

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **035628**(13) **B1**(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента  
**2020.07.17**

(21) Номер заявки  
**201890230**

(22) Дата подачи заявки  
**2016.07.05**

(51) Int. Cl. **B01J 41/14** (2006.01)  
**B01J 41/04** (2017.01)  
**B01J 47/00** (2017.01)  
**G21F 9/12** (2006.01)  
**C02F 1/42** (2006.01)

**(54) СЕЛЕКТИВНАЯ К ЦЕЗИЮ СМОЛА**(31) **15175385.2**(32) **2015.07.06**(33) **EP**(43) **2018.08.31**(86) **PCT/EP2016/065841**(87) **WO 2017/005741 2017.01.12**

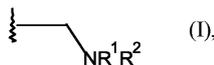
(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
**ЛАНКСЕСС ДОЙЧЛАНД ГМБХ (DE)**

(72) Изобретатель:  
**Кооп Бернд, Клиппер Райнхольд,  
Нойманн Штефан, Фанхорнэ Пьер,  
Барбир Джени (DE), Янг Тиан Лей  
(CN)**

(74) Представитель:  
**Беляева Е.Н. (BY)**

(56) Koichi Tanihara: "Preparation of Insoluble Hexacyanoferrate(II)-Macroporous Ion Exchange Resin Composites and Comparison of Their Performance as a Regenerable Ion Exchanger for Cesium", Nippon Kagaku Kaishi, 6 March 1996 (1996-03-06), pages 835-841, XP055241540, Japan DOI:http://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.835, Retrieved from the Internet: URL:https://www.jstage.jst.go.jp/article/nikkashi1972/1996/9/1996\_9\_835/\_pdf [retrieved on 2016-01-14], abstract, page 835, right-hand column - page 836, left-hand column page, 840, figures 6, 7  
Anonymous: "Amberlite IRA96", 1 January 2014 (2014-01-01), pages 1-2, XP055241556, Retrieved from the Internet: URL:http://www.desal.co.uk/pdfs/Resin/Amberlite\_IRA96.pdf [retrieved on 2016-01-14], the whole document  
WO-A2-2007101584  
US-A-5601722

(57) Изобретение относится к ионообменнику и способу получения ионообменника, причем указанный ионообменник содержит полимеры с функциональными группами формулы (I)



причем  $\begin{array}{c} | \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array}$  означает сшитый стирол/дивинилбензол-сополимерный скелет, причем R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> могут быть одинаковыми или различными и независимо друг от друга означают C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкил или H, и по меньшей мере один комплекс гексацианоферрата кобальта.

**B1****035628****035628 B1**

Изобретение касается ионообменников, которые загружают комплексом гексацианоферрата кобальта и способа их получения.

Селективное отделение или очистка цезия с целью его получения, а также для очистки водных растворов является задачей промышленности. В частности, в воде для охлаждения электростанций, а также при неисправности реактора часто образуется большое количество воды, зараженной радиоактивными изотопами цезия, которые необходимо удалить, прежде чем эта вода снова может попасть в окружающую среду.

Для удаления цезия существуют различные способы. Так, EP-A 0909447 описывает получение гранулированного комплекса гексацианоферрат кобальта, с помощью которого можно удалять радиоактивный цезий во время способов с использованием колонок из водных растворов. Недостатком этого способа является то, что образовавшийся комплекс гексацианоферрат кобальта не является износостойким и засоряет фильтр колонок.

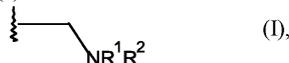
Из Nuclear Engineering and Technology, 2008, т. 40, № 6, стр. 489-496, Journal of Nuclear Materials, 2009, т. 384, стр. 146-152 и Journal of Hazardous Materials, 2009, т. 166, стр. 1148-1153 известно, что сильноосновный анионообменник с третичными аммониевыми группами, которые сначала реагируют с гексацианоферратом калия и затем с кобальтом или с растворами нитрата никеля, подходит для адсорбции цезия. Недостатком этих нагруженных, сильноосновных анионообменников является то, что эти ионообменники являются неэффективными и нельзя достичь удовлетворительной емкости для ионов цезия.

Композиционные ионообменники на основе полиакрилонитрила с применением молибдофосфата аммония известны из Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1990, т. 140, стр. 15-21 или Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, т. 296, стр. 369-374. Эти композиционные ионообменники являются более гидрофобными, чем ионообменники на основе полистирольных сополимеров с функциональными группами, и благодаря этому обладают более медленной кинетикой.

Поэтому задачей настоящего изобретения было получение ионообменников для адсорбции цезия, с помощью которых можно устранить недостатки уровня техники.

Неожиданно было обнаружено, что особые ионообменники, в частности слабоосновные анионообменники на основе сополимеров полистирола, которые загружены комплексом гексацианоферрата кобальта, способны адсорбировать ионы цезия в больших количествах.

Поэтому предметом настоящего изобретения являются ионообменники, содержащие полимер с функциональными группами формулы (I)



причем  $\text{---}$  означает сшитый стирол/дивинилбензол-сополимерный скелет, и  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  могут быть одинаковыми или различными и независимо друг от друга означают  $\text{C}_1\text{-C}_6$  алкил или H,

и по меньшей мере один комплекс гексацианоферрата кобальта.

$\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  могут быть одинаковыми или различными и независимо друг от друга означают предпочтительно метил, этил и водород. Особенно предпочтительно  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  независимо друг от друга означают метил и этил. Весьма предпочтительно  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  означают метил.

В качестве сополимеров полистирола применяют, например, сополимеры из стирола, винилтолуола, этилстирола,  $\alpha$ -метилстирола, хлорстирола или хлорметилстирола и смеси этих мономеров с поливинилароматическими соединениями (сшивающими агентами), как, например, дивинилбензол, дивинилтолуол, тривинилбензол, дивинилнафталин или тривинилнафталин.

В стирол/дивинилбензол-сополимерном скелете  $-\text{CH}_2\text{-NR}_1\text{R}_2$ -группа связана с фенильным остатком.

Предпочтительно ионообменники согласно изобретению имеют макропористую структуру.

Понятия макропористый или гелеобразный уже подробно описаны в специальной литературе, например в Seidl, Malinsky, Dusek, Heitz, Adv. Polymer Sci., 1967, т. 5, стр. 113-213. Там также описаны возможные методы измерений макропористости, например ртутная порометрия и ВЕТ-метод. В общем и предпочтительно поры макропористых бисерных полимеризатов ионообменников согласно изобретению имеют диаметр 20-100 нм.

Предпочтительно ионообменники согласно изобретению имеют монодисперсное распределение.

Монодисперсными в данной заявке называют такие вещества, в которых по меньшей мере 90 об.% или мас.% частиц имеют диаметр, который расположен вокруг среднего диаметра с интервалом  $\pm 10\%$  от его ширины.

Например, в веществе со средним диаметром 0,5 мм по меньшей мере 90 об.% или мас.% расположены с интервалом частиц 0,45-0,55 мм, в веществе со средним диаметром 0,7 мм по меньшей мере 90 об.% или мас.%, по меньшей мере, расположены с интервалом частиц 0,77-0,63 мм.

В качестве комплекса гексацианоферрата кобальта, например и предпочтительно, можно применять все комплексы из двух- и трехвалентного кобальта и гексацианоферратов щелочных металлов и/или аммония. Предпочтительной формой кобальта является двухвалентный катион кобальта. В качестве гексацианоферратов щелочных металлов и аммония можно применять, например, гексацианоферраты (II) и



В рамках этого способа соли кобальта соединяют с гексацианоферратом щелочного металла или аммония в водной среде. Затем к этому раствору добавляют ионообменник, содержащий полимер с функциональными группами (I). После этого ионообменник промывают полностью опресненной водой. Его также можно использовать без дополнительной обработки.

Также сначала можно соединять ионообменник, содержащий полимер с функциональными группами формулы (I), на этапе 1) по меньшей мере с одним гексацианоферратом щелочного металла или/и гексацианоферратом аммония и затем превращать на этапе 2) этот измененный ионообменник с помощью по меньшей мере одной соли кобальта. После этого ионообменник промывают полностью опресненной водой. Его также можно использовать без дополнительной обработки.

Также можно соединять ионообменник, содержащий полимер с функциональными группами формулы (I), на этапе 1) по меньшей мере с одной солью кобальта в водной среде и превращать на этапе 2) насыщенный ионообменник из этапа 1) с помощью, по меньшей мере, гексацианоферрата щелочного металла или аммония. Потом полученный согласно этапу 2) ионообменник промывают полностью опресненной водой. Его также можно использовать без дополнительной обработки.

Как правило, этап 2) можно проводить при различных значениях pH, в щелочной или кислотной среде. Но предпочтительно проводить реакции при значении pH 5-8, особенно предпочтительно при значении pH 6,5-7,5.

Предпочтительно получение проводят с помощью того, что ионообменник, содержащий полимер с функциональными группами формулы (I), на этапе 1) соединяют по меньшей мере с одной солью кобальта в водной среде и превращают на этапе 2) насыщенный ионообменник из этапа 1) с помощью, по меньшей мере, гексацианоферрата щелочного металла или аммония в водной среде. Затем ионообменник предпочтительно промывают полностью опресненной водой. Полученные во время этого способа ионообменники также описаны в настоящем изобретении.

Получение применяемых в способе полимеров с функциональными группами формулы (I) предпочтительно проводят следующим образом:

- a) мономерные капли, содержащие стирол и дивинилбензол и по меньшей мере один инициатор, превращают в бисерный полимеризат,
- b) бисерный полимеризат из этапа a) фталидимометилируют с помощью производных фталимида,
- c) фталидимометилированный гранульный полимеризат из этапа b) превращают в аминометилированный бисерный полимеризат и, при необходимости, на дополнительном этапе
- d) аминометилированный бисерный полимеризат превращают с помощью алкилирования в ионообменники с вторичными и/или третичными аминогруппами.

На этапе a) способа применяют стирол в качестве по меньшей мере одного моновинилароматического соединения, и дивинилбензол в качестве по меньшей мере одного поливинилароматического соединения. Также можно применять смеси двух или более моновинилароматических соединений и смеси двух или более поливинилароматических соединений.

В качестве моновинилароматических соединений в смысле настоящего изобретения на этапе a) способа предпочтительно применяют стирол.

Особенно предпочтительно применяют стирол или смесь из стирола с этилстиролом. Предпочтительным поливинилароматическим соединением в смысле настоящего изобретения для этапа a) способа является дивинилбензол.

Дивинилбензол предпочтительно применяют в количестве 1-20 мас.%, особенно предпочтительно 2-12 мас.%, более предпочтительно 4-10 мас.%, относительно мономера. Вид дивинилбензола (сшивающего агента) выбирают с учетом последующего применения бисерного полимеризата. При применении дивинилбензола также подходит дивинилбензол, имеющийся в продаже, которые кроме изомеров дивинилбензола также содержит этилвинилбензол.

Понятие бисерный полимеризат в смысле изобретения означает шарообразный, сшитый полимеризат.

Макропористый бисерный полимеризат предпочтительно получают с помощью добавления инертных веществ, предпочтительно по меньшей мере одного порогена, к мономерной смеси во время полимеризации, для образования в бисерном полимеризате макропористой структуры. Особенно предпочтительными порогенами являются гексан, октан, изооктан, изододекан, метилэтилокетон, бутанол или октанол и их изомеры. Прежде всего подходят органические вещества, которые растворяются в мономерах, но плохо растворяют или расширяют бисерный полимеризат (осадители для полимеров), например алифатические углеводороды (фабрики красителей фирмы Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

В US 4382124 в качестве порогенов применяют также предпочтительно используемые в рамках настоящего изобретения спирты с 4-10 атомами углерода для получения монодисперсных, макропористых бисерных полимеризатов на основе стирола/дивинилбензола. Далее дается обзор методов получения макропористых бисерных полимеризатов.

Предпочтительно на этапе a) способа добавляют по меньшей мере один пороген.

Полученные согласно этапу a) способа бисерные полимеризаты можно получать в гетеродисперсной или монодисперсной форме.

Получение гетеродисперсных бисерных полимеризатов проводят общими, известными специалисту

способами, например с помощью суспензионной полимеризации.

Предпочтительно монодисперсные бисерные полимеризаты получают на этапе а) способа.

В предпочтительной форме настоящего изобретения на этапе а) способа применяют мономерные капли в микрокапсулах при получении монодисперсных бисерных полимеризатов.

Для микрокапсулирования мономерных капель используют вещества, известные для применения в качестве комплексных коацерватов, особенно сложный полиэфир, природные и синтетические полиамиды, полиуретаны или полимочевина.

В качестве природного полиамида применяют предпочтительно желатины. Их, в частности, применяют в качестве коацервата и комплексного коацервата. Под желатинообразным комплексным коацерватом в смысле настоящего изобретения, прежде всего, следует понимать комбинации желатина с синтетическими полиэлектролитами. Подходящими синтетическими полиэлектролитами являются сополимеризаты с встроенными единицами, например малеиновой, акриловой, метакриловой кислот, акриламида и метакриламида. Особенно предпочтительно применяют акриловую кислоту и акриламид. Желатинообразные капсулы могут отвердевать с помощью обычных отвердителей, как, например, формальдегида или глутарового альдегида. Заключение в капсулу мономерных капель с помощью желатинообразных коацерватов и желатинообразных комплексных коацерватов подробно описано в EP 0046535 A. Известны методы заключения в капсулу с помощью синтетических полимеров. Предпочтительной является конденсация поверхность раздела фаз, при которой растворенный в мономерной капле реактивный компонент (в частности, изоцианат или хлорангидрид кислоты) реагирует со вторым, растворенным в водной фазе реактивным компонентом (в частности, амином).

Гетеродисперсные или, при необходимости, заключенные в микрокапсулы, монодисперсные мономерные капли содержат по меньшей мере один инициатор или смеси инициаторов (комбинацию инициаторов) для иницирования полимеризации. Для способа согласно изобретению предпочтительными инициаторами являются пероксисоединения, особенно предпочтительно дибензоилпероксид, дилауроилпероксид, бис-(*p*-хлорбензоил)пероксид, дициклогексилпероксидкарбонат, трет-бутилпероктоат, трет-бутилперокси-2-этилгексаноат, 2,5-бис(2-этилгексаноилперокси)-2,5-диметилгексан или трет-амилперокси-2-этилгексан, а также азосоединения, как 2,2'-азобис(изобутиронитрил) или 2,2'-азобис(2-метилизобутиронитрил).

Предпочтительно инициаторы применяют в количестве 0,05-2,5 мас.%, особенно предпочтительно 0,1-1,5 мас.% относительно мономерной смеси.

При необходимости, монодисперсные, мономерные капли в микрокапсулах также могут содержать до 30 мас.% (относительно мономера) сшитого или несшитого полимера. Предпочтительные полимеры происходят от ранее названных мономеров, особенно предпочтительно от стирола.

При получении монодисперсных бисерных полимеризатов на этапе а) способа водная фаза в другой предпочтительной форме выполнения может содержать растворенный ингибитор полимеризации. В качестве ингибиторов в этом случае можно принимать во внимание как неорганические, так и органические вещества. Предпочтительными неорганическими ингибиторами являются азотистые соединения, особенно предпочтительно гидросиламин, гидразин, нитрит натрия и нитрит калия, соли фосфористых кислот, как гидрофосфит натрия, а также серосодержащие соединения, как дитионообменник натрия, тиосульфат натрия, сульфит натрия, бисульфит натрия, тиоцианат натрия и тиоцианат аммония. Примерами органических ингибиторов являются фенольные соединения, как гидрохинон, монометилловый эфир гидрохинона, резорцин, пирокатехин, трет-бутилпирокатехин, пирогаллол и продукты конденсации из фенолов с альдегидами. Другими предпочтительными органическими ингибиторами являются азотсодержащие соединения. Особенно предпочтительными производные гидросиламина, как, например, *N,N*-диэтилгидросиламин, *N*-изопропилгидросиламин, а также сульфонируемые или карбоксилированные производные *N*-алкилгидросиламинов или *N,N*-диалкилгидросиламинов, производные гидразинов, как, например, *N,N*-гидразинодиуксусная кислота, нитрозосоединения, как, например, *N*-нитрозофенилгидросиламин, аммониевая соль *N*-нитрозофенилгидросиламина или алюминиевая соль *N*-нитрозофенилгидросиламина. Концентрация ингибитора составляет 5-1000 ч./млн (относительно водной фазы), предпочтительно 10-500 ч./млн, особенно предпочтительно 10-250 ч./млн.

Полимеризацию, при необходимости, монодисперсных мономерных капель в монодисперсном бисерном полимеризате проводят, при необходимости или предпочтительно, в присутствии одного или нескольких защитных коллоидов в водной фазе. В качестве защитных коллоидов подходят природные или синтетические водорастворимые полимеры, предпочтительно желатин, крахмал, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота или сополимеризаты из (мет)акриловой кислоты и сложные эфиры (мет)акриловой кислоты. Далее предпочтительными являются производные целлюлозы, в частности сложные и простые эфиры целлюлозы, как карбоксиметилцеллюлоза, метилгидроксиэтилцеллюлоза, метилгидроксипропилцеллюлоза и гидроксиэтилцеллюлоза. Особенно предпочтительным является желатин. Применяемое количество защитных коллоидов в общем составляет 0,05-1 мас.% относительно водной фазы, предпочтительно 0,05-0,5 мас.%.

Полимеризацию в монодисперсный бисерный полимеризат можно проводить во время альтернативной предпочтительной форме выполнения в присутствии буферной системы. Предпочтительными

являются буферные системы, которые устанавливают уровень pH водной фазы в начале полимеризации до значения от 14 до 6, предпочтительно до уровня от 12 до 8. В этих условиях защитные коллоиды с группами карбоновых кислот почти полностью или частично присутствуют в виде солей. Таким образом оказывают благоприятное воздействие на защитные коллоиды. Особенно подходящие буферные системы содержат соли фосфорной или борной кислоты. Понятия фосфат или борат в смысле изобретения также содержат продукты конденсации орто-форм соответствующих кислот и солей. Концентрация фосфата или бората в водной фазе составляет, например, 0,5-500 ммоль/л и предпочтительно 2,5-100 ммоль/л.

Скорость перемешивания при полимеризации в монодисперсный бисерный полимеризат менее критична и по сравнению с обычной бисерной полимеризацией не влияет на размер частиц. Применяют низкие скорости перемешивания, которых достаточно для поддержания суспендированных мономерных капель во взвешенном состоянии и отвода теплоты полимеризации. Для решения этой задачи можно применять различные типы мешалок. Особенно подходят рамные мешалки с осевым направлением.

Объемное отношение мономерных капель, заключенных в капсулы, к водной фазе в общем составляет 1:0,75-1:20, предпочтительно 1:1-1:6.

Температура полимеризации в монодисперсный бисерный полимеризат руководствуется температурой распада применяемого инициатора. В общем она составляет 50-180°C, предпочтительно 55-130°C. Полимеризация в общем продолжается 0,5-20 ч. Можно использовать программу установки температурного режима, при которой полимеризацию начинают при низкой температуре, например 60°C, и постепенно повышают температуру реакции во время реакции полимеризации. Таким образом, можно, например, хорошо следить за надежным протеканием реакции и обеспечить высокое превращение полимеризации. После полимеризации монодисперсный бисерный полимеризат изолируют обычными методами, например с помощью фильтрации или декантации, и, при необходимости, промывают.

Получение монодисперсных бисерных полимеризатов с помощью принципа впрыскивания или принципа высевания известно из существующих технологий и описано, например, в US-A 4444961, EP-A 0046535, US 4419245 или WO 93/12167.

Предпочтительно получение монодисперсных бисерных полимеризатов проводят с помощью принципа впрыскивания или принципа высевания.

Предпочтительно на этапе а) способа получают макропористый, монодисперсный бисерный полимеризат.

На этапе б) способа сначала предпочтительно получают амидометилирующий реагент. Для этого растворяют, например, фталимид или производное фталимида в растворителе и смешивают с формалином. Затем при дегидратации из него получается бис(фталимидо)эфир. Предпочтительными производными фталимида в смысле настоящего изобретения являются сам фталимид или замещенные фталимиды, например метилфталимид. На этапе б) способа также можно превращать производное фталимида или фталимид в присутствии параформальдегида с бисерным полимеризатом из этапа а).

В общем молярное отношение производных фталимида к бисерным полимеризатам на этапе б) способа составляет 0,15:1-1,7:1, причем также можно выбирать и другое количественное соотношение веществ. Предпочтительно применяют производное фталимида в количественном соотношении веществ 0,7:1-1,45:1 на этапе б) способа.

Формалин обычно применяют в избытке по отношению к производному фталимида, но также можно применять и другое количество. Предпочтительно на моль производного фталимида применяют 1,01-1,2 моль формалина.

В общем, на этапе б) способа применяют инертные растворители, которые подходят для расширения полимера, предпочтительно хлорированные углеводороды, особенно предпочтительно дихлорэтан или метилхлорид. Но также можно проводить способы без использования растворителей.

На этапе б) способа конденсируют бисерный полимеризат производными фталимида. В качестве катализаторов при этом применяют олеум, серную кислоту или триоксид серы, чтобы из этого потом получить SO<sub>3</sub>-аддукт производного фталимида в инертном растворителе.

На этапе б) способа обычно к производному фталимида добавляют катализатор в незначительном количестве, хотя также можно использовать большее количество. Предпочтительно молярное отношение катализатора к производным фталимида составляет 0,1:1-0,45:1. Особенно предпочтительно молярное отношение катализатора к производным фталимида составляет 0,2:1-0,4:1.

Этап б) способа проводят при температурах 20-120°C, предпочтительно 50-100°C, особенно предпочтительно 60-90°C.

Отделение эфиров фталевой кислоты и таким образом раскрытие аминотетильной группы проводят на этапе с) способа с помощью обработки фталимидометилированного сшитого бисерного полимеризата водными или спиртовыми растворами такого гидроксида щелочного металла, как гидроксид натрия или калия при температурах 100-250°C, предпочтительно 120-190°C. Концентрация натрового щелока в общем составляет 10-50 мас.%, предпочтительно 20-40 мас.%. Этот способ позволяет получение бисерного полимеризата, содержащего аминалкильные группы.

Образующийся при этом аминотетилированный бисерный полимеризат промывают полностью опресненной водой, не содержащей щелочи. Но также его можно использовать без последующей дополни-

тельной обработки.

Аминометилованный бисерный полимеризат из этапа с) уже представляет собой слабоосновной анионообменник и поэтому может быть использован в качестве анионообменника. Поэтому этап d) способа проводят в случае необходимости. Предпочтительно проводят дополнительный этап d) способа, при котором алкилируют аминометилованный бисерный полимеризат.

На этапе d) способа получают слабоосновные анионообменники с помощью замещения аминометилированного бисерного полимеризата из этапа с) алкилирующими агентами.

Предпочтительными алкилирующими агентами в смысле настоящего изобретения являются алкилгалогениды, галогеновые спирты, алкилсульфаты, диалкилсульфаты, алкоксиды, реагенты Лейкарта-Валлаха, как, например и предпочтительно, смеси формальдегида/муравьиной кислоты или комбинации этих алкилирующих агентов друг с другом или по очереди.

Особенно предпочтительно применяют хлорметан, этиленоксид, пропиленоксид, а также реагенты Лейкарта-Валлаха, как, например и предпочтительно, смеси формальдегида/муравьиной кислоты или их комбинации. Например, реагенты Лейкарта-Валлаха описаны в Organikum, изд. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Берлин 1968, 8-е изд., стр. 479.

Из расчета на молярное количество азота, который содержится в полученном на этапе с) способа аминометилированном бисерном полимеризате, количество алкилирующего агента, применяемого на этапе d) способа, в общем и предпочтительно, составляет 0,1-6 моль, особенно предпочтительно 1-4 моль. Весьма предпочтительно применяют 1-2 моль алкилирующего агента на этапе с) способа, из расчета на молярное количество азота, которое присутствует в полученном на этапе с) способа аминометилированном бисерном полимеризате, на этапе d) способа.

В качестве суспензионной среды обычно применяют воду или минеральные кислоты. Также при необходимости в зависимости от желаемого продукта можно добавлять основания. Предпочтительно используют воду. В качестве оснований, при необходимости, принимают во внимание натровый щелок, калийный щелок или основные, но не нуклеофильные амины.

Этап d) способа, в общем и предпочтительно, проводят при температурах 20-150°C, предпочтительно 40-110°C. Этап d) способа проводят при давлении от нормального до 6 бар, измеренном при 20°C, предпочтительно проводят при нормальном давлении до 4 бар, измеренном при 20°C.

Описанный на этапах а)-с) способ известен как фталимидный способ. Кроме фталимидного способа также есть возможность получения аминометилированного бисерного полимеризата с помощью способа хлорметилирования. Согласно способу хлорметилирования, описанному в EP-A 1568660, сначала получают бисерные полимеризаты, чаще на основе стирола/дивинилбензола, хлорметилируют и затем превращают аминами (Helfferich, Ионнообменник, стр. 46-58, изд. Chemie, Вайнхайм, 1959), а также EP-A 0481603). Ионнообменник, содержащий полимер с функциональными группами формулы (I), можно получить с помощью фталимидного способа хлорметилирования. Предпочтительно получение ионнообменника согласно изобретению осуществляют фталимидным способом согласно этапам а)-с) способа, который затем, при необходимости, алкилируют согласно этапу d), для получения слабоосновного анионообменника с вторичными и/или третичными аминогруппами.

Если алкилируют аминометилованный бисерный полимеризат согласно этапу d), то предпочтительно образуется ионнообменник, в котором функциональные группы формулы (I) представляют собой третичные аминогруппы. В этом случае  $R^1$  и  $R^2$  предпочтительно означают  $C_1-C_6$  алкил, особенно предпочтительно метил. В общем, этот ионнообменник содержит еще вторичные и первичные аминогруппы в незначительном количестве. Степень замещения ионнообменника полимерами с функциональными группами формулы (I) указывает на соотношение между незамещенными и алкилированными аминогруппами. Поэтому степень замещения может составлять 0-2. При степени замещения 0 не произошло бы алкилирования, и функциональные группы формулы (I) присутствовали бы в виде первичных аминогрупп. При степени замещения 2 все аминогруппы присутствовали бы в диалкилированном виде. Степень замещения ионнообменника согласно изобретению в общем и предпочтительно составляет 0-2, более предпочтительно 1-2 и весьма предпочтительно 1,1-1,6.

Поэтому предпочтительными являются ионнообменники, содержащие полимеры с функциональными группами формулы (I) со степенью замещения 1,1-1,6 и, по меньшей мере, комплексом гексацианоферрата(II) кобальта.

Известно, что полимеры с функциональными группами формулы (I) представляют собой ионнообменники и слабоосновные анионообменники. Эти ионнообменники становятся ионнообменниками согласно изобретению благодаря загрузке двухвалентными солями кобальта в водной среде и превращению на следующем этапе с помощью замещения по меньшей мере одним гексацианоферратом (II) щелочного металла.

Поэтому изобретение также включает способ получения, при котором:

а) мономерные капли, содержащие стирол и дивинилбензол и по меньшей мере один инициатор, превращают в бисерный полимеризат;

б) бисерный полимеризат из этапа а) фталимидометилюют с помощью производных фталимида;

с) фталимидометилированный бисерный полимеризат из этапа б) превращают в аминометилиро-

ванный бисерный полимеризат; и, при необходимости,

d) аминотетраметиллированный бисерный полимеризат превращают с помощью алкилирования в ионообменники с вторичными и/или третичными аминогруппами; и

e) ионообменник из этапа c) или из этапа d) загружают по меньшей мере одной двухвалентной или трехвалентной солью кобальта в водной среде; и

f) содержащий кобальт ионообменник из этапа e) превращают с помощью по меньшей мере одного гексацианоферрата щелочного металла или аммония.

Предпочтительно превращение на этапе e) проводят с помощью двухвалентной соли металла кобальта. Весьма предпочтительно превращение на этапе e) проводят с помощью сульфата кобальта(II).

Предпочтительно превращение на этапе f) проводят с помощью гексацианоферрата(II) щелочного металла. Особенно предпочтительно превращение на этапе f) проводят с помощью гексацианоферрата (II) щелочного металла. Весьма предпочтительно превращение на этапе f) проводят с помощью гексацианоферрата (II) калия.

В общем и предпочтительно количество веществ применяемой соли кобальта на грамм бисерного полимеризата (масса сухого вещества) на этапе d) составляет  $10^{-5}$ -0,5 моль. Особенно предпочтительно количество веществ применяемой соли кобальта на грамм бисерного полимеризата (масса сухого вещества) на этапе d) составляет  $10^{-3}$ -0,5 моль.

В общем и предпочтительно, количественное соотношение веществ применяемого гексацианоферрата щелочного металла и аммония к соли кобальта составляет 10:1 и 1:10. Особенно предпочтительно количественное соотношение веществ применяемого гексацианоферрата щелочного металла и аммония к соли кобальта составляет 2:1 и 1:2.

Настоящее изобретение включает все выше упомянутые и названные ниже, в общих или в предпочтительных областях, остаточные определения, параметры и толкования также в соответствующих и предпочтительных областях и в любой комбинации.

Полученные согласно изобретению ионообменники, в частности, подходят для адсорбции ионов цезия. Поэтому в изобретении также указано на применение ионообменников согласно изобретению, для удаления и очистки ионов цезия. В изобретении указано на применение ионообменника согласно изобретению для удаления ионов цезия, из отработанной воды и воды для охлаждения.

Ионообменники согласно изобретению подходят для адсорбции ионов цезия и обнаруживают высокую пропускную способность цезия. Кроме того, ионообменнику согласно изобретению являются очень стабильными и выдерживают высокие механические нагрузки. Поэтому они также обнаруживают устойчивость на износ, необходимую для процесса производства.

Следующие примеры служат только для описания изобретения, но никак его не ограничивают.

Примеры.

Пример 1.

1a) Получение монодисперсного, макропористого бисерного полимеризата на основе стирола, дивинилбензола и этилстирола.

В 10 л стеклянный реактор поместили 3000 г полностью опресненной воды и добавили раствор из 10 г желатина, 16 г динатрия гидрофосфата додекагидрата и 0,73 г резорцина в 320 г деионизованной воды и перемешали. Смесь равномерно нагрели до 25°C. Затем при помешивании добавили смесь из 3200 г мономерных капель в микрокапсулах с близким распределением частиц из 3,6 мас.% дивинилбензола и 0,9 мас.% этилстирола (используемого в качестве имеющейся в продаже смеси изомеров из дивинилбензола и этилстирола с 80% дивинилбензола), 0,5 мас.% дибензоилпероксида, 56,2 мас.% стирола и 38,8 мас.% изододекана, причем микрокапсула состоит из отвержденного формальдегидом комплексного коацервата из желатина и сополимера из акриламида и акриловой кислоты, и 3200 г водной фазы со значением pH 12.

Завершили полимеризацию смеси помешиванием при повышении температуры согласно программе установки температурного режима, при 25°C в начале и при 95°C в конце. Смесь охладили, промыли через 32-мкм сито и затем высушили в вакууме при 80°C. Получили 1893 г шарообразного полимеризата с близким распределением частиц и гладкой поверхностью.

Полимеризат имеет цвет белого мела и обнаруживает плотность засыпки примерно 370 г/л.

1b) Получение амидометилированного бисерного полимеризата.

При комнатной температуре смешали 2218 мл дихлорэтана, 823 г фталимида и 569 г 30 мас.-%-ного формалина. Установили уровень pH суспензии натровым щелоком 5,5-6. Затем удалили воду с помощью дистилляции. Затем добавили 60,4 г серной кислоты. Удалили образовавшуюся воду с помощью дистилляции. Смесь охладили. При 30°C добавили 255 г 65%-ного олеума и затем 424 г монодисперсного бисерного полимеризата, полученного согласно этапу 1a) способа. Суспензию нагрели до 70°C и перемешивали при этой температуре еще 6 ч. Откачали реакционную жидкость, добавили полностью опресненную воду и удалили остаток дихлорметана с помощью дистилляции.

Выход амидометилированного бисерного полимеризата: 2580 мл.

1c) Получение аминотетраметиллированного бисерного полимеризата.

К 2545 мл амидометилированного бисерного полимеризата из 1b) добавили 1454 г 50 мас.-%-ного

натрового щелока и 1340 мл полностью опресненной воды при комнатной температуре. Суспензию нагревали до 180°C в течение 2 ч и перемешивали при этой температуре 8 ч. Полученный бисерный полимеризат промыли полностью опресненной водой.

Выход аминотетраметиллированного бисерного полимеризата: 2155 мл.

Определение количества основных групп: 2,41 моль/л смолы.

1d) Получение бисерного полимеризата с третичными аминогруппами.

В реактор при комнатной температуре поместили 450 мл полностью опресненной воды, 900 мл аминотетраметиллированного бисерного полимеризата из 1с) и 270 г 30 мас.%-ного формалинового раствора. Суспензию нагрели до 40°C. Установили уровень pH суспензии добавлением 85 мас.%-ной муравьиной кислоты до pH 3. В течение 2 ч нагревали суспензию до температуры обратного потока (97°C). В течение этого времени поддерживали уровень pH 3 с помощью добавления муравьиной кислоты. После получения температуры обратного потока сначала с помощью добавления муравьиной кислоты, затем с помощью добавления 50 мас.%-ной серной кислоты установили уровень pH 2. Перемешивали в течение 30 мин при уровне pH 2. Затем добавили еще 50 мас.%-ной серной кислоты и установили уровень pH 1. При уровне pH 1 и температуре обратного потока перемешивали еще 10 ч.

Смесь охладил, отфильтровал смолу через сито, промыли полностью опресненной водой и затем отфильтровали смолу 2500 мл 4 мас.%-ного водного натрового щелока. Затем промыли водой.

Объемный выход: 965 мл.

Определение количества основных групп: 2,22 моль/л смолы.

Степень замещения составляет 1,3.

Пример 2. Получение цезий-селективного ионообменника на основе аминотетраметиллированного бисерного полимеризата.

19,7 г (0,07 моль) гептагидрата сульфата кобальта(II) растворили в 350 мл полностью опресненной воды. Затем при помешивании добавили 350 мл аминотетраметиллированного бисерного полимеризата (0,625 моль) из примера 1d) и размешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем в течение одного часа добавили раствор из 44,4 г (0,105 моль) тригидрата гексацианоферрата(II) калия в 350 мл полностью опресненной воды. С помощью 78%-ной серной кислоты установили уровень pH 7 и размешивали суспензию в течение 7 ч при pH 7.

Суспензию вылили на сито для стекания оставшегося реакционного раствора и промыли ионообменник на сите полностью опресненной водой.

Выход: 375 мл.

Содержание кобальта: 3,8 мас.% (масса сухого вещества).

Содержание железа: 5,5 мас.% (масса сухого вещества).

Сравнительный пример 1. (Использование сильноосновного анионообменника с четвертичными аммониевыми группами.)

Получение цезий-селективного ионообменника на основе кватернизированного аминотетраметиллированного бисерного полимеризата.

44,4 г (0,105 моль) тригидрата гексацианоферрата(II) калия растворили в 350 мл воды. Затем при помешивании добавили 521 мл сильноосновного анионообменника (0,625 мол.) и встряхивали в течение 5 ч при комнатной температуре. Суспензию вылили на сито для стекания оставшегося реакционного раствора и промыли ионообменник на сите полностью опресненной водой. Затем смолу поместили в раствор 19,7 г (0,07 моль) гептагидрата сульфата кобальта(II) в 350 мл воды высокой очистки и встряхивали в течение 24 ч при комнатной температуре. Суспензию вылили на сито для стекания оставшегося реакционного раствора и промыли ионообменник на сите полностью опресненной водой.

Выход: 470 мл.

Содержание кобальта: 2,1 мас.% (масса сухого вещества).

Содержание железа: 2,9 мас.% (масса сухого вещества).

Сравнительный пример 2. (Использование слабоосновного анионообменника с третичными аминными группами.)

Получение цезий-селективного ионообменника на основе слабоосновного, гетеродисперсного анионообменника с третичными аминными группами (IRA 96).

11,2 г (0,04 моль) гептагидрата сульфата кобальта(II) растворили в 200 мл полностью опресненной воды. Затем при помешивании добавили 200 мл IRA 96 (0,28 моль) и размешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Затем в течение одного часа добавили раствор из 25,3 г (0,06 моль) тригидрата гексацианоферрата(II) калия в 200 мл полностью опресненной воды. С помощью 50%-ной серной кислоты установили уровень pH 7 и размешивали суспензию в течение 5 ч при pH 7.

Суспензию вылили на сито для стекания оставшегося реакционного раствора и промыли ионообменник на сите полностью опресненной водой.

Выход: 210 мл.

Содержание кобальта: 0,75 мас.% (масса сухого вещества).

Содержание железа: 3,4 мас.% (масса сухого вещества).

Пример 3. Определение абсорбционной способности для цезия.

Для получения Cs-основного раствора растворили 139,4 мг CsCl (22 мг/л цезия), 276,6 мг CaCl<sub>2</sub> (20 мг/л кальция) и 200 г NaCl (40 г/л поваренной соли) в 5 л полностью опресненной воды, при этом с помощью натрового щелока установили уровень pH 7.

Добавили соответственно 500 мг сухой, предварительно смоченной каплями воды смолы в 800 мл приготовленного выше основного раствора. Смесь встряхивали в течение 24 ч при комнатной температуре и скорости 130 об/мин. Затем определили концентрацию цезия в растворе с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС)

| Смола                  | Начальная концентрация Cs [мг/л] | Конечная концентрация Cs [мг/л] | Осаждение [%] |
|------------------------|----------------------------------|---------------------------------|---------------|
| Пример 2               | 22                               | 0,6                             | 97            |
| Сравнительный пример 1 | 22                               | 7,8                             | 65            |

Из результатов таблицы видно, что смолы согласно изобретению имеют емкость поглощения ионов цезия до 32% выше, чем сильноосновные анионообменники с четвертичными аммониевыми группами, которые известны, например, из Journal of Hazardous Materials, 2009, т. 166, стр. 1148-1153.

Кроме того, из сравнительного примера 2 заметно, что слабоосновные третичные анионообменники со степенью замещения выше 85%, которые получают с помощью способа хлорметилирования, как например IRA 96, поглощают ионы кобальта (II) лишь в незначительном количестве. По сравнению с этим смола согласно изобретению поглощает почти в 5 раз больше ионов кобальта(II).

Методы исследования.

Определение количества основных групп.

100 мл аминотетраметиллизованного бисерного полимеризата встряхивали вибрированием на анализаторе плотности после уплотнения и затем промыли полностью опресненной водой в стеклянной колонне. Через 1 ч и 40 мин отфильтровали с использованием 1000 мл 2 мас. %-ного натрового щелока. Затем отфильтровали с помощью полностью опресненной воды, смешали с фенолфталеином до 100 мл элюата, расход 0,1N (0,1 норм.) соляной кислоты составил макс. 0,05 мл.

50 мл этой смолы смешали в химическом стакане с 50 мл полностью опресненной воды и 100 мл 1N соляной кислоты. Суспензию перемешивали в течение 30 мин и затем вылили в стеклянную колонну. Слили жидкость. Промывали смолу в течение 20 мин еще 100 мл 1N соляной кислоты. Затем отфильтровали с использованием 200 мл метанола. Собрали все элюаты, очистили и титрировали 1N натровым щелоком на метил оранжевом.

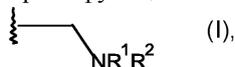
Количество аминотетраметильных групп в 1 л аминотетраметиллизованной смолы рассчитывают по следующей формуле:

$$(200-V) \cdot 20 = \text{моль аминотетраметильных групп на литр смолы,}$$

где V означает объем 1N натрового щелока, использованного при титровании.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Ионообменник, содержащий полимеры с функциональными группами формулы (I)



причем  $\begin{array}{c} | \\ \text{---} \end{array}$  означает сшитый стирол/дивинилбензол-сополимерный скелет, и R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> могут быть одинаковыми или различными и независимо друг от друга означают C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> алкил или H и по меньшей мере один комплекс гексацианоферрата кобальта.

2. Ионообменник по п.1, отличающийся тем, что ионообменник содержит кобальт в количестве 0,5-10 мас. % из расчета на массу сухого ионообменника.

3. Ионообменник по п.1 или 2, отличающийся тем, что содержание железа составляет 0,5-10 мас. % из расчета на массу сухого ионообменника.

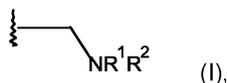
4. Ионообменник по одному из пп.1-3, отличающийся тем, что R<sup>1</sup> и R<sup>2</sup> могут быть одинаковыми или различными и независимо друг от друга означают метил и/или этил.

5. Ионообменник по одному из пп.1-4, отличающийся тем, что полимер ионообменника является макропористым.

6. Ионообменник по одному из пп.1-5, отличающийся тем, что степень замещения составляет 1,1-1,6.

7. Ионообменник по одному из пп.1-6, отличающийся тем, что комплекс гексацианоферрата кобальта представляет собой комплекс гексацианоферрата(II) кобальта.

8. Способ получения ионообменника по одному из пп.1-7, при котором ионообменник, содержащий полимер с функциональными группами формулы (I)



причем  $\text{---}$  означает сшитый стирол/дивинилбензол-сополимерный скелет, и  $\text{R}^1$  и  $\text{R}^2$  могут быть одинаковыми или различными и независимо друг от друга означают  $\text{C}_1\text{-C}_6$  алкил или H, превращают в присутствии по меньшей мере одной соли кобальта и в присутствии по меньшей мере одного гексацианоферрата щелочного металла или аммония в водной среде.

9. Способ получения ионообменника по п.8, отличающийся тем, что ионообменник, содержащий полимер с функциональными группами формулы (I), получают следующим образом:

а) мономерные капли, содержащие стирол, дивинилбензол и по меньшей мере один инициатор, превращают в бисерный полимеризат;

б) бисерный полимеризат из этапа а) фталимидометилируют с помощью производных фталимида;

с) фталимидометилированный бисерный полимеризат из этапа б) превращают в аминометилированный бисерный полимеризат;

е) полимеризат из этапа с) загружают по меньшей мере одной двухвалентной или трехвалентной солью кобальта в водной среде; и

ф) содержащий кобальт ионообменник из этапа е) превращают с помощью по меньшей мере одного гексацианоферрата щелочного металла или аммония.

10. Способ получения ионообменника по п.9, отличающийся тем, что дополнительно включает этап d): аминометилированный бисерный полимеризат из этапа с) превращают с помощью алкилирования в ионообменники с вторичными и/или третичными аминогруппами.

11. Способ получения ионообменника по п.10, отличающийся тем, что ионообменник из этапа d) на этапе е) загружают по меньшей мере одной двухвалентной или трехвалентной солью кобальта в водной среде.

12. Способ получения ионообменника по одному из пп.8-11, отличающийся тем, что в качестве солей кобальта на этапе е) используют сульфат кобальта(II), хлорид кобальта(II), бромид кобальта(II), сульфат кобальта(III), хлорид кобальта(III), бромид кобальта(III), нитрат кобальта(II) или нитрат кобальта(III) и их гидраты и смеси.

13. Способ получения ионообменника по одному из пп.8-12, отличающийся тем, что в качестве гексацианоферрата щелочного металла на этапе ф) используют гексацианоферрат калия(II), гексацианоферрат калия(III), гексацианоферрат натрия(II) или гексацианоферрат натрия(III) и их гидраты и смеси.

