути розчином чистому органічному розчиннику, такому як етанол (абсолютний спирт), ацетон або деякі інші, у суміші з цих органічних розчинників, або в суміші води й одного або декількох із цих органічних розчинників, змішаних із водою.

Таким чином, матеріал відповідно до цього винаходу має перевагу, володіючи спроможністю опрацьовувати розчини, що не можуть опрацьовуватися органічними полімерами.

Цей розчин може містити технологічну рідину або промислові або інші стічні води, що можуть утворюватися, зокрема, у ядерній промисловості або установах або в будь-яких інших видах діяльності, пов'язаній з ядерною енергією.

Серед різноманітних рідин і стічних вод ядерної промисловості, ядерних установок і інших видів діяльності, що використовують радіонукліди, що можуть бути оброблені способом згідно цього винаходу, можуть знаходитися, наприклад, охолоджуюча вода електростанцій і всі різноманітні стічні води, що знаходяться в контакт з радіоізотопами, такими, як усі промивочні води, розчини після регенерації смол і т.п.

Проте очевидно, що спосіб згідно цього винаходу можна використовувати також в інших галузях діяльності, промислових або інших, неядерних галузях.

Так, гексаціаноферати вибірково фіксують талій, і ця властивість могла б одержати перевагу при очищенні стічних вод від робіт із цементом, для того, щоб знизити вміст і виділення цього елемента, що є сильною отрутою, або витягти його.

Очевидно, що спосіб фіксації відповідно до цього винаходу переважно є безупинним, катіонообмінний матеріал відповідно до винаходу, переважно у формі частинок, потім призначений для набивки колони, проте спосіб фіксації може бути використаний також по черзі, у "порційному" режимі, причому потім вводять у контакт іонообмінний матеріал і розчин, що підлягає опрацюванню, переважно при перемішуванні. Набивка в колоні дає можливість безупинного опрацювання великих кількостей розчину, при цьому з високою пропускнуною спроможністю.

Час контакту розчину, що підлягає опрацюванню, з іонообмінним матеріалом є змінним і може складати від 1 хвилини до 1 години при безупинній роботі і від 10 хвилин до 24 годин при "порційному" режимі роботи.

По закінченні процесу фіксації фіксуючий твердий композиційний матеріал (іонообмінний матеріал)

відповідно до цього винаходу, у якому, наприклад, відбувається обмін катіонів металу гексаціаноферату з катіонами розчину, можна зберігати безпосередньо, оскільки його дуже висока механічна і хімічна стабільність і по суті мінеральна природа припускають таке збереження без виникнення розкладання продукту, що призводить до виділення водню, або його можна опрацювати способом, що припускає його тривале збереження, наприклад переведення у склоподібну форму.

Переведення у склоподібну форму є особливо придатним, коли фіксовані катіони є радіоізотопами і коли носієм є двоокис кремнію.

Матеріал відповідно до цього винаходу, завдяки його специфічній структурі, і на відміну від іонообмінних матеріалів попередніх технічних рішень на основі гексаціаноферату, може бути безпечно переведений у склоподібну форму, оскільки кількість мінерального фіксатора обмежено, а очищення від забруднень повітря не є небезпечним.

І нарешті, існує також можливість витягти фіксований катіон, такий як катіон радіоактивного елемента, за допомогою селективного розчинення носія, наприклад, за допомогою концентрованого розчину соди (вуглекислого натрію).

Можливість збереження, опрацювання, наприклад, за допомогою переведення в склоподібну форму, безпечно і надійно, матеріалу відповідно до цього винаходу на основі гексаціаноферату складає одне з переваг винаходу і забезпечує рішення однієї з головних невирішених проблем, властивих іонообмінним матеріалам у попередніх технічних рішеннях.

Такі наведені нижче приклади, без обмежень, ілюструють одержання композиційних іонообмінних матеріалів відповідно до цього винаходу, і результати, отримані при використанні цих композиційних іонообмінних матеріалів, відповідно до яких застосовували спосіб фіксації катіонів відповідно до цього винаходу для фіксації кобальту і цезію з радіоактивних стічних вод.

Приклад 1

У цьому прикладі здійснили синтез гексаціаноферату в тонкому шарі, що покриває двоокис кремнію, покритому аніонообмінною полімерною фазою, причому згадана фаза виготовлена з різноманітних полімерів.

Приклад 1А

У цьому прикладі одержали аніонообмінний полімер із полівінілімідазолу (PVI), що має таку структуру і характеристики: мольна маса, вимірювана на віскозиметрі, $M_w=16000$.

Методика одержання була такою:

- Носій із двоокису кремнію марки Lichrosphere® 100, що поставляється фірмою Merck Company, що має діаметр частинок 10мкм і пористість 100 ангстрем просочували полівінілімідазолом (PVI) за допомогою приведення його в контакт протягом 24 годин із розчином полімеру в метанолі при концентрації 40 г/л.

- Потім носій із нанесеним у такий спосіб покриттям зшивали з BUDGE і здійснили кватернізацію метиліодидом у відповідності зі способом, описаним в заявці EP-A-0225869 Seville із співавторами.

- Іонообмінна ємність цього носія була виміряна при pH 7 шляхом адсорбції 1Н розчину NaCl і іонообміну його з 0,5 М розчином NaNC_3 .

- Ємність аніонообмінного носія склала 0,6 мілі-еквівалента на грам двоокису кремнію.

- Аніонообмінний носій у виді плівки просочували концентрованим розчином гексаціаноферату II (50г/л) при 2. 10^{-2} М буферного розчину TRIS-HCl при pH 7.

- Потім носій промили таким же буферним розчином і після цього висушили.

- На поверхні плівки одержали гексаціаноферат міді (II) додаванням водяного розчину 2. 10^{-1} М нітрату міді (II) у зм'якшеній воді.

- Надлишки міді видаляли промиванням зм'якшеною водою.

- Хімічний аналіз отриманого кінцевого продукту приведений нижче в таблиці I.

Приклад 1В

У цьому прикладі іонообмінний полімер одержували з поліетиленіміну (PEI), що має середню молекулярну масу M_w 25000 і що поставляється фірмою ALDRICH Company (посилання 40872-7).

- Носій із двоокису кремнію марки Lichrosphere® 100, що поставляється фірмою Merck Company, що має діаметр частинок від 60 до 100мкм і пористість 100 ангстрем, просочували поліетиленіміном (PEI) за допомогою приведення його в контакт протягом 24 годин із розчином полімеру при концентрації 40г/л у метанолі.

- Потім у носія з нанесеним у такий спосіб покриттям утворили міжмолекулярні зв'язки з BUDGE.

- Іонообмінну ємність цього носія виміряли таким же чином, як у прикладі 1А, але при pH 4.

- Аніонообмінна ємність носія склала 0,9мілі-еквівалента на грам двоокису кремнію.

- Аніонообмінний носій у вигляді плівки просочували концентрованим розчином гексаціаноферату II (50г/л) при 20мМ буферного розчину при pH 4.

- Потім носій промивали таким же буферним розчином і після цього висушили.

- На поверхні плівки одержали гексаціаноферат міді (II) додаванням водяного розчину 2. 10^{-1} М нітрату міді (II) у такому ж буферному розчині.

- Надлишки міді вилучили за допомогою промивання ацетат буферним розчином.

- Хімічний аналіз отриманого кінцевого продукту, що містить біля 90% мас. двоокису кремнію наведемо нижче в таблиці I.

У таблиці II також наведені хімічні склади проміжних продуктів, що утворюються в процесі одержання кінцевого продукту прикладів 1А і 1В. Ці проміжні продукти прикладів 1А і 1В позначені відповідно Int. Ex. 1А і Int. Ex. 1В (Пром. Пр. 1А і Пром. Пр.1В), склалися, відповідно, із носія з двоокису кремнію, покритого катіонною плівкою PVI, на якій фіксується гексаціаноферат калію, і з носія з двоокису кремнію, покритого катіонною плівкою PEI, на якій фіксується гексаціаноферат натрію; останній продукт містить біля 90% мас, двоокису кремнію.

Таблиця 1

Хімічний склад матеріалів згідно цього винаходу на основі гексаціаноферату міді і проміжних сполучень для їхнього одержання (складу масових відсотках на г двоокису кремнію)

Продукт	Си, %	Fe, %	Cu:Fe
Пром. Пр.1А	<0,01	1,2.	-
Кінцевий прод.пр.1А 1А	1,2	1,2	0,9
Пром. Пр.1В	0,02	1,3	-
Кінцевий прод.пр.1А	4,1	1,6	2,3

Приклад 2: Іспити по фіксації цезію і кобальту в колоні

У цьому прикладі вивчали фіксацію в колоні радіоактивного цезію ^{134}Cs і ^{137}Cs , що утримується в різноманітних ефлюєнтах, на різноманітних продуктах на основі гексаціанофератів, а саме: композиційні іонообмінні матеріали згідно цього винаходу, отримані в прикладах 1А і 1В вище;

- проміжні продукти, вже описані вище, прикладів 1А і 1В вище;
- вихідний продукт прикладу 1А, а саме, продукт, що складається з носія з двоокису кремнію, покритий полімером PVI;
- для порівняння, усе цілком гексаціаноферати з попередніх технічних рішень і композиційний полімер із попереднього рівня техніки.

У цілому до гексаціанофератів відносяться:

- гексаціаноферат міді $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{C})_6$, при 95,7% міді, отриманий у лабораторії ("lab mass" (лабораторна маса)),
- гексаціаноферат промислового виробництва, що змішували з гексаціанофератом кобальту і калію з формулою $\text{Co}_{2 \times} \text{K}_{2 \times} \text{Fe}(\text{CN})_6$, при 91% Co і 2% калію, отриманий від фірми LENTO® company ("Industrial mass 1" ("Промислова маса 1")),
- промисловий гексаціаноферат, що змішували з гексаціанофератом міді і калію з формулою $\text{Cu}_{2 \times} \text{K}_{2 \times} \text{Fe}(\text{CN})_6$ ("Industrial mass 2"), що поставляється фірмою STMI (Societo des Techniques en Milieu Ionisant) Company.

Композиційний гексаціаноферат ("композит") є гексаціанофератом міді, введений у фенольну смолу, у пропорції 24% мінеральної твердої речовини в кінцевому продукті. Цей гексаціаноферат одержували у відповідності з способом, приведеним в заявці US-A-4755322, J. NARBUTT із співавторами.

Оброблювані ефлюєнти були реальними ефлюєнтами, що утворюються в реакторі OSIRIS у ядерному дослідницькому центрі SACLAY, характеристики радіоактивності яких приведені в таблиці II. З одного боку, вони є охолоджуючою реактор водою, що позначена в таблиці як "OSI" і в котрій pH був нейтральним, а, з іншого - промивочний розчин органічної сполуки, що позначений у таблиці як "BF6" і який складається з 0,1M розчину азотної кислоти. Для того щоб підвищити точність підрахунку, до розчину OSI додали мічені атоми ^{134}Cs .

Таблиця II

Радіоактивність оброблюваних розчинів у юрі на м^3

	^{134}Cs	^{137}Cs	^{50}Co
OSI	1,02*	0,36**	$4,1 \times 10^{12}$
BF6	0,52	2,96	0,56

*Додані мічені атоми

** Розмір, що сильно змінюється, у залежності від розчину

Методика роботи була такою:

20мг продукту добавляли до 50см^3 розчину, що підлягає опрацюванню і перемішували протягом 10 хвилин або однієї доби, у залежності від іспиту.

Після закінчення обраного часу розчин фільтрували, вимірювали його радіоактивність і порівнювали з контрольною пробю з посилання.

Отримані в такий спосіб значення – дають можливість розрахувати коефіцієнт розподілу K_d цезію ^{137}Cs , що є спорідненістю продукту з цим елементом; його визначають по відношенню до фіксованої радіоактивності на грам продукту до залишкової радіоактивності в розчині на см^3 розчину. Іншими словами, коефіцієнт розподілу K_d цезію одержують відповідно до співвідношення:

$$\frac{\text{Радіоактивність обробленого цезію } ^{137} \text{ або } ^{134} \text{ на іонообмінному матеріалі}}{\text{Радіоактивність обробленого цезію } ^{137} \text{ або } ^{134}, \text{ що залишаються в розчині}} \times \frac{\text{Об'єм обробленого розчину}(\text{см}^3)}{\text{Маса іонообмінного матеріалу}(\text{г})}$$

Результати іспитів, виконаних для різноманітної тривалості (10 хвилин і 1 доба) із різноманітними розчинами (охолоджуюча вода "OSI" при pH біля 7 і промивочна вода з полімером, а саме, із 0,1 M азотистий розчин) і з різноманітними продуктами на основі гексаціаноферату, приведені нижче в таблиці III:

Таблиця III

Коефіцієнт розподілу K_d цезію на різноманітних продуктах на основі гексаціаноферату (на грам продукту)

Продукт	Охолоджуюча вода OSI(pH~7)		Промивавша вода з полімером $\text{BF}_6(0,1\text{M HNO}_3)$	
	10 хв.	1 доба	10 хв.	1 доба
Композит	1900	>100000	500	>20000
Лабораторна маса	4000	300000	195000	92000
Промислова маса 1	1100	3100	5000	>50000
Промислова маса 2	9000	>100000	> 20000	7500*
Вихідний продукт Пр. 1А	280		690	
Пром.Пр. 1А	100		4400	
Кінцевий продукт Пр. 1А	90000	260000	3500	5800
Пром.Пр. 1В	350	260	5800	7600
Кінцевий продукт Пр. 1В	1200	42000	1400	9500

* Наявність колоїду

Приведені вище результати показують, що коефіцієнт очищення від забруднюючих домішок, отриманий із матеріалами згідно цього винаходу, дещо нижче, ніж у продуктів у цілому. Проте, матеріали згідно цього винаходу мають чудову механічну стабільність у колоні і кількість використовуваних гексаціанофератів із матеріалом згідно цього винаходу істотно менша, ніж в інших випадках, а їхній склад дозволяє легко перевести їх у склоподібний стан.