



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76177 (13) C2

(51) МПК (2006)

B01J 39/00

B01J 45/00

C01C 3/00

C08F 126/00

G21F 9/00

G21F 9/12

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ТВЕРДИЙ КОМПОЗИТНИЙ МАТЕРІАЛ, ЩО ФІКСУЄ НЕОРГАНІЧНІ ЗАБРУДНЕННЯ, СПОСІБ ЙОГО ОДЕРЖАННЯ І СПОСІБ ФІКСАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИХ ЗАБРУДНЕНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ ЦЬОГО МАТЕРІАЛУ

1

(21) 2004021275

(22) 20.08.2002

(24) 17.07.2006

(86) PCT/FR02/02905, 20.08.2002

(31) 01/11004

(32) 22.08.2001

(33) FR

(46) 17.07.2006, Бюл. № 7, 2006 р.

(72) Відаль-Маджар Клер, FR, Міллот Марі-Клод, FR, Біспо Ізабель, FR

(73) КОММІСАРЬЯ А ЛЕНЕРЖІ АТОМІК, FR, САНТР НАСЬЙОНАЛЬ ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ СЪАНТИ-ФІК, FR, СОСЪЕТЕ ТЕКНІК ПУР ЛЕНЕРЖІ АТОМІК ТЕКНІКАТОМ, FR

(56) FR 2765812 A, 15.01.1999

DE 4021046 A, 07.03.1991

US 5601722 A, 11.02.1997

US 5407889 A, 18.04.1995

FR 2737426 A, 07.02.1997

EP 0522856 A, 13.01.1993

GB 1115258 A, 29.05.1968

US 3345305 A, 03.10.1967

(57) 1. Твердий композитний матеріал, який фіксує неорганічні забруднення, оснований на гексаціанофераті металу, складається з твердого носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру, з яким зв'язаний нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворює тонкий шар, який відрізняється тим, що зазначеним полімером є незшитий полімер, який як аніонообмінні групи містить тільки групи четвертинного амонію, причому зазначений полімер не містить первинних, вторинних і третинних аміногруп.

2. Матеріал за п. 1, який відрізняється тим, що зазначеним полімером є Полібрен®.

3. Матеріал за п. 1, який відрізняється тим, що кількість закріпленого гексаціаноферату металу складає від 1 до 10 мас.% від маси твердого носія.

4. Матеріал за п. 1, який відрізняється тим, що носій вибраний з діоксиду кремнію, оксиду алюмі-

2

нію, діоксиду титану, діоксиду цирконію, діатомітової землі, цеолітів і скла.

5. Матеріал за будь-яким із пп. 1-4, який відрізняється тим, що носій виконаний у формі частинок, волокон, мембрани, порожнистої трубки, тканого або нетканого матеріалу.

6. Матеріал за п. 5, який відрізняється тим, що носій має форму частинок розміром від 1 до 500 мкм.

7. Матеріал за будь-яким із пп. 5, 6, який відрізняється тим, що носій має питому поверхню від 10 до 500 м²/г.

8. Матеріал за будь-яким із пп. 5-7, який відрізняється тим, що носій має середній розмір пор від 100 до 1000 Ангстрем.

9. Матеріал за будь-яким із пп. 1-8, який відрізняється тим, що гексаціаноферат металу вибраний з гексаціанофератів міді, кобальту, цинку, кадмію, нікелю і заліза, а також з сумішей гексаціанофератів зазначених металів.

10. Спосіб одержання матеріалу за будь-яким із пп. 1-9, який відрізняється тим, що він включає у себе такі стадії:

- просочують твердий носій водним розчином незшитого аніонообмінного полімеру, що містить як аніонообмінні групи тільки групи четвертинного амонію і не містить первинних, вторинних і третинних аміногруп, для створення плівки зазначеного полімеру на зазначеному твердому носії;

- промивають демінералізованою водою і, в разі потреби, висушують у вакуумі;

- просочують носій, покритий в такий спосіб плівкою аніонообмінного полімеру, водним розчином гексаціаноферату лужного металу;

- промивають демінералізованою водою і, в разі потреби, висушують у вакуумі зазначений твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, на якому закріплений гексаціаноферат лужного металу;

- обробляють водним розчином солі металу покритий твердий носій для одержання фіксуючого

(11) 76177 (13) C2
(19) UA

неорганічні забруднення твердого композитного матеріалу, що містить твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, із яким зв'язаний нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворює тонкий шар;

- промивають демінералізованою водою і, в разі потреби, висушують у вакуумі.

11. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що розчином органічного полімеру є водний розчин, наприклад, у демінералізованій воді.

12. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що зазначений гексаціаноферат лужного металу вибирають з гексаціаноферату (II) натрію, гексаціаноферату (III) натрію, гексаціаноферату (II) калію або гексаціаноферату (III) калію.

13. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що водним розчином гексаціаноферату лужного металу є розчин у чистій, демінералізованій воді.

14. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що зазначену сіль металу вибирають з солей міді, кобальту, нікелю, цинку, кадмію і заліза.

15. Спосіб за п. 10, який **відрізняється** тим, що аніон зазначеної солі металу вибирають з нітратів, сульфатів, хлоридів і ацетатів.

16. Спосіб за будь-яким із пп. 10-15, який **відрізняється** тим, що на остаточній стадії промивання в демінералізовану воду вводять сіль лужного металу, аніон якої є таким самим, що й аніон солі металу, доданої до носія на попередній стадії, і, крім того, в разі необхідності, відповідну кислоту.

17. Спосіб за п. 16, який **відрізняється** тим, що на остаточній стадії промивання в демінералізовану воду вводять нітрат натрію й азотну кислоту.

18. Спосіб фіксації щонайменше одного неорганічного забруднення, наявного у розчині, шляхом

приведення в контакт зазначеного розчину з твердим композитним матеріалом, що фіксує неорганічні забруднення, згідно з будь-яким із пп. 1-9.

19. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що зазначеним розчином є водний розчин.

20. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що зазначеним розчином є технологічна рідина або промислові стічні води.

21. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що зазначений розчин вибирають з рідин і стоків ядерної промисловості, що виходять із ядерних установок або з інших підприємств, що використовують радіонукліди.

22. Спосіб за п. 18, який **відрізняється** тим, що його здійснюють безперервно.

23. Спосіб за п. 22, який **відрізняється** тим, що твердим композитним матеріалом, що фіксує неорганічні забруднення, заповнюють колону.

24. Спосіб за будь-яким із пп. 18-23, який **відрізняється** тим, що зазначене забруднення знаходиться у концентрації від 0,1 пікограмів до 100 мг/л.

25. Спосіб за будь-яким із пп. 18-24, який **відрізняється** тим, що зазначене забруднення походить з металу або з радіоактивного ізотопу зазначеного металу.

26. Спосіб за п. 25, який **відрізняється** тим, що зазначеним забрудненням є речовина, вибрана з аніонних комплексів, колоїдів і катіонів.

27. Спосіб за будь-яким із пп. 18-26, який **відрізняється** тим, що зазначеним забрудненням є елемент, вибраний з Cs, Co, Ag, Ru, Fe і Tl та їхніх ізотопів.

Даний винахід стосується фіксуючого неорганічного забруднення твердого композитного матеріалу на основі гексаціанофератів і катіонного полімеру, осажденного у формі плівки на носії.

Зокрема, винахід стосується твердого композитного матеріалу, який фіксує неорганічні забруднення й утворений із механічно і хімічно стабільного твердого носія, покритого плівкою спеціального аніонообмінного полімеру, а саме полікатіонного полімеру, що містить групи четвертинного амонію, на якому закріплений тонкий шар нерозчинного гексаціаноферату.

Даний винахід також стосується способу одержання такого фіксуючого неорганічного забруднення твердого композитного матеріалу на основі гексаціаноферату.

І нарешті, даний винахід стосується способу фіксації, щонайменше, одного наявного у розчині неорганічного забруднення на зазначеному твердому композитному матеріалі, що фіксує неорганічні забруднення.

Для фіксації різноманітних неорганічних забруднень, таких як катіони металів, наявних у різноманітних середовищах і стоках, що утворюються на різноманітних виробництвах, і особливо в ядерній промисловості, використовуються численні

фіксаційні неорганічні агенти.

Це пов'язано з тим, що в ядерній промисловості для оброблення стоків низького і середнього рівнів радіоактивності використовується технологія очищення зі зменшенням об'єму, яка полягає у фіксації на неорганічній твердій речовині присутніх у розчині радіоізотопів. Сьогодні таким чином обробляються величезні об'єми стічних відходів, що у Франції складають декілька десятків тисяч кубометрів у рік. Крім того, природа оброблюваних рідин є різноманітною, оскільки обробленню підлягають як охолоджуючі води з ядерних енергетичних установок, так і різноманітні рідкі стоки, що контактують з радіоізотопами, такі, як усі водні промивні розчини після регенерації іонообмінних смол і т.п.

Гексаціаноферати і, зокрема, гексаціано-(II) ферати міді, гексаціано-(II) ферати нікелю і гексаціано-(II) ферати кобальту, є найбільш часто використовуваними неорганічними фіксуючими агентами, особливо в ядерній промисловості, у зв'язку з високою спорідненістю, яку вони мають по відношенню до цезію. Тому неорганічні фіксуючі агенти типу гексаціанофератів використовуються зокрема для відокремлення, видобування і фіксації іонів металів, і особливо таких радіоактивних іонів

лужних металів, як цезій-137, із великим періодом піврозпаду, із різноманітних промислових і ядерних стоків, наприклад, із дуже кислих розчинів, що утворилися при повторному обробленні опромінених палив, і з уже згаданих вище розчинів.

Таким чином, сьогодні нерозчинні гексаціаноферати беруть участь у більшості процесів оброблення рідких радіоактивних відходів шляхом сумісного осадження.

У документі Франції А-2765812 розкритий спосіб одержання і застосування у формі колони матеріалу, що складається із металевого гексаціаноферату, закріпленого на механічно і хімічно стабільному твердому носію, покритому плівкою аніонообмінних органічних полімерів, для фіксації, щонайменше, одного неорганічного забруднення, що міститься, зокрема, в рідкому або газоподібному потоці відходів ядерної промисловості. Передусім підготовлений, а потім приведений у робочий стан у формі колони продукт дозволяє здійснювати повне і необоротне зв'язування цезію-137.

У цьому матеріалі аніонний гексаціаноферат адсорбований на аніонообмінному полімері, що покриває твердий носій у вигляді плівки, і міцно зв'язаний з носієм електростатичною взаємодією. До механізму цього зв'язування залучаються явища адсорбції в порах подібно просоченим гексаціанофератам. Осадження гексаціаноферату здійснюється рівномірно по всій модифікованій поверхні носія. Обмінюються всі можливі центри обміну в полімері; склад і властивості матеріалу відмінно контролюються і відтворюються, на відміну від попередніх матеріалів, відомих до появи зазначеного документа. На поверхні матеріалу більше немає залишкових гексаціанофератів, здатних виділятися і, отже, перешкоджаючих процесу фіксації.

Цей матеріал має площу контактної поверхні того ж порядку, що і питома поверхня вибраного носія; таким чином, реакційна спроможність гексаціаноферату міді підвищується.

Коефіцієнт розподілу цезію є високим ($K_d > 100000$) і порівняним з коефіцієнтами розподілу просочених гексаціанофератів при кількостях гексаціаноферату в межах 1-2%(мас.) від маси носія. Це, зокрема, є тою обставиною, що робить можливим легко зберігати запропонований у зазначеному документі матеріал, який є високостабільним і по суті неорганічним.

Аніонообмінний полімер, що входить до складу матеріалу згідно з документом Франції А-2765812, описаний у найузагальненішому вигляді як органічний полімер, що не містить катіонних груп.

Відповідно до цього документа, органічний полімер вибирають переважно серед полівінілімідазолів, співполімерів вінілімідазолу, щонайменше, з одним іншим мономером, поліетиленімінами, поліамінами і будь-яким полімером, що містить катіонну групу. Ця катіонна група може бути вибрана, зокрема, серед амонійної, фосфонієвої або сульфонієвої груп. Використані в прикладах полімери являють собою зшитий і кватернізований (із четвертним атомом азоту) полівінілімідазол і зшитий поліетиленімін.

Відомо, що для синтезу композитного матеріалу істотним є вибір полімеру, що містить катіонні

групи, які утворюють перший шар, адсорбований на твердому носії, котрий є, наприклад, поруватим.

Згідно з патентом Франції А-2765812, для цієї цілі підходить будь-який аніонообмінний полімер за умови, що він утворює на поверхні носія тонкий шар або плівку з високою адгезійною спроможністю. У згаданому вище патенті для того, щоб одержати гарне зчеплення, гарну стійкість полімеру на носії і стабільну плівку на тому ж носії, у більшості випадків необхідно зшивати полімер із зазначеним носієм ковалентними зв'язками. Проте сам полімер у загальному випадку зшивання не потребує. Зшивка є обов'язковою особливо в тих випадках, коли є потреба створювати стабільно закріплену плівку на такому носії, як двоокис кремнію, із таких полімерів, як поліетиленімін (PEI) і полівінілімідазоли (PVI). У іншому випадку стадії зшивки і/або фіксації ковалентними зв'язками або прищепною поолімеризацією з метою іммобілізації полімеру, наприклад PEI, на носії є тривалими і важкими у виконанні. Це обумовлено тим, що зазначені стадії здійснюються у перервному процесі в органічному середовищі, де періоди реакції тривають до 48 часів і є потреба проводити попереднє сушіння носія у вакуумі.

Більш того, було помічено також, що під час виконання стадії створення нерозчинного гексаціаноферату металу, наприклад гексаціаноферату міді, описаного в патенті Франції А-2765812, іони металу можуть утворювати нестабільні комплекси з функціональними групами полімеру. Так, під час стадії утворення гексаціаноферату міді іони металів, наприклад іони міді, стають зв'язаними в комплексах з первинними, вторинними і третинними аміногрупами в плівці полімеру, наприклад, плівці PEI або PVI, утворюючи, таким чином, нестабільні комплекси.

Коли іони металів, наприклад, іони міді (II) утворюють комплекс із полімером, відзначаються ускладнення при наступному обміні цих іонів із твердого композитного матеріалу, для чого необхідні тривалі стадії промивання після контакту носія із сіллю металу, наприклад, нітратом міді.

Таким чином, існує потреба в твердому композитному матеріалі, який: фіксує забруднення; на противагу відомому твердому композитному матеріалу, описаному в патенті Франції А-2765812, не містить нестабільних комплексів металів, що спричиняють явище виділення; можна одержувати за допомогою спрощеного і надійного способу, що включає в себе обмежене число стадій; має легко регульовані і стабільні властивості без випадкових варіацій; і в якому, зокрема, полімер закріплюється на носії міцно за рахунок високої адгезії і дуже стабільно без застосування складних і тривалих процесів щеплення і/або зшивання.

Цілком очевидно, що цей матеріал також повинен відповідати критеріям і вимогам, що вже в основному задовольняється відомим твердим композитним матеріалом, розкритим у патенті Франції А-2765812.

Зокрема, цей матеріал повинен бути механічно і хімічно стабільним для того, щоб ним можна було заповнювати колону, забезпечуючи безперервний робочий процес.

Крім того, твердий композитний матеріал, що

фіксує неорганічні забруднення, повинен мати відмінні фіксаційні і, особливо, очищувальні властивості, тобто бути аналогічним і навіть кращим за традиційні гексаціаноферати, не просочені на носії.

Крім того, твердий матеріал, що зв'язує неорганічні забруднення, повинен об'єднувати в собі гарну механічну стабільність із високою швидкістю реакції, на відміну від продуктів, які мають компактную форму і в яких низька питома поверхня спричиняє малу швидкість реакції.

Іншими словами, твердий матеріал на основі металевих гексаціанофератів, що зв'язує неорганічні забруднення, повинен, поряд з іншим, мати чудову механічну і хімічну стабільність, високий коефіцієнт спорідненості або очищення від забруднень, високу хімічну активність і гарну селективність.

Ці властивості повинні отримуватися при мінімальній кількості неорганічного фіксуючого агента типу гексаціаноферату металу.

Крім того, особливо у випадку фіксації радіоактивних елементів, необхідно, щоб твердий композитний матеріал, що зв'язує неорганічні забруднення, можна було легко зберігати і/або склувати, без ризику та у відомі способи.

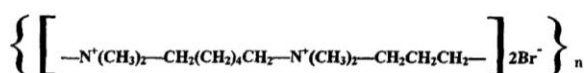
І нарешті, цей матеріал повинний мати цілком відтворювані і регульовані властивості та склад і виготовлятися у надійний спосіб.

Отже, метою даного винаходу є створення твердого композитного матеріалу на основі гексаціаноферату металу, який фіксує неорганічні забруднення, позбавлений недоліків, вад, невіддільних властивостей і обмежень відомого твердого композитного матеріалу, що фіксує неорганічні забруднення, описаного у патенті Франції А-2765812, який вирішує проблеми матеріалів попереднього рівня техніки і який, крім того, відповідає усім зазначеним вище вимогам.

Ця, а також інші цілі досягаються даним винаходом шляхом створення твердого композитного матеріалу, який фіксує неорганічні забруднення, оснований на гексаціанофераті металу, складається з твердого носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру, з яким зв'язаний нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворює тонкий шар, і який відрізняється тим, що зазначеним полімером є незшитий полімер, що як аніонообмінні групи містить тільки групи четвертинного амонію, і тим, що зазначений полімер не містить первинних, вторинних і третинних аміногруп.

У кращому варіанті здійснення винаходу зазначеним аніонообмінним катіонним полімером є Полібрен® (торгова марка, зареєстрована фірмою Abbot Laboratories), або гексадиметринбромід, або $\text{poly}[(\text{N},\text{N},\text{N}',\text{N}''\text{-тетраметилтриметиленгексаметилендіамонійдібромід}) (\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{N}_2)_x]$, № CAS [2 8728-55-4], який є водорозчинним полімером, широко застосовуваним у біохімічних технологіях, і який містить тільки групи четвертинного амонію.

Полібрен® має таку хімічну формулу:



Матеріал відповідно до винаходу суттєво відрізняється від матеріалів попереднього рівня техніки і, зокрема, від матеріалів, розкритих у патенті Франції А-2765812.

Справді, згідно з даним винаходом здійснюється добір обмеженого, специфічного сімейства полімерів серед існуючих численних катіонних полімерів, згаданих у цитованому вище документі. Це обмежене сімейство полімерів відповідно до винаходу має ту специфічну особливість, що її полімери містять як аніонообмінні групи тільки групи четвертинного амонію і не містять первинних, вторинних і третинних аміногруп, і крім того, ці полімери не є зшитими.

Як виявилось, дані специфічні полімери дозволяють вирішити проблеми, властиві матеріалам попереднього рівня техніки і, зокрема, матеріалам, розкритим у патенті Франції А-2765812, і істотно поліпшують властивості цих композиційних матеріалів.

Матеріали відповідно до даного винаходу позбавлені недоліків, вад, невіддільних властивостей і обмежень матеріалів, розкритих у вищезгаданому документі і відповідають переліченим вище критеріям і вимогам. Використаний відповідно до винаходу специфічний полімер має чудову адгезію до носія, такого, як двоокис кремнію, і при цьому не потребує ніякої зшивки.

Запропонований полімер відмінно зв'язується з носієм, без зшивки або фіксації за рахунок ковалентного зв'язування. Для подальших процесів синтезу ця адгезія є достатньою для того, щоб зв'язати й осадити гексаціаноферат металу. Завдяки тому, що полімер не містить первинних, вторинних і третинних аміногруп, виключається утворення нестабільних комплексів металів, а також наступне виділення з матеріалу іонів металів, таких як мідь.

З цієї причини властивості композиційного матеріалу відмінно регулюються, вони є стабільними і не схильні до випадкових змін.

Плівка полімеру міцно зв'язується з носієм і є дуже стабільною. Можна вважати, що чудова адгезія до носія такого полімеру, як Полібрен®, обумовлена взаємодією між групами четвертинного амонію NR_4^+ у полімері і силанольними групами носія.

Застосування в матеріалі відповідно до винаходу описаних вище специфічних полімерів також вигідно впливає на спосіб одержання матеріалу, що докладно описаний нижче.

Зокрема, застосування катіонних полімерів, що містять тільки групи четвертинного амонію, що є розчинними у воді, дає можливість адсорбувати полімер у водному середовищі без попереднього сушіння носія і при зменшеному часі контакту для того, щоб обходитися без стадії зшивки, здійснюваної при 60°C , і щоб виключити утворення комплексів таких металів, як мідь, у розчині під час виконання стадії осадження нерозчинного комплексу, яким є гексаціаноферат міді. Це є відмінною ознакою у порівнянні з полімерами попереднього рівня техніки, такими, як PEI і PBI, котрі за результатами спостережень утворюють нестабільні комплекси.

Дійсно, полімер, застосовуваний відповідно до винаходу, не містить первинних і вторинних аміногруп, що запобігає утворенню комплексів з такими іонами металів, як іони міді. Стадії остаточного промивання істотно скорочені.

Матеріал відповідно до винаходу має специфічну структуру, в якій неорганічний фіксуєчий агент як такий, тобто гексаціаноферат металу, має вигляд тонкого шару, мобілізованого на полімерній фазі, фіксований на носії, причому зазначений носій є твердим і, що вигідно, механічно і хімічно стабільним, який є відокремленим і захищеним від впливу середовища підстилковим шаром полімеру.

Завдяки цьому матеріал відповідно до винаходу також є механічно і хімічно стабільним, поєднує свою стабільність з високою швидкістю реакції і є чудово пристосованим до влаштування в колоні.

Так, наприклад, матеріал відповідно до винаходу показав цілком стабільні механічні властивості після промивання в колоні чистою водою протягом декількох днів, що відповідало більш, ніж 10000 об'ємів колоні.

У матеріалі відповідно до винаходу аніон гексаціаноферату адсорбується на полімері за рахунок взаємодії електростатичного типу і завдяки цьому міцно зв'язується з носієм.

Зв'язок, що існує між аніонною частиною, гексаціанофератом металу і носієм, покритим аніонообмінним полімером, є електростатичного типу і не належить до слабких зв'язків механічної природи, а в суттєвій мірі залучає до своєї дії явища адсорбції в порах, які мають місце у просочених гексаціанофератів, наприклад, на силікагелі.

Гексаціаноферат осаджується рівномірно, по всій модифікованій поверхні носія.

У процесах обміну в аніонообмінному полімері беруть участь усі можливі центри обміну, завдяки чому властивості матеріалу відповідно до винаходу відмінно регулюються і відтворюються, на відміну від матеріалів попереднього рівня техніки.

Крім того, оскільки всі центри аніонообмінного полімеру, використані згідно з даним винаходом, являють собою центри четвертинного амонію, що забезпечують стабільний зв'язок, і оскільки в полімері відсутні інші центри типу первинних, вторинних і третинних аміногруп, що дають нестабільні комплекси, надлишку металу, наприклад, залишкової міді, що є спроможною виділитися й у подальшому утруднювати процес фіксації, вже немає на поверхні матеріалу.

Крім того, матеріал відповідно до винаходу має поверхню контакту того ж порядку величини, що і питома поверхня вибраного носія. Завдяки цьому реакційна спроможність гексаціаноферату збільшується порівняно з досягнутою у попередньому технічному рішенні.

Коефіцієнт розподілу матеріалу відповідно до винаходу, що переважно складає від 10000 до 100000 на 1 грам матеріалу, збільшується в порівнянні з коефіцієнтом розподілу масивних гексаціанофератів, але кількість використаного гексаціаноферату при цьому є набагато меншою від кількості гексаціаноферату, просоченого на двоокису кремнію у попередньому технічному рішенні.

ню.

Таким чином, матеріал відповідно до винаходу звичайно містить закріплений гексаціаноферат металу в кількості від 1 до 10%(мас), краще - від 2 до 3%(мас), у розрахунку на масу носія, що є помітно менше від кількості 30% гексаціанофератів, просочених на двоокису кремнію у цитованих вище відомих технічних рішеннях.

Кількість фероціаніду, що закріплюється і викидається після його використання, є обмеженою, а рівень ефективності досягається такий самий при кількості гексаціаноферату, наприклад, у 10 разів меншою, оскільки ефективно діє весь закріплений продукт.

Завдяки саме цьому запропонований даним винаходом матеріал, який є стабільним і по суті неорганічним, можна, зокрема, легко зберігати і/або оскловувати, чого матеріали попереднього рівня техніки робити не дозволяли. Зокрема, використовуваний у ньому твердий носій може вибиратися серед відповідних і придатних для описаного застосування матеріалів, відомих фахівцям у даній галузі. Такі тверді носії можуть бути органічними або неорганічними і в будь-якому випадку задовольняти вимозі механічної та хімічної стабільності.

Отже, носій бажано вибирати серед таких неорганічних оксидів, як двоокис кремнію, оксид алюмінію, двоокис титану, двоокис цирконію, діатомітова земля, серед скляних матеріалів і цеолітів; при цьому кращим носієм є двоокис кремнію, який є легкодоступним і має прийнятну вартість.

Цей носій може використовуватися у будь-якій формі, наприклад, у формі часток (гранул, бусинок або сфер), волокон і т. п., або у формі мембрани, порожнистої трубки, тканого або нетканого матеріалу, тощо.

Гранулометричний склад носія у формі часток визначається розміром цих часток, наприклад, діаметром, якщо це сферичні частки, і може змінюватися в широких межах, звичайно від 1 до 500мкм, у кращому варіанті складати 10мкм і більше, а в ще кращому - 30мкм і більше, наприклад, при випробуваннях у колонах.

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

У кращому варіанті здійснення носій є пористим, щоб мати можливість краще зафіксувати полімер.

Середній розмір пор носія може бути різним і в кращому варіанті складає від 100 до 1000 Ангстрем.

Фіксуєчий неорганічний забруднення аніонообмінний полімер твердого композитного матеріалу за даним винаходом являє собою органічний полімер, у котрому передбачені катіонні групи. При цьому всіма аніонообмінними катіонними групами є групи четвертинного амонію і, зокрема, наприклад, групи NR₄⁺.

Крім того, дуже важливим є те, що специфічний полімер за даним винаходом не містить первинних або вторинних аміногруп, що утворюють нестабільні комплекси з іонами металів, якими є, наприклад, іони міді.

У кращому варіанті органічний полімер вибирають серед матеріалів, відомих під назвою Полі-

брен®, формула якого наведена вище.

Застосовуваний специфічний полімер, як-от Полібрен®, утворює адгезивний шар або тонку плівку на поверхні носія шляхом адсорбції на носії, не потребуючи залучення до фіксації механізмів ковалентного зв'язування і/або зшивання. Отже, ці стадії виключаються зі способу одержання даного матеріалу.

Гексаціанофератом металу, що зв'язується з аніонообмінним полімером, може бути будь-який гексаціаноферат, відомий фахівцю в даній галузі техніки; його можна вибрати, наприклад, серед гексаціанофератів міді, кобальту, цинку, кадмію, нікелю і заліза, а також сумішей гексаціанофератів зазначених металів.

Крім того, винахід стосується способу одержання твердого композитного матеріалу на основі зазначених вище гексаціанофератів, що фіксує неорганічні забруднення, причому цей спосіб відрізняється тим, що він включає у себе такі стадії:

- просочення твердого носія водним розчином незшитого аніонообмінного полімеру, що містить як аніонообмінні тільки групи четвертинного амонію і не містить первинних, вторинних і третинних аміногруп, для утворення плівки зазначеного полімеру на зазначеному твердому носії;
- промивання демінералізованою водою і необов'язкове сушіння у вакуумі;
- просочення твердого носія, покритого в такий спосіб плівкою аніонообмінного полімеру, водним розчином гексаціаноферату лужного металу;
- промивання демінералізованою водою і необов'язкове сушіння у вакуумі зазначеного твердого носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру, на якому закріплений гексаціаноферат лужного металу;
- додавання водного розчину солі металу до зазначеного покритого твердого носія для утворення фіксуючого неорганічного забруднення твердого композитного матеріалу, що містить твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, на якому закріплений нерозчинний гексаціаноферат металу, що утворює тонкий шар;
- промивання демінералізованою водою і необов'язкове сушіння у вакуумі.

У порівнянні з відомим способом, описаним у патенті Франції А-2765812, де застосовуються неспецифічні катіонні полімери, спосіб відповідно до даного винаходу за рахунок застосування описаних вище специфічних полімерів і переважно Полібрену® має численні переваги і, в тому числі те, що:

- адсорбція розчинного у воді полімеру проводиться у водному середовищі на основі водного розчину, а не в органічному середовищі, без попереднього сушіння носія у вакуумі, причому час їх контакту є скороченим, наприклад, до 1 години;
- адгезія полімеру до носія, наприклад, двоокису кремнію, є чудовою і дозволяє обходитися без стадій зшивання, що проводиться при температурі 60°C (і є дуже тривалою), і фіксації шляхом ковалентного зв'язування; крім того, взагалі відсутня стадія, на якій створюються катіонні групи, оскільки полімер із самого початку містить необхідні катіонні групи.

Іншими словами, відповідно до винаходу тонка

плівка полімеру із сильною адгезією утворюється за одну стадію адсорбції за рахунок простого контакту (без обробки у вакуумі протягом тривалого часу), наприклад, протягом 1 години, без попереднього сушіння і зшивання, не залучаючи, щонайменше, три тривалі і складні стадії, що можуть тривати до 48 годин, є енергоємними і потребують обробки у вакуумі при нагріванні.

Крім того:

- закріплення аніону гексаціаноферату шляхом просочення розчином гексаціаноферату лужного металу можна здійснювати у спрощений спосіб, переважно, у чистій воді; це обумовлено тим, що кількість іонізованих груп на плівці специфічного полімеру відповідно до винаходу не залежить від величини рН, на відміну від полімерів, що містять функціональні групи первинних, вторинних і третинних амінів (PEI, PBI), ступінь іонізації яких залежить від рН;

- у ході виконання стадії осадження нерозчинного гексаціаноферату металу запобігається утворення в розчині комплексів з іонами металів, такими як іони міді, оскільки застосовуваний відповідно до винаходу полімер на зразок Полібрену® не містить первинних, вторинних і третинних аміногруп, дозволяючи уникнути утворення комплексів із міддю.

Іншими словами, у ході виконання стадії осадження гексаціаноферату металу, такого, як гексаціаноферат міді, не утворюються комплекси між полімером, наприклад, Полібреном®, і іонами металів розчину, наприклад, іонами міді, оскільки атоми азоту є тут наявними у формі четвертинного амонію, який не містить вільних пар електронів, на відміну від застосування обробки носія, наприклад, із двоокису кремнію іншими полімерами, на зразок PEI і PBI, або від застосування амінованого двоокису кремнію, для яких спостерігається утворення нестабільних комплексів між атомами азоту і металу, наприклад, міді.

Отже, згідно з даним винаходом та у зв'язку з відсутністю явища виділення іонів металу з матеріалу сильно скорочується тривала процедура промивання, що слідує за стадією контактування носія з розчином солі металу.

Таким чином, запропонований спосіб, який включає застосування специфічних катіонних полімерів і ґрунтується на відомих і добре освоєних процесах, є простим, надійним і цілком відтворним, забезпечує можливість одержання кінцевого продукту з характеристиками, складом і властивостями, що визначаються однозначно і не схильні до випадкових варіацій.

Спосіб одержання матеріалу за даним винаходом цілком відрізняється від відомих способів попереднього рівня техніки і, зокрема, від тих, що ґрунтуються на простому осадженні на носій.

І нарешті, винахід стосується способу фіксації, щонайменше, одного неорганічного забруднення, такого як катіони металів, наявного у розчині, шляхом приведення у контакт зазначеного розчину з твердим композиційним матеріалом, що зв'язує описані вище неорганічні забруднення.

Нижче винахід описаний більш докладно з роз'ясненням, зокрема, способу одержання запропонованого матеріалу.

Перша стадія цього способу полягає у просочуванні твердого носія розчином органічного полімеру.

Кращим твердим носієм, який вибирають серед зазначених вище відповідних матеріалів, є двоокис кремнію Lichrospher® 100 виробництва фірми Merck®. Полімер також вибирають серед зазначених вище, причому кращим є матеріал марки Полібрен® (PB) і, зокрема, такий, що має молекулярну масу від 4000 до 6000 г/моль і виробляється фірмою SIGMA ALDRICH®.

Згідно з корисною ознакою даного винаходу, розчином полімеру є його розчин у воді, якою може бути, наприклад, демінералізована вода.

Звичайно цей розчин має концентрацію від 20 до 100г/л.

Просочення проводять у стані контактування твердого носія з розчином полімеру протягом достатнього часу, який відповідно до винаходу є надзвичайно коротким і складає, наприклад, 1 годину (замість 24-48 годин при застосуванні інших полімерів), у результаті чого утворюється рівномірне покриття полімеру на твердому тілі. Це покриття ізолює і захищає твердий носій, повторює його форму і пористість і зберігає незміненою його питому поверхню.

Закріплення полімеру на твердому носії визначається, по суті, явищем адсорбції, що характеризується електростатичною взаємодією. Відповідно до даного винаходу це закріплення є досить міцним, причому немає необхідності в щепленні полімеру за допомогою ковалентних зв'язків.

Таким чином, по завершенню цієї стадії безпосередньо утворюється твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру.

Передбачається, що термін «плівка» означає, як уже зазначалося вище, рівномірне покриття по всій поверхні твердого носія, що зберігає практично всю питому поверхню носія.

Звичайно товщина плівки складає від 2 до 3нм.

Одержану таким чином конструкцію промивають водою і, в разі потреби, просушують у вакуумі.

На наступній стадії носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру, просочують водним розчином гексаціано-(II) або (III) ферату лужного металу.

У кращому варіанті цим розчином є чистий розчин у демінералізованій воді.

Вихідний гексаціаноферат лужного металу вибирають, переважно, серед гексаціано-(II) ферату натрію, гексаціано-(III) ферату натрію, гексаціано-(II) ферату калію або гексаціано-(III) ферату калію.

Водний розчин гексаціаноферату лужного металу, що застосовується може мати різну концентрацію. Зокрема, концентрація лужного металу, наприклад, калієвої або натрієвої солі гексаціано-(II) ферату або гексаціано-(III) ферату складає, переважно, від 1 до 100г/л, наприклад, 50г/л.

Крім того, водний розчин гексаціаноферату, що застосовується готують у такому розрахунку, щоб масовий відсоток лужного металу, зокрема калієвої або натрієвої солі гексаціано-(II) ферату або гексаціано-(III) ферату, складав від 5 до 10%, від кількості просочуваного носія, яким практично є вихідний твердий носій, наприклад, двоокис крем-

нію.

Розчин для просочування не потребує підтримання певної величини рН, стабілізованої, регульованої і контрольованої, наприклад, за допомогою буфера. Для цього використовується водний розчин, бажано, у чистій демінералізованій воді.

Таким чином здійснюється фіксація аніонної частини $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ на катіонних групах полімеру за рахунок утворення електростатичних зв'язків, сила яких залежить від середовища, що використовується. Отримувана при цьому фіксація у загальному випадку є кількісною, тобто, в ній приймають участь усі катіонні центри полімеру. Отже така фіксація за своєю природою не носить випадкового характеру.

Твердий носій, покритий у такий спосіб плівкою аніонообмінного полімеру, на якому зафіксований гексаціаноферат лужного металу, далі промивають і, в разі потреби, сушать.

Операція промивання має на меті видалення солей гексаціаноферату лужного металу, що не зафіксувалися на полімері, і дає можливість одержати фіксуючий композитний матеріал, у котрому більше не міститься вільного, незв'язаного гексаціаноферату, здатного виділятися в розчин.

Промивання проводять демінералізованою водою.

Кількість використаного промивного розчину може бути різною і звичайно складає від 100 до 1000мл/г оброблюваного продукту.

Наступною стадією є обробка водним розчином солі металу твердого носія, покритого плівкою аніонообмінного полімеру з фіксованим на ній аніоном гексаціаноферату.

При цьому використовується водний розчин солі металу, який відповідає цільовому нерозчинному гексаціаноферату, зазначеному вище.

Цей метал вибирають, наприклад, серед міді, кобальту, цинку, кадмію, нікелю, заліза і т.п. Таким чином, сіль металу може бути, наприклад, нітратом, сульфатом, хлоридом або ацетатом одного з цих металів при концентрації у водному розчині, переважно, від 0,01 до 1моль/л, і краще, якщо від 0,02 до 0,05моль/л. Крім того, кількість солі, яка використовується, складає, як правило, приблизно 0,4ммоль/г оброблюваного носія.

Обробка водним розчином солі металу не потребує підтримання певних величин рН за допомогою буферного розчину. Для цієї обробки використовується водний розчин у чистій, демінералізованій воді.

І нарешті, на останній стадії промивають отриманий кінцевий продукт, який, таким чином, містить твердий носій, покритий плівкою аніонообмінного полімеру із закріпленим на ній нерозчинним гексаціанофератом металу у формі тонкого шару.

Остаточну стадію промивання проводять таким самим чином і в таких самих умовах, що і стадію промивання, описану вище, із використанням чистої, демінералізованої води.

У демінералізовану воду бажано додавати сіль лужного металу, наприклад, сіль натрію, аніон якої у кращому варіанті є таким самим, що й аніон солі металу, використаної на попередній стадії, і крім того, що не обов'язково, відповідну кислоту;

отже, можна додавати, наприклад, нітрат натрію й азотну кислоту.

Ця операція промивання дає можливість видалити надлишок солі металу й одержати стабільний кінцевий продукт, що має цілком визначений склад.

Тривалість цієї операції є істотно скороченою у порівнянні з відомим технічним рішенням, оскільки отримуваний матеріал не містить нестабільних комплексів, які можуть виділятися в розчин.

Завершальною у цьому процесі є стадія сушіння в умовах, аналогічних тим, що описані вище.

Звичайно сушіння проводять доти, поки маса носія не стає практично постійною.

Вміст неорганічного фіксуючого агента, тобто, нерозчинного гексаціаноферату металу, закріпленого на аніонообмінному полімері, звичайно складає від 1 до 10%(мас), наприклад, 3%(мас.) від маси неорганічного носія, наприклад, двоокису кремнію. Шляхом аналізу методом нейтронної активації було встановлено, що атомне співвідношення M_2/Fe може змінюватися від 1 до 5, не впливаючи на фіксаційні властивості, зокрема, що стосуються видалення забруднень.

Запропонований твердий композиційний матеріал, що фіксує неорганічні забруднення, може застосовуватися зокрема, але не винятково, у способі фіксації, щонайменше, одного неорганічного забруднення, наприклад, катіона металу, присутнього у розчині, причому в цьому способі зазначений розчин приводять у контакт із зазначеним твердим композитним матеріалом, що фіксує неорганічні забруднення.

Матеріали відповідно до винаходу є особливо підходящими для такого застосування у зв'язку з їхніми чудовими властивостями, якими є високі обмінна ємність, селективність і швидкість реакції.

Така відмінна ефективність досягається при зниженому вмісті неорганічного фіксуючого агента, яким є нерозчинний гексаціаноферат.

Крім того, чудові властивості, що стосуються стійкості і механічної стабільності матеріалу відповідно до винаходу і обумовлені його специфічною структурою, дозволяють улаштовувати матеріал у колонах для здійснення безперервного процесу фіксації, наприклад, у псевдозрідженому шарі, який, таким чином, можна легко вводити до складу існуючої установи, наприклад, у лінії обробки, що складається з декількох стадій.

Завдяки чудовій хімічній стабільності матеріалу відповідно до винаходу розчини, що обробляються.

у запропонований спосіб із застосуванням даного твердого композитного матеріалу, що фіксує неорганічні забруднення, можуть бути найрізноманітнішими і містити навіть корозійні агенти, кислоти, основи та інші речовини.

Матеріал відповідно до винаходу може використовуватися, зокрема, у розчинах з дуже широким діапазоном величин рН. Наприклад, обробляється за його допомогою можуть водні розчини азотної кислоти з концентраціями в інтервалі, наприклад, від 0,1 до 3моль/л, кислоти або нейтральні розчини з величинами рН, що досягають 8, основні розчини і т.п. Проте можуть мати місце випадки, коли природу твердого носія потрібно приводити у

відповідність до природи оброблюваного розчину. Так, наприклад, відомо, що двоокис кремнію, звичайно, не є стабільним в основному середовищі і що в такому випадку бажано використовувати твердий носій, наприклад, із двоокису титану. Такий композиційний матеріал можна використовувати в лужних середовищах з величинами рН, що досягають 12.

Неорганічним забрудненням, що піддається фіксуванню у спосіб за даним винаходом, може бути будь-яке неорганічне забруднення і, в тому числі, таке, що складається із (або є на основі) металу або його ізотопу, переважно, радіоактивного ізотопу цього металу, що може бути наявним у розчині.

Таке забруднення може бути, переважно, у формі аніонних комплексів, колоїдів, катіонів і їхніх сумішей.

У кращому варіанті здійснення об'єктом застосування даного винаходу є катіонні забруднення із елементів, що входять у групу Tl, Fe, Cs, Co, Ru, Ag , і т.п., та їх ізотопів і особливо радіоактивних ізотопів, зокрема, $^{58}Co, ^{60}Co, ^{55-59}Fe, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{103}, ^{105}, ^{106}, ^{107}Ru$. Що стосується катіонів металів, то ними можуть бути, зокрема, катіони цезію або талію: Cs^+, Tl^{2+} .

Аніонним комплексом може бути, наприклад, RuO_4^{2-} .

Кращим варіантом застосування матеріалу відповідно до даного винаходу є фіксація цезію, котрий робить значний внесок в активність гамма-випромінювання рідин у ядерній промисловості і котрий вибірково фіксуються гексаціанофератами.

Концентрація катіонних забруднень може змінюватися в широкому діапазоні і складати, наприклад, (для кожного забруднення) від 0,1 пікограмів до 100мг/л, переважно, від 0,01мг/л до 10мг/л.

Розчином, оброблюваним у спосіб за даним винаходом, є, переважно, водний розчин, який, крім таких забруднень, як один або декілька катіонів, може як об'єкти фіксації містити інші солі, такі як $NaNO_3, LiNO_3, Al(NO_3)_3$, або будь-яку розчинну сіль лужного чи лужноземельного металу, причому концентрація солі може досягати 2моль/л. Крім того, як зазначено вище, розчин може містити кислоти, основи і навіть органічні сполуки.

Крім того, розчин, що підлягає обробці, може мати чистий органічний розчинник, такий як етанол (абсолютний спирт), ацетон, або інший органічний розчинник, суміш органічних розчинників або суміш води й одного чи декількох органічних розчинників, що змішуються з водою.

Таким чином, матеріал відповідно до винаходу має ту перевагу, що за його допомогою можна очищати розчини, котрі не піддаються очищенню органічними смолами.

Ці розчини можуть містити технологічні рідини, промислові стічні води або інші стоки, зокрема, підприємств ядерної промисловості, ядерних установок, або з інших об'єктів, пов'язаних із ядерною промисловістю.

Серед різноманітних рідин і стоків у ядерній промисловості, із ядерних установок і з підприємств, що використовують радіонукліди, котрі можуть оброблятися у спосіб за даним винаходом, можна назвати, наприклад, такі, що охолоджують

води з ядерних енергетичних установок, і всілякі стоки, що контактують із радіоізотопами, такі як усі промивні водні розчини, розчини після регенерації іонообмінних смол і т.п.

Проте очевидно, що спосіб за даним винаходом також можна застосовувати і в неядерній промисловості, а також в інших промислових галузях.

Так, здатність гексаціанофератів вибірково фіксувати талій може давати перевагу при очищенні стоків на цементних заводах, дозволяючи зменшувати або цілком виключати викиди і стоки цього елемента, що є небезпечною отрутою.

Було відзначено, що спосіб фіксації відповідно до винаходу здійснюють переважно у безперервному процесі, катіонообмінний матеріал відповідно до винаходу має, переважно, форму часток, якими, таким чином, заповнюють, наприклад, колону, де даний матеріал утворює псевдозріжджений шар, зрідження якого забезпечується за рахунок подачі оброблюваного розчину. Проте даний спосіб фіксації може здійснюватися також у перервному процесі, "партіями", де іонообмінний матеріал і оброблюваний розчин приводять один з одним у контакт, переважно, при перемішуванні. Наповнення матеріалом колони дає можливість обробляти великі кількості розчину при високих витратах останнього.

Час контакту оброблюваного розчину з іонообмінним матеріалом може варіювати і складати від 1 хвилини до 1 години при безперервній роботі і від 10 хвилин до 24 годин при обробці "партіями".

При завершенні процесу фіксації твердий композитний фіксуючий (обмінний) матеріал згідно з даним винаходом, у якому, наприклад, катіони металу гексаціаноферату обмінялися на катіони, наявні в розчині, може зберігатися безпосередньо, оскільки він має дуже високу механічну і хімічну стабільність, а його практично неорганічна природа допускає таке зберігання без розкладання продукту, що призводить до виділення водню, або відпрацьований продукт може бути оброблений таким чином, наприклад, шляхом оскування, щоб забезпечити можливість його тривалого зберігання.

Метод оскування є особливо підходящим у тому випадку, коли зафіксовані катіони являють собою радіоактивні ізотопи і коли носієм є двоокис кремнію.

Матеріал відповідно до винаходу завдяки його специфічній структурі і на відміну від відомих іонообмінних матеріалів на основі гексаціанофератів може бути безпечно перетворений на склоподібну масу, оскільки кількості неорганічного фіксуючого матеріалу є обмеженими, а видалення забруднення на повітрі - безпечним.

І нарешті, існує також можливість вимивання зафіксованого катіону, наприклад, катіону радіоактивного елемента, шляхом селективного розчинення носія, наприклад, за допомогою концентрованого розчину гідроксиду натрію.

Можливість безпечної і надійної зберігання та обробки, наприклад, шляхом оскування запропонованого даним винаходом матеріалу на основі гексаціаноферату, являє собою одну з переваг даного винаходу і подає рішення однієї з важливих

невирішених проблем, властивих усім відомих іонообмінним матеріалам рівня техніки, як суцільним, так і композитним.

Нижче подані Приклади, що без будь-яких обмежень для об'єму і суті даного винаходу ілюструють спосіб одержання запропонованих твердих іонообмінних композитних матеріалів і результати, отримані при використанні цих композитних твердих матеріалів у рамках способу фіксації катіонів відповідно до винаходу, застосованого для фіксації цезію з радіоактивних стоків.

Приклад 1

У цьому прикладі описаний синтез гексаціанофератів у тонкому шарі, де гексаціаноферати є іміобілізованими на двоокис кремнію, покритому фазою аніонообмінного полімеру, яку одержують у спосіб згідно з даним винаходом, тобто, із Полібрену®, та у відомий спосіб згідно з патентом Франції А-2765812.

Приклад 1А

У цьому прикладі, виконаному відповідно до даного винаходу, аніонообмінним полімером є Полібрен®, що має таку структуру і характеристики: молекулярна маса від 4000 до 6000г/моль.

Матеріали і методика експерименту

Носій - двоокис кремнію (Silica Gel 100® виробництва фірми MERCK®, розмір часток від 0,063 до 0,200мм, поруватість 100мкм - просочували розчином Полібрену® виробництва фірми Sigma Aldrich шляхом приведення його в контакт у колоні протягом 1 години з 15% розчином полімеру в демінералізованій воді.

Покритий у такий спосіб носій промивали демінералізованою водою і просушували у вакуумі.

Обмінну ємність носія вимірювали при величині рН 7 шляхом адсорбції 1М розчину NaCl і здійснення обміну з 0,5М розчином NaNO₃.

Ємність аніонообмінного матеріалу складала 0,5 мг-екв./г двоокису кремнію.

Після цього проводили Стадію 1 експерименту.

Стадія 1

Носій, на якому адсорбований аніонообмінний матеріал, просочували 1М розчином хлориду натрію, після чого проводили Стадію 2.

Стадія 2

Носій, покритий тонкою плівкою аніонообмінного матеріалу, приводили в контакт з (тобто просочували) концентрованим розчином (50г/л) гексаціаноферату натрію у воді (без буфера).

Потім носій промивали демінералізованою водою.

Гексаціано-(II) ферат міді утворювали на покритій плівкою поверхні шляхом додавання водного розчину (0,02М) нітрату міді (II) у демінералізованій воді.

Стадія 3

Надлишок гексаціаноферату міді видаляли шляхом промивання демінералізованою водою з розчином нітрату натрію.

Результати елементного аналізу отриманого кінцевого продукту наведені нижче, в Табл.1.

Приклад 1В

У цьому прикладі відповідно до винаходу, іонообмінним полімером так само був Полібрен®, аналогічний використовуваному в Прикладі 1.

Методика експерименту така сама, як у Прикладі 1А, за винятком того, що з неї виключена Стадія 1.

Результати елементного аналізу отриманого кінцевого продукту наведені нижче, в Таблиці 1.

Приклад 1С (для порівняння)

У цьому прикладі одержували твердий композитний матеріал згідно не з даним винаходом, а з

документом Франції А-2765812.

При цьому аніонообмінний полімер одержували із поліетиленіміну (ПЕІ), а не з Полібрену®.

Методика експерименту й отримуваний продукт були такими, як описано у документі Франції а-2765812.

Таблиця 1

Елементний склад матеріалів на основі гексаціаноферату міді згідно з даним винаходом і згідно з документом Франції А-2765812 (масові відсотки взяті відносно вираженої в грамах маси двоокису кремнію)

Зразок	Спосіб синтезу	Cu, % (мас.)	Fe, % (мас.)	Атомне співвідношення Cu/Fe
Приклад 1С (порівняння)	Стадії 1, 2, 3	1,75	1,93	0,8
Приклад 1А	Стадії 1, 2, 3	0,97	0,78	1,15
Приклад 1В	Стадії 2, 3	0,96	0,50	1,77

Стабільність продуктів, одержаних відповідно до даного винаходу, показана в Табл.2. По цих результатах можна бачити, що з продуктів на основі Полібрену®, одержаних згідно з даним винаходом, в ході "операцій промивання наприкінці синтезу виділяється дуже мала кількість заліза і практично не виділяється мідь, у порівнянні з отриманим згідно з документом Франції А-2765812 продуктом, що містить ПЕІ полімер.

Таблиця 2

Концентрація міді і заліза, що виділяється в ході операцій промивання

Зразок продукту	Загальна концентрація [Cu ²⁺], мг/л	Концентрація [Fe ²⁺], мг/л
Приклад 1С (порівн.)	12	50
Приклад 1А	8	6
Приклад 1В	1	2

Приклад 2. Випробування з фіксації цезію

У даному прикладі проведені дослідження щодо фіксації радіоактивних ізотопів ¹³⁴Cs і ¹³⁷Cs, наявних у різноманітних стоках і різноманітних продуктах на основі гексаціанофератів, а саме:

- у композитних іонообмінних матеріалах згідно з даним винаходом, отриманих так, як описано в Прикладах 1А і 1В;

- у матеріалі, отриманому за методикою документа Франції А-2765812 так, як описано у Прикладі 1С.

Селективність стосовно цезію для фаз продуктів і композитних матеріалів визначали як константу Kd (1) розподілу між твердою фазою і рідкою фазою, навантаженими ізотопами ¹³⁴Cs і ¹³⁷Cs, за формулою:

$$Kd = \frac{\text{кількість фіксованого Cs}^* \text{ на 1г твердої фази}}{\text{кількість Cs}^* \text{, що залишився, на 1мл(1) розчину}}$$

Чим вищою є величина Kd, тим більшою є частка цезію, зв'язаного з твердою фазою. Величина

Kd більше 10000 для періоду контакту 24 години відповідає відмінній спорідненості цезію з твердою фазою.

У даному прикладі оброблялися реальні радіоактивні стоки ядерного реактора Osiris Центра ядерних досліджень SACLAY, характеристики радіоактивності яких наведені в Табл.3. Цими стоками були з одного боку охолоджуюча вода з реактора, що позначена в таблиці як "OSI" і має нейтральну величину рН, а з іншого боку промивний розчин після регенерації смоли, позначений у таблиці як «BF6», який являв собою 0,1М розчин азотної кислоти. З метою підвищення точності реєстрації у розчин OSI добавляли ізотопну мітку ¹³⁴Cs.

Таблиця 3

Радіоактивність оброблених розчинів, кюри/м³

	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs
OSI	1,02*	0,36**
BF6	0,52	2,96

* Додана мітка.

** Змінюється в широких межах залежно від розчину.

Випробування проводилися за такою методикою.

До 50мл оброблюваного радіоактивного розчину добавляли від 10 до 20мг продукту, і суміш перемішували протягом 10 хвилин або протягом 1 доби залежно від випробувань.

Наприкінці вибраного часового інтервалу розчин фільтрували, визначали його радіоактивність за допомогою гамма-спектрометра і порівнювали отриману величину з радіоактивністю вихідного розчину.

По отриманих в такий спосіб величинах обчислювали коефіцієнт розподілу ¹³⁷Cs, що характеризує спорідненість продукту до зазначеного елемента. Коефіцієнт розподілу визначали як відношення зафіксованої радіоактивності на 1 грам продукту до залишкової радіоактивності в

розчині на 1мл розчину. Іншими словами, коефіцієнт розподілу цезію K_d визначали згідно з формулою (2):

$$K_d = \frac{(\text{активність контрольної проби}) - (\text{активність розчину}) \cdot (\text{об'єм відфільтровано-го розчину, мл})}{[(\text{вага зразка, г}) \cdot (\text{активність розчину})]} \quad (2)$$

Чим вищою є величина K_d , тим більшою є частка цезію, утримуваного у твердій фазі. Величина K_d більше 10000 для періоду контакту 24 години

при pH 7 відповідає відмінній спорідненості цезію з твердою фазою.

Результати цих випробувань, проведених з різними періодами контакту (10 хвилин і 1 доба), різними розчинами (охолоджуюча вода "OSI" з величиною pH близько 7 і водний промивний розчин смоли «BF6», тобто 0,1М розчин азотної кислоти з pH 1) і різними зразками продуктів на основі гексаціанофератів відповідно до даного винаходу (Приклади 1А і 1В) і відповідно до документа Франції А-2765812 (Приклад 1С), наведені разом у Табл.4.

Таблиця 4

Коефіцієнт розподілу K_d цезію на різноманітних продуктах на основі гексаціанофератів (на 1г продукту)

Зразок продукту	Використовуваний протокол	Охолоджуюча вода OSI (pH ~7)		Водний промивний розчин смоли BF 6 (pH ~1)	
Період контакту		10хв. 24год.		10хв. 24год.	
Приклад 1С (порівн.)	Стадії 1, 2, 3	$>10^4$	$>10^5$	4×10^3	$3,1 \times 10^4$
Приклад 1А	Стадії 2, 3	$2,6 \times 10^3$	$>10^5$	$1,3 \times 10^3$	$6,3 \times 10^3$
Приклад 1В	Стадії 1, 2, 3	$2,5 \times 10^4$	$>10^5$	$2,5 \times 10^3$	5×10^3

Наведені результати показують, що величини коефіцієнта розподілу, отримані з продуктами за даним винаходом, є ідентичними величинам K_d для продуктів за патентом Франції А-2765812 (С. Loos-Neskovics).

Приклад 3. Випробування на видалення забруднень у колоні

Фільтрація радіоактивного розчину, яким є зазначений вище розчин OSI, крізь фази, синтезовані відповідно до даного винаходу та іншим чином і якими заповнені колоні для процесів синтезу, дозволяє визначити спорідненість цезію до цих фаз шляхом обчислення коефіцієнта видалення забруднень.

Коефіцієнт видалення забруднень визначається як відношення активності розчину перед перепусканням його крізь дану фазу до активності розчину після перепускання його крізь дану фазу:

$$F_d = \frac{(\text{активність розчину (наприклад OSI)})}{(\text{активність видаленої фракції})} \quad (3)$$

На практиці для видалення забрудненого розчину використовували трубку з подвійним фільтром, яку занурювали у 3л об'єм розчину OSI, описаного у Табл.3.

Перший із цих фільтрів був виконаний зі спеченого скла і затримував частки, грубіші за 20мкм, а фільтр, наступний за ним, мав менший розмір пор. Підключений у цю лінію перистальтичний насос відбирав зі швидкістю 3мл/хв. розчин у колону (30х5мм) із нержавіючої сталі, що містила 1г композиційного матеріалу. Колона з обох кінців була закрита фільтрами із спеченого скла і по всій висоті захищена свинцевим екраном завтовшки 5см. На виході колоні відбирали 50мл елюату в колбу для продукту вимивання кожних 250мл обробленого розчину. Всю установку поміщали в утримуючий резервуар об'ємом 10л. Активність елюатів і контрольної проби послідовно визначали за допомогою гамма-спектрометра.

Отримані таким чином результати підсумовані в Табл.5.

Таблиця 5

Залежність коефіцієнта видалення забруднень від об'єму колоні і природи композитного матеріалу

Зразок продукту	Розчин	Об'єм колоні	Швидкість потоку, мл/хв.	Коефіцієнт видалення забруднень
Приклад 1С (порівн.)	OSI+ ¹³⁴ Cs	3000	3	>6000
Приклад 1А	OSI+ ¹³⁴ Cs	5000	3	>6000
Приклад 1В	OSI+ ¹³⁴ Cs	3000	3	>6000

Слід зазначити, що наведені в цій таблиці величини є обмеженими прийнятною здатністю устаткування, яке використовується.

По цих даних можна бачити, що результати, отримані з фазами, синтезованими згідно з вина-

ходом, є такими ж задовільними, як і результати, отримані з фазами на основі відомого матеріалу зі структурою двоокис кремнію/поліетиленімін/гексаціаноферат міді.

