[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814817.4

[51] Int. Cl.
B01J 45/00 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
B01J 47/12 (2006.01)
C02F 1/26 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
B01D 15/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289196C

[22] 申请日 2001.8.29 [21] 申请号 01814817.4
[30] 优先权
[32] 2000. 8.30 [33] FR [31] 00/11074
[86] 国际申请 PCT/FR2001/002692 2001.8.29
[87] 国际公布 WO2002/018050 法 2002.3.7
[85] 进入国家阶段日期 2003.2.27
[73] 专利权人 法国原子能委员会
地址 法国巴黎
[72] 发明人 C·布雷奥 F·勒德尔夫
P·维尔 F·德斯库尔斯
审查员 王 辉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 段晓玲 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 20 页

[54] 发明名称

配合结构体、设备和处理液体排放物的方法

[57] 摘要

本发明涉及配合结构体，涉及使用该配合结构体处理液体排放物的方法，以及涉及实施本发明的方法的设备。 该结构体包括聚合物或电中性有机共聚物的膜。 另外，本发明涉及使用该结构体处理排放液的系统和方法。

1. 配合结构体，其特征在于它包括导体或半导体基材，在该基材上通过电聚合法共价地接枝电绝缘膜，所述膜为聚合物或有机共聚物，所述用于接枝膜的电聚合法在添加的交联剂的存在下进行，所述膜包括一个或多个氧化还原锁型的配合空穴，所述结构体能够与金属离子配合然后通过电化学方式以所述的配合空穴将该金属离子驱逐。

2. 根据权利要求1的结构体，其中该接枝到基材上的电中性有机聚合物还包含:

- 一个或多个相同或不同的具有配合性质的官能团，这些官能团选自胺类，酰胺类，醚类，羰基化物类，膦类，氧化膦类，硫醚类，二硫化物类，脲类，冠醚，氮杂冠类，硫代冠类，穴状配体，sépulcrands，podands，卟啉类，杯芳烃类，吡啶类，二吡啶类，三吡啶类，喹啉类，邻二氮杂菲化合物类，萘酚类，异萘酚类，硫脲类，铁载体类，抗生素类，乙二醇，环糊精，和从这些官能团取代和/或官能化的分子结构。

3. 根据权利要求1的结构体，其中该聚合物是乙烯基聚合物。

4. 根据权利要求1的结构体，其中该聚合物或有机共聚物膜是甲基丙烯酸甲酯，和其中酯的甲基已经被提供有氧化还原锁型的冠醚所取代的甲基丙烯酸酯的共聚物。

5. 根据权利要求1的结构体，其中该聚合物或有机共聚物膜是4-乙烯基吡啶和乙烯基二茂铁或乙烯基双-二茂铁的共聚物。

6. 根据权利要求1或3的结构体，其中该膜还含有预先形成的低聚物。

7. 根据权利要求1的结构体，其中该有机聚合物膜具有大约10μm或更小的厚度。

8. 根据权利要求1的结构体，其中该基材是选自片，薄板，带材，薄纱，丝网，线，珠粒，粉末，碎屑和管。

9. 根据权利要求1或8的结构体，其中该基材是全部或部分由电导体或半导体材料形成的。

10. 根据权利要求1或9的结构体，其中该基材是316L不锈钢。

11. 生产根据权利要求1的结构体的方法，该方法包括通过在电导

体或半导体基材利用电聚合方法来共价接枝包括一个或多个氧化还原锁型的配合空穴的聚合物或有机共聚物的绝缘膜的步骤，所述电聚合方法是在包含聚合物或共聚物的膜的一种或多种前体单体与具有氧化还原锁型的配合空穴的官能化单体类的混合物的电解质溶液的存在下进行，该电解质溶液还包含一种添加的交联剂。

12.根据权利要求11的方法，其中电接枝是在预先形成的低聚物存在下进行的。

13. 根据权利要求11的方法，其中电接枝是在下面条件下进行的:

-单体浓度: 在乙腈中50 %,

-脉冲电分解: V_{on}: -2.8 V (Ag^+/Ag)

V_{off} : 0 V (Ag^+/Ag)

-脉冲数 t_{on} : 200 ms

1000至4000 t_{off} : 400 ms。

14. 处理液体排放物以从该排放液中提取离子的方法，该方法包括让所要处理的排放液与配合结构体接触的步骤，所述配合结构体包括导体或半导体基材，在该基材上通过电聚合法共价地接枝电绝缘膜，所述用于接枝膜的电聚合法在添加的交联剂的存在下进行，所述接触步骤的进行是要使所提取的离子被该电中性有机聚合物膜配合。

15. 根据权利要求14的方法，该方法还包括驱逐被聚合物所配合的离子，该驱逐是通过化学或电协助方式来进行。

16. 根据权利要求15的方法，其中该配合离子的驱逐是通过化学方式实现的，它通过将有机聚合物膜浸渍在含有配位体的溶液中来进行，该配位体对于由膜所配合的离子有强亲合性。

17.根据权利要求15的方法，其中该膜是聚-4-乙烯基吡啶膜，从排放液中提取的离子是铜和/或锌离子，这些离子从膜中的驱逐是由使用热水的方法，由使用氨溶液的方法，或由这两种方法的结合来进行的。

18. 根据权利要求15的方法，其中该基材是导体或半导体基材，接枝到基材上的有机聚合物含有一种或多种提供有氧化还原型锁的配合空穴，该配合离子的驱逐是通过电协助的方式，将携带聚合物膜的导体或半导体基材实施电子极化来进行的。

19.根据权利要求14的方法，该方法还包括基材剥离步骤以除去

配合了离子的聚合物膜，任选在此之后进行沉积步骤以在基材上沉积新的聚合物膜。

20.用于所要处理的排放液的连续处理设备，包括:

- 根据权利要求1到9中任何一项的配合结构体，

- 用于容纳含有所要提取离子中需要处理的排放液的第一容器，

- 用于容纳驱逐由所述结构体的聚合物所配合离子的一种溶液的第二容器，和

--一种机构，它让该结构体连续地在控制的速度下相继地穿过容纳所要处理的排放液的第一容器和然后穿过容纳用于驱逐被配合结构体的聚合物所配合的离子的该溶液的第二容器以驱逐所述配合结构体配合的离子。

21.根据权利要求20的设备，其中该结构体是具有相连末端的带材。

22. 根据权利要求20的设备，其中该配合结构体是在料斗中排列的丝网的组合体，该料斗由斗槽升运机系统驱动。

23. 根据权利要求20的设备，该设备还包括控制机构，它根据所要处理的排放液的流速，和/或所要处理的排放液中离子浓度，和/或根据离子被有机膜的配合和解配合速度，调节该结构体穿过第一容器和然后穿过第二容器的速度。

24.用于所要处理的排放液的连续处理设备，该设备包括:

-根据权利要求1到9中任何一项的配合结构体，

-用于容纳含有所要提取的离子的需要处理的排放液的第一容器，和

- 一种机构，它让所要处理的排放液在控制的速度下和从第一容器中连续地在含有所要处理的排放液的该配合结构体的表面上通过或穿过该结构体。

25.根据权利要求1的结构体在处理含有放射性离子排放液中的用途。

26.配合筒，其中排列了根据权利要求1的配合结构体。

配合结构体，设备和处理液体排放物的方法

技术领域

本发明涉及配合结构体（structure complexante），涉及使用该配合结构体处理液体排放物的方法，以及涉及实施本发明方法的设备。

表面处理方法，原子能工业，盐水的脱盐作用，或贵金属的冶金工业产生含有有毒的和/或贵重的离子的排放液。

在汽车工业中，例如锌电泳涂装法会产生含有金属或它们的盐类，如Zn、Co、Fe、Cr等的排放液。而且通常来说，这对于例如通常的金属如Cu、Fe等或贵金属如Au、Pt等的电镀和化学或对于核设施的安全也是如此。

考虑到核领域的设施的安全，为了克服由于放射性离子引起的壁积垢，各种表面随后都进行清洗，尤其用水，这意味着需要考虑的问题是在足够的装置中液体排放物的处理。

不论为了限制原料例如贵金属的损失，还是为了遵守有关液体废物排放水平的法规，或甚至为了安全目的而捕获有毒离子，产生液体排放物的大多数公司逐渐被迫进行着它们本身产生废水的处理方法。总体上，这些处理在于从排放液中萃取离子，尽力减少该排放液的体积，直至如可能时它以固体形式存在为止。

需要指出的是，在法国，如欧洲的其它地方一样，地区性指令倾向于降低一些有毒金属离子如铜和铬的许可浓度水平，并且倾向于限制每平方米处理表面的排放废水的最高量。

法国环境部实际上还计划通过强制公司仅仅排放固体废物推出有关“零液体排放”的法规，因此设备的液体部分闭路循环运行。

现有技术

水处理装置可以包括几种类型能浓缩离子的系统，这取决于所要处理的排放液的流速，在排放液中离子的浓度等。不论这种浓缩是通过电渗析、反渗透或甚至通过蒸发达到，它都系统地导致产生含有其它离子的溶液。这涉及比所输入的排放液更浓的溶液，或不如该排放

液那样浓的溶液，但是一般不会满足零排放的指令和当前的目标。

各种设备可以补充用于离子处理：

例如：

-“沉淀”装置：到达罐的原溶液在强碱介质中，例如在加热下和/或使用氢氧化钠进行处理，以迫使所存在的金属盐的氢氧化物和/或碳酸盐沉淀。所获得的淤泥然后利用例如压滤机来脱水。在洗脱液中含有的阳离子残余浓度取决于在淤泥中沉淀的氢氧化物和碳酸盐的溶解度积，因此根据离子的化学性质而变化。然而能够估计，这些浓度的之和是在几十到一百mg/l之间，也就是说远远高于目前许可的约1 mg/l或几分之一mg/l的浓度水平；

- 过滤装置，它有可能达到低的和非常低的浓度；目前最常使用的设备中的一种是离子交换树脂设备。涉及聚合物材料，最常常以筒形式装，让待纯化液体流过它，这些材料被官能化以便捕获溶液中的阳离子，然后由其它无毒的离子，通常为碱金属离子如钠Na^+来置换它们。离开离子交换树脂，在任选的pH再调节之后，所获得的溶液一般符合由法律和法规所规定的水平。一旦饱和，该筒体可以废弃和被新的筒体替代，或它们能够被拆卸，使用溶液如酸溶液、钠浓溶液等除去所捕获离子而再生。再生的筒体可以常常再使用至多十个循环。如果该筒体得到再生，则存在着用最少材料局部地进行再生的情况，和让筒体回到厂家再生的另一种情况。基于接枝到聚合物上的羧酸根或磺酸根的阳离子交换树脂的典型再生包括下面的步骤：(i)用水洗涤，(ii)酸洗，任选周期的酸性，以便从树脂中除去金属阳离子，(iiii)用水漂洗，(iv)用氢氧化钠清洗以便再度酸化该树脂，由钠离子置换质子，(v)用水漂洗，让树脂再分层和除去过量氢氧化钠。

这两种设备不是同等物。沉淀利用“粗略而方便的方法”进行该离子回收工作的主要部分，但没有获得足够低的浓度以满足可接受的限值。

相反地，离子交换树脂能够降低到低的，甚至非常低的浓度，但是能够仅仅以早已部分地处理过(例如通过沉淀)的液体废物来有效地进行。

因此，这些设备单独并不总是足够地有效的。

需要指出的是，对于从核工业废料的再处理所产生的放射性排放

物的特殊情况，液-液提取法最常常优选于沉淀法。沉淀会产生固体废物，它的体积太大、最常常不能煅烧，并产生了一定量的除了被分离出的那些离子以外的其它离子，这是在其中分离操作是至少与简单回收同样重要的目标的某一地区中的障碍。

即使基于离子交换树脂的系统是工业中目前最常常使用的，它们仍然有某些弱点。

它们的作用，就像名称所表明的，在于交换离子，因此由不太受妨害的其它离子置换所不需要的阳离子。在处理后，向外流出的“去离子化”溶液已经高度浓缩了钠(离子)，与引入的溶液中所需要的阳离子的浓度粗略地成比例。因为钠盐通常具有非常低的溶度积，这些水仍然适合于大多数的锅炉，即使它们的盐水量很高。

另外，本质上，依据于离子交换树脂筒体的功能的原理不适合于连续操作。借助于工程技术，这能够通过排列布置多个筒体来克服，这些筒体按序列使用一直到饱和为止，之后才由下一个筒体继续下去。然而，筒体的处理能力仍然有限，尤其由于它们的尺寸，交换基团的体积密度等。装置的尺寸因此与装置的设计流速是紧密相关的，甚至是相适应的。

液-液萃取法的众多优点中的一个是使用简单，但是这一系统仍然需要服从某些主要的限制。

两个液相，最常常，为它们的非溶混性来选择。但这不是唯一的标准：被分子配合剂所螯合的离子在提取相中的溶解性必须高于在被提取相中的溶解性。这一结果是通过产生较复杂的分子配合结构体来获得的，该结构体有时候仅仅适合于单种类型的离子。

另外，因为放射性离子是最常见的阳离子，用于液-液萃取的分子配合结构体是电中性结构体的来源，附加的约束长期以来是反离子的共萃取，确保了结构结构体的总电中性，只要从动力学观点考虑，所以针对液-液萃取法的分子工程同时顾及到配合结构体和顾及到特定抗衡离子的产生。然而，可以注意到“全部合一(tout-en-un)”溶液的出现，其中分子分支直接固定于配合结构体，后者携带用作局部抗衡离子的羧酸根官能团。然而，这些尝试使该方法回到了离子交换的概念，并可以生产出一种原料，使得提取变得甚至更复杂。

所以认为非常需要开发新的结构体，它不具有上述缺点，并且有

它使得有可能高效地处理排放液，这样能够从排放液中提取离子，因为这些离子是例如不需要的或因为它们是贵重的或宝贵的。

本发明的公开

本发明的目的是准确地提供这样一种配合结构体，它克服了上述缺点并能够用于全部的上述应用中。

本发明的结构体的特征在于它包括基材，在基材上接枝了聚合物膜或能够配位离子的电中性有机共聚物膜。

根据本发明，接枝到基材上的电中性有机聚合物或共聚物例如含有一个或多个相同或不同的具有配位性质的官能团，这些官能团选自胺类，酰胺类，醚类，羰基化物类，膦类，氧化膦类，硫醚类，二硫化物类，脲类，冠醚，氮杂冠，硫代冠，穴状配体，sépulcrands，podands，卟啉，杯芳烃，吡啶类，二吡啶类，三吡啶类，喹啉类，邻二氮杂菲化合物(orthophénantroline)，萘酚，异萘酚，硫脲，铁载体，抗生素，乙二醇，环糊精和由这些官能团取代和/或官能化的分子结构，和/或含有一个或多个氧化还原锁闭(verrous redox)型的配位空穴。

根据本发明，该聚合物例如是包括选自4-乙烯基吡啶，乙烯基二吡啶，噻吩中的单体的聚合物。

根据本发明，聚合物膜或有机共聚物膜优选地具有大约10 μm或10μm以下的厚度。

例如，聚合物或有机共聚物膜可以是甲基丙烯酸甲酯和其中酯的甲基已经被提供有氧化还原型锁的冠醚所取代的甲基丙烯酸酯的共聚物，或4-乙烯基吡啶和乙烯基二茂铁或乙烯基双-二茂铁的共聚物。

根据本发明，这些基材可以具有不同的形式，它们例如适应于本发明结构的预定用途，也就是说适应于根据本发明所选择的废物处理方法的类型。它例如可以选自片，线条，带，薄纱，丝网，线，珠粒，粉末，碎屑，管形等。

该基材可以全部或部分地由导体或半导体材料形成。当它部分地由导体或半导体材料组成时，这一材料可以是在表面上。

该基材可以由根据本发明结构体的预定用途所选择的材料制成，也就是说例如根据本发明所选择的排放液处理方法的类型。它例如要

求经受住激烈的处理条件，例如酸或碱性pH值，和/或高温。这一材料例如可以是有机材料，或如玻璃或金属的无机材料。

例如，该基材可以是例如316L不锈钢丝网纱（格栅）或金属丝网的形式。

本发明还涉及处理液体排放物以从其中提取离子的方法，该方法包括让需要处理的排放液与本发明的结构体接触，从而让所要提取的离子被电中性的有机聚合物膜所配合的步骤。

根据本发明，在该实施方案的第一实例中，该接触步骤可以是让配合结构体浸渍在所要处理的排放液中。在这种情况下，本发明的方法还包括从处理过的排放液中取出配合结构体的步骤，排放液中待提取的离子配合到该结构体上。

根据本发明，在该实施方案的第二实例中，该接触步骤可以是让需要处理的排放液在本发明的配合结构体上流过或穿过该结构体。例如，该排放液可以在一个或多个筒体中循环，在该筒体中放置了本发明的一种或多种配合结构体。例如该基材可以是管道的内表面，在其表面上接枝了本发明的配合有机膜。在这一实例中，通过让所要处理的排放液在管道内循环来进行接触。

本发明的方法还可包括其中被聚合物配合的离子被驱逐出来的步骤，该驱逐可能通过例如化学途径或通过电子协助的方式来进行。该化学途径例如可通过将配合结构体浸泡在一种或多种解配合的溶液中，或通过让一种或多种解配合性溶液在本发明的结构体上循环来进行。

根据本发明的一种变化形式，代替或补充上述驱逐步骤，该方法还可包括基材剥离步骤，以除去已配合离子的聚合物膜，任选随后进行在基材上沉积新聚合物膜的步骤。

根据本发明，配合离子的驱逐是通过化学方式实现的，它例如通过将有机聚合物膜浸渍在含有配位体的溶液中来进行，该配位体对于由该膜所配合的离子有强亲合性。

例如，如果膜是聚4-乙烯基吡啶膜，需要从排放液中提取的离子是铜和/或锌离子，后者可通过使用热水的方法，使用氨溶液的方法或这两种方法的结合来从膜中驱逐出来。

例如，该基材是导体或半导体基材，接枝到基材上的有机聚合物

含有一种或多种提供有氧化还原型锁的配合空穴，配合离子的驱逐例如可通过电协助的方式，通过将携带聚合物膜的导体或半导体基材实施电极化来进行。

本发明也涉及所要处理的排放液的连续处理设备，这种设备包括:

- 根据本发明的配合结构体，
- 用于容纳含有所要提取离子中需要处理的排放液的第一容器，
- 用于容纳驱逐由结构体的聚合物所配合离子的溶液的第二容器，和
- 一种机构（moyen），它让该结构体连续地以控制的速度和相继地穿过容纳所要处理的排放液的第一容器，然后穿过含有驱逐被配合结构体的聚合物所配合离子的该溶液的第二容器。

根据本发明，在这种设备内，结构体的基材例如可以是末端连接在一起的带材，或是丝网。如果该基材是丝网形式，结构体例如可以放入到斗槽升运机系统（système de noria）的料斗(godet)中。在这种情况下，该配合性结构体是在料斗中排列的网状结构体的组合体，该料斗由斗槽升运机系统驱动。

根据本发明，该设备也可包括操纵机构，用它有可能调节在容纳所要处理的排放液的第一容器中的通过速度，然后在第二容器中结构体的通过速度，例如取决于所要处理的排放液的流速和/或在所要处理的排放液中离子的浓度和/或与利用有机膜的离子配合和解配合的速度相关。

这些机构例如是控制具有两相联末端的带材的推进速度的机构，或控制驱动料斗的斗槽升运机通过速度的机构。

根据另一个实施方案，本发明还涉及所要处理的排放液的连续处理装置，包括:

- 根据本发明的配合结构体，
- 用于容纳含有所要提取离子中需要处理的排放液的第一容器，和
- 一种机构，它让所要处理的排放液在控制的速度下和从第一容器中连续地在含有所要处理的排放液的该配合结构体的表面上通过或穿过该结构体。

这一设备还可包括用于容纳驱逐被本发明的结构体所配合离子的溶液的第二容器，和一种机构，该机构让配合离子驱逐溶液在控制的速度下和从该第二容器中连续地在该配合性结构体的表面上通过或穿过该结构体，以使该溶液再生。

在这一设备中，本发明的配位结构体例如可以在单个筒体中或在几个相同或不同的筒体中排列。根据本发明的不同配合结构体也可用于不同的筒体中。该筒体可以保持固定，并且该排放液和驱逐溶液可以在结构体的表面上通过或穿过该结构体。

本发明的详细说明

本发明特别地涉及配合结构体，以及涉及使用该结构体的方法。它涉及到表面配合。结构体包括基材和以膜形式，优选薄膜形式所沉积的有机涂层。该涂层能配合（complexer）离子，尤其阳离子的聚合物；与离子交换树脂不同，配合是针对缩小体积的物质进行的，相当于所要处理的表面积乘以沉积聚合物膜的厚度的乘积。所述厚度一般是十微米或更少。为了提高每表面单位的聚合物量，该聚合物例如可以沉积在分开的基材表面上：薄纱，细网，珠粒，碎屑，粉末等。

由使用例如不锈钢丝网，和通过改变每表面单位的线的数目，例如2.54厘米(1英寸)，可以获得一种物体，它能够包括几十cm^2/每cm^2丝网的实际表面积。

下面给出与本发明的薄膜使用相关联的某些优点。

该配合性材料是与载体(该基材)构成整体，因此能够容易地以机械方式进行处理，例如通过剥离，浸渍，抽提，漂洗等。这避免了在液-液提取法的相转移中固有的不同溶解度的问题，或使用离子交换树脂的与过滤相关的问题。对于处理配位物质所获得的进步类似于几十年以前所获得的进步，即当均相催化或相转移催化被非均相催化所代替时的进步。见于上述情况，与在液-液提取法中一样，通过消除抗衡离子的提取和辅助提取的问题，使得有可能电中性提取用结构体来操作，因此避免回到“离子交换”型的思路。这将在下面的段落中描述。

当使用根据本发明的带形基材时，在带上的配合（位）聚合物的体积因为膜的薄厚度而是低的，而且通过所要处理的溶液或所要提纯的溶液，和通过在离子驱逐步骤中膜再生溶液的聚合物浸渍将是快速

的。换句话说，该配合和解配合时间是短的，这使得有可能设置使用涂有配合聚合物的带材型的推进系统，其中原始配合区段与所要处理的溶液相对，和其中带材运动速度是满足了可变流速要求和/或污染性离子的不同浓度的可调参数，其中运动速度例如受所测量的流速或浓度的控制。在这方面，以接枝到基材表面上的配合薄膜的使用为基础的本发明系统能够无需改进就可适用于流速的综合范围，不同于其中树脂体积与流速相适应的目前系统。

对于该系统，例如考虑到丝网基材，有可能制造能够连续地操作的设备：例如依靠从涂有配位聚合物的这些丝网制造的带材。该带材，它的末端相连，可以在给定的位置上浸泡在所要提纯的溶液中，和在返回到所要提纯的溶液中之前在其它位置上浸泡在解配合的再生溶液中。

而对于离子交换树脂，必不可少的是，与润湿全部树脂所需要体积相应地需要使用最小体积的再生溶液，从带材中驱逐离子和根据本发明的带材再生所需要的体积几乎是零；仅仅小体积是足够的，其中该带材是以厘米×厘米浸泡的。该浸泡时间可以仅仅由带材的解配合的速度和运动速率来决定。与使用离子交换树脂的方法相比，对于使用本发明的方法，有可能在被处理的排放液的体积和回收溶液的体积之间的比率上获得显著的提高。

本发明也适用于利用接枝膜来捕获污染有机分子。这是本发明的另一个实施方案，因为仅仅用于生产聚合物膜的单体的化学结构已改性。

本发明的结构体能够配合，驱逐而不交换离子。它涉及到使用电中性结构体的配合（位）。

根据本发明使用的聚合物膜是从能够通过形成配价键来捕获离子的单体或电中性共聚用单体获得的。

用于生产本发明的配合膜的单体尤其以其最终状态与接枝到基材上的聚合物膜的所需功能相关地确定。这些单体优选包括下列功能中的至少两种：(i)聚合或共聚合的能力；(ii)输送官能团或配合（位）分子结构的能力；(iii)输送官能团或驱逐性分子结构的能力。

所考虑的单体，用图解法表示，是由三种下列潜在官能团或如下的单独“组件(modules)”组成：

确保聚合反应的一种组件:

这一组件通常是由不饱和官能团，例如双键，一组共轭双键或不饱和环，以及能够使不饱和基团发生电子活化的吸电子基团或给电子基团组成。对于阴极电聚合反应，可以涉及其中乙烯基碳是吸电子性的完全对质子惰性的乙烯基单体，例如绝缘的乙烯基聚合物，例如4-乙烯基吡啶，比如由C. Lebrun, G. Deniau, P. Viel, G. Lecayon在Surface Coatings Technology, 100-101, 474, (1998)中所述，2-乙烯基吡啶，丙烯腈，如由G. Deniau, G. Lecayon, P. Viel, G. Hennico, J. Delhalle, Langmuir, 8, 267 (1992)所述，丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸甲酯，如在1998年11月16日的法国专利n° 98 14351中所述，等等；对于阳极电聚合，反过来要求其中乙烯基碳是亲核性的乙烯基单体 (绝缘性乙烯基聚合物：N-乙烯基吡咯烷酮，如由E. Leonard-Stibbe , G. Lecayon , G. Deniau , P. Viel , M. Defranceschi , G. Legeay , J. Delhalle在Journal of Polymer Science A, 32, 1551(1994)中所述，或共轭单体，如导体聚合物：噻吩，苯胺，吡咯等。对于通过化学途径的聚合，这些可以是不论通过阳离子、阴离子或自由基方式获得的任何类型的聚合物，例如聚乙二醇，如K. Gogova, I. Zuskova, E. Tesarova, B. Gas在Journal of Chromatography A., 838, 101 (1999)中所述。需要指出的是，该聚合组件本身可具有配合性质(4-乙烯基吡啶，如由C. Lebrun, G. Deniau, P. Viel, G. Lecayon在Surface Coatings Technology, 100-101, 474 (1998)中所述，2-乙烯基吡啶，亚乙基亚胺，如由A. I. Kokorin, A. A Pridantsev在Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 71, 2171 (1997)中和由E. A Osipova, V. E. Sladkov, A. I. Kamenev, V. M. Shkinev, K. E. Geckeler在Analytica Chemica Acta, 404, 231 (2000)中所述，N-乙烯基吡咯烷酮，如由E. Leonard-Stibbe, G. Lecayon, G. Deniau, P. Viel, M. Defranceschi, G. Legeay, J. Delhalle在Journal of Polymer Science A, 32, 1551 (1994)中所述，或它不具有这些性质，如丙烯腈，甲基丙烯腈，它的甲基随后可通过配合性结构体来官能化，或是结构体与另一种单体(不论官能化与否，本身具有配合功能)的共聚单体。

具有配合性质的官能团涉及例如所考虑的阳离子。这一基团可以

关系到允许阳离子配合的任何中性分子结构，也就是说具有自由电子偶的结构体，因此含有非季铵化的氮原子，硫原子或氧原子。胺类，酰胺类，例如归入该列表中的，和冠醚类 如由(a) E. Simunicova, D. Kaniansky, K. Korsikova, Journal of Chromatography A, 665, 203 (1994), (b) Y.C. Shi, J.S. Fritz, Ibid., 671, 429 (1994)所述的那些，氮杂冠类，硫代冠类，穴状配体，sepulcrands，podands，卟啉类，如由A.V. Udal′tsov, A.A. Churin, K.N. Timofeev, Y.V. Kovalev在Biokhimiya (Moscow), 64, 949 (1999)中所述的那些，杯芳烃类，吡啶类 如由C. Lebrun, G. Deniau, P Viel, G. Lecayon在Surface Coatings Technology, 100-101, 474(1998)中所述的那些；二吡啶类，喹啉类，邻二氮杂菲的化合物类，萘酚类，异萘酚类，硫脲类，如由A.V. Udal′tsov, A.A. Churin, K.N. Timofeev, Y.V. Kovalev在Biokhimiya, (Moscow), 64, 949 (1999)中所述的那些，天然铁载体：enterobactine, desferrichrome, desferrioxammine B等或合成铁载体：N,N-双(2-羟乙基)甘氨酸，2,3-二羟基苯甲酰甘氨酸，苯氧肪酸等，抗生素，乙二醇，环糊精，如由J.F. Bergamini, M Belabbas, M. Joumi, S. Aeiyach, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, P.C. Lacase在Journal of Electroanalytical Chemistry, 482, 156 (2000)中所述的那些，和从这些结构体取代的和/或官能化的分子结构体。

官能团确保配合离子的驱逐，因此再生该捕获位置。这样的“分子锁”例如由(a) P.L. Boulas, M. Gomez-Kaifer, L. Echegoyen在Angewandte Chemie(英语国际版本), 37, 216 (1998)中；(b) A.E. Kaifer, S. Mendoza在Comprehensive Supra-Molecular Chemistry, 1卷，编辑J.L. Atwood, J.E. Davies, D.D. MacNicol, F. Vogtle, Pergamon, Oxford (1996), 701-732页中；(c) PD. Beer, P.A. Gale, G.Z. Chen在Coordination Chemistry Review, 185-186, 3 (1999)中；(d) H. Plenio, D. Burth在Organometallics, 15, 1151 (1996)中；(e) P.D. Beer, K.Y. Wild, Polyhedron, 15(18), 775 (1996)中进行了描述。这些化合物，也称作“氧化还原型锁”，用于产生自我再生的配合空穴，它能够是电化学方式引导(piloted)的，和可用作在溶液中离子的超选择性和超敏感性电化学传感器的基本组件。本发

明人推荐它们不是用于分析目的，而且是为了产生供液体排放物的处理用的自再生的配合和驱逐位置。

应该指出的是，一些非官能化的中性单体，也就是说仅仅包括该聚合“组件”，可具有固有的配合性质。例如4-乙烯基吡啶的情况便是如此，如由C. Lebrun, G. Deniau, P. Viel, G. Lecayon在Surface Coatings Technology, 100-101, 474(1998)中所述，还如2-乙烯基吡啶，乙烯基二吡啶，噻吩等的情况。这时不是必不可少的是为它们提供附加的配合官能团。

总体上能用于本发明中的聚合物因此是从上述非官能化单体，或从官能化单体，或从混合物(即官能化单体与非官能化单体的共聚物)获得的那些聚合物。所获得的聚合物或共聚物本身随后通过例如化学方式进行官能化，以便将在聚合时必须保护的那些官能团进行去保护：进行OH的甲硅烷基化，以便进行阴离子电子聚合等。

官能化可以在单体和/或共聚单体的合成之前用这些单体和/或共聚单体来进行，或通过与已经生成的聚合物或共聚物发生化学反应来进行。

与用离子交换树脂的情况相反，这些中性聚合物或共聚物的抗衡基团是以游离状态存在。事实上，对于离子交换树脂，捕获阳离子的基团是带电荷的：对于这些阳离子，往往涉及羧基(COO-)或磺酸根(SO3-)，和对于这些阴离子，往往涉及铵基团($-NH_3^+$)，它们不能以游离状态存在，因此，总是伴随着抗衡离子：再生离子，例如对于阳离子交换树脂而言的钠，或在溶液中存在的所不希望有的离子。

对于本发明而言，该聚合物组合体必须是电中性。所希望有的离子被配合性聚合物截留，它们的抗衡离子被它们带走，但是它们不被另一种离子替代。所以涉及离子捕获，而不是离子交换的问题；被配合性聚合物捕获的离子然后通过下面所述的各种方式，在其中所不希望有的离子被浓缩的大大缩小的体积中从聚合物中驱逐出来。

驱逐可以通过化学方式或通过电子协助的方式来进行。

因此几种方法被认为可以从配合性聚合物中驱逐离子，一旦它们(离子)已经捕获在聚合物中.

关于化学方法：该聚合物膜浸泡在含有配位体的溶液中，该配位体对膜中被配合的离子且有非常高的亲合性。对于例如聚4-乙烯基吡

啶膜，铜或锌阳离子可以容易地从膜中驱逐出来，例如用热水处理，氨溶液(NH_3)处理或两种方法的结合就可实现。正如在下面的应用实施例中所解释的，铜离子越不易驱逐出来，回收溶液就越浓缩铜离子。存在着浓度阈值，超过此值后该离子不再能够从聚合物膜中驱逐出来。明显地需要关注的是，这一浓度应该尽可能地高，以便提高在所处理的排放液的体积和相应的排出溶液的体积之比。如果这一化学方法使用与上述技术同样的排出体积，则它所需要的体积内在地远远小于离子交换树脂方法所需要的体积。

例如，在使用涂有配合性聚合物的带材的本发明的方法中，尽管对于离子交换树脂而言与润湿整个树脂所需要的体积相对应地需要最小体积的再生溶液，从带材中驱逐离子和使带材再生所需要的不能削减(irréductible)的体积几乎是零：事实上小的体积是足够的，其中带材是以厘米×厘米浸泡。该浸泡时间可以仅仅由解配合的速度和带材推进速率来决定。

关于电化学途径：共聚物膜可以是例如预先被接枝，其中该结构体单体可以是甲基丙烯酸甲酯(MMA)，和官能化的单体是MMA，其中酯的甲基已经被提供有其氧化还原型锁的冠醚所替代。原理是简单的：该锁是可氧化或可还原的基团，因此具有至少一个氧化还原电势(E^0)。它通过一个或多个共价键连接于配合空穴，例如冠醚，这样锁/空穴中心距离是几个埃。

在可氧化的锁的实例中，它在还原状态下是中性的，在氧化状态下带正电荷：在还原状态($E<E^0$)，该配合空穴是“打开”的并能够捕获阳离子。一旦配合已完成，该氧化还原型锁($E>E^0$)被氧化：该锁带正电荷，因此通过氧化的锁/阳离子静电推斥作用强迫位于空穴中的阳离子被驱逐出来。只要该锁是带正电荷的，也就是说它处于它的氧化形式，该配合空穴是“密闭”的和不能捕获新的离子。一旦该阳离子被驱逐出来，有可能再回到（闭）锁的还原形式($E<E^0$)，使之再次变成电中性和让空穴再配合一次。在本发明的范围内，优点能够来源于以下事实：该配合性聚合物是接枝到表面上的薄膜：如果使用金属表面，它通过将携带配合性聚合物的膜的金属表面进行电极化而容易引发(piloter)锁的氧化态。于是足以引起空穴的打开($E<E^0$)，当带材通过配合浴时，并且它们的闭合会驱逐离子进入到盐析浴中($E>E^0$)。对

于这一类型的方法，无需使用任何化学试剂就可实现驱逐。

通过生产其中配合性官能团和驱逐官能团被分开、即被不同的共聚单体分子所携带的共聚物，能够获得相同类型的结果。例如通过将4-乙烯基吡啶(对于配合性官能团)与乙烯基二茂铁或乙烯基双二茂铁(对于驱逐官能团)进行共聚合，有可能生产膜。几个吡啶环是配合阳离子所需要的，两种共聚单体的相对浓度必须调节，以平衡在配合性官能团和驱逐官能团之间的比率。有可能将前面列举的携带配合性官能团的全部单体与在氧化状态下以带“n+”电荷形式和在还原状态下以中性形式存在的任何氧化还原型基团(阳离子)，或在氧化状态下以中性形式和在还原状态下以带“n-”电荷形式存在的任何氧化还原型基团(阴离子)相结合。如果乙烯基18-冠醚-6例如用作配合性单体，乙烯基二茂铁用作驱逐单体，则有必要使用结构体三元共聚单体，例如乙烯基吡啶或丙烯腈，以促进聚合和膜构造的动力学。事实上，乙烯基18-冠醚-6和乙烯基二茂铁具有大体积的抗衡基团，如果它们单独使用的话，聚合的动力学是缓慢的。通过共聚合进行合成的这些方面中的一些将在下面给出的应用实施例中进一步讨论。

同样类型的理由适用于能够捕获阴离子的超-分子空穴的使用，根据(a) P.D. Beer, S.W. Dent, N.C. Fletcher, T.J. Wear, Polyhedron, 15(18), 2983 (1996); (b) PD. Beer, A.R. Graydon, A.O.M. Johnson,D.K. Smith在Inorganic Chemistry,36,2112(1997)中; (c) J.E. Kingston, L. Ashford, P.D. Beer, M.G.B. Draw在Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions, 251 (1999); (d) P.D. Beer, Accounts on Chemical Research, 31, 71, (1998); (e) V.B. Anon, PD. Beer, M.G.B. Drew, P. Hopkins, Polyhedron, 18, 451 (1999)所述。该文献提到了它们用于分析目的的性能，以检测非常少量的阴离子。在本发明范围内，本发明人推荐使用它们，其目的是通过让它们与化学接枝到表面上的聚合物膜构成整体，将它们用于以选择性方式螯合和驱逐所不希望有的阴离子如铬酸根，硝酸根等。

相同的原因能够适用于超-分子空穴的使用，该空穴能够捕获比单个无机离子更复杂的有机分子。所以有可能生产出接枝膜，它的基本单体或其共聚单体中的一种是由被环糊精分子官能化的MMA构成，如由

J.F. Bergamini, M. Belabbas, M. Joumi, S. Aeiyach, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, P.C. Lacaze, Journal of Electroanalytical Chemistry, 482, 156 (2000)所述，和从例如这些结构体取代的和/或官能化的分子结构体。

在阅读下面实施例和附图之后，本发明的其它特性和优点将变得显而易见。

附图的简短叙述

- 图1是在利用在镀覆金属的玻璃丝表面上电聚合来合成P4VP膜的过程中，用示波器获得的记录结果，

- 图2A显示了在使用P4VP膜的在含铜溶液中铜的配合之前(上图a)和之后(下图b)的两个总的谱图，

- 图2B显示了分别在使用P4VP膜的在含铜溶液中铜的配合之前(上图a)和之后(下图b)，在图2A中在1600cm^{-1}附近的区域中两个总的谱图的放大。

- 图3A显示IRRAS谱图，对于在15 mg/l铜溶液中浸渍的P4VP膜，给出了与在吡啶和它与铜的配合物的红外谱带(IR)中的时间相关记录的结果，

- 图3B显示了与P4VP膜的浸渍时间相关地从IRRAS谱带的表面区域所估计的被配合的铜的比例，

- 图4显示了三个IRRAS谱图，说明了本发明的膜用热水的处理的情况，上部为25℃，中间70℃和底部100℃，

- 图5显示了在本发明的有机聚合物膜中在酸洗和然后用水漂洗之后形成吡啶鎓的IRRAS谱图，

- 图6显示了三个IRRAS谱图，它说明：(1)初始的非配合的P4VP膜，(2) 配合的P4VP膜，和(3)用NH_3/热水处理而解配合的膜，

- 图7显示了三个XPS谱图，它说明：(1)初始的非配合的P4VP膜，(2) 配合的P4VP膜，和(3)用NH_3/热水处理而解配合的膜，

- 图8显示P4VP膜的三个IRRAS谱图，说明：1)初始非配合的P4VP膜，(2) 在配合/驱逐的5个循环之后的膜，和(3)在配合/驱逐的150个循环之后的膜，实线表示“解配合”膜，和虚线表示“配合”膜，

- 图9显示P4VP膜的三个IRRAS谱图，说明：(1)初始非配合的

P4VP膜，(2) 在配合/驱逐的1个循环之后的膜，和(3)在配合/驱逐的4个循环之后的膜，实线表示“解配合”膜，和虚线表示“配合”膜，

- 图10图解表示从有平均尺寸表面膜分离器的两个Teflon模块设计的池，图10A给出了所述池的透明透视图，图10B显示了在两个模块分开之后两个模块中的一个侧视图，图10C给出了穿过垂直于图10B视图的平面的剖视图，

- 图11显示了被二乙烯基苯分子分离的聚合物链的交联，

- 图12是与当施加5 mg的针压时利用描形针在膜中形成的划痕垂直所测量的，在5% DVB存在下获得的膜的厚度的分布图，

- 图13给出了四个IRRAS谱图，显示了DVB含量对膜厚度的影响，

- 图14显示了与使用5mg的针压，利用描形针在膜中形成的划痕垂直所测量的，在预先形成的低聚物存在下获得的膜的厚度分布图，

- 图15显示了通过对于不锈钢丝网的IR显微镜分析所获得的三个谱，

- 图16A是用扫描电子显微镜获得的非涂敷不锈钢丝网放大×200倍的图像，

- 图16B是扫描电子显微镜获得的涂有本发明有机P4VP聚合物膜的不锈钢丝网放大×200倍图像，

- 图17是包括斗槽升运机系统的本发明连续排放液处理设备的图解，

- 图18是在图17中所说明的在其驱动轨道上的斗槽升运机系统中料斗的图解性透视图，

- 图19是在图17中示出的斗槽升运机系统中这些料斗当中的一个示意性剖视图，

- 图20是曲线图，显示了排放液的铜浓度在随排放液通过含有本发明配合性结构体的料斗的次数的变化，

- 图21显示了在本发明其中一个实施方案使用的乙烯基二茂铁(左)和4-乙烯基苯并18-冠醚-6的分子结构，

- 图22是采用本发明阴极极化电聚合接枝所获得的聚(乙烯基-二茂铁)膜的IRRAS谱的图示，

- 图23是I(mA)伏安响应随本发明阴极极化电聚合方法接枝在铂上的20 nm聚(乙烯基二茂铁)膜的E(mV)变化图，

- 图24是根据本发明的乙烯基-二茂铁和4-乙烯基苯并18-冠醚共聚物膜的IRRAS谱图，和

- 图25是I(mA)伏安响应随本发明阴极极化电聚合方法接枝在铂上的40 nm共聚(乙烯基二茂铁-4-乙烯基苯并18-冠醚-6)的膜的E(mV)的变化图。

应用实施例

1. 基材

金属网：满足需要较大交换表面的吸附的要求，这里选择的基材是编织的金属网。这些材料一般用于过滤领域中。

线（丝）的直径和丝网的类型使得有可能获得在几个微米到几十微米之间的标称孔眼尺寸。在这些条件下，使得穿过过滤器的液体达到非常细的分散。在聚合物不是电活性，即导体聚合物的情况下，没有外力引导铜离子移向该吸附表面，因此液体的分散对促进铜-吡啶配合物的形成变得十分重要。同时，因为目的为了捕获微米尺寸的物质，如铜盐，显然需要液体多次数地穿过丝网以增加两种实体相遇的机会。这一方面将在本发明的提纯设备的描述中进一步讨论。

标称开孔：为了获得最大可能的展开面，和液体最细的分散，本发明人根据市售产品的不同丝网特性来选择用最细金属丝制造的和每厘米丝网有最大数目的丝的那些丝网，以获得最小的标称开孔。然而，必须考虑穿过该丝网的负载损失的现象，这与摩擦力和例如钙质颗粒引起的丝网结垢有关。

所选择的丝网具有50微米的标称开孔和8cm^2/每表观cm^2丝网的实际几何表面，直径100微米的220.5线/cm(560线/英寸)，纬线：15.7线/cm(40线/英寸)和直径180微米(参见下面的表I)。

金属丝线的类型：为了限制与所要提纯的介质种类或与离子驱逐方法有关的腐蚀问题，所选择的金属网线是3161不锈钢材质。事实上在初步试验中已表明，镍表面显示出了在氯化物介质如CuC12中腐蚀侵蚀的迹象。

表1：编织金属丝网的特性

(SPORL公司，Fenoyl过滤)

经线直径 (mm)	纬线直径 (mm)	经线数目 /cm(英寸)	纬线数目 /cm(英寸)	实际表面积 (cm^2/cm^2)	标称开孔 (μm)
0.007	0.004	65 (165)	1400	551 (8.48)	10
0.007	0.005	65 (165)	800	315 (6.47)	15
0.0125	0.0071	31.5 (80)	400	157.5(4.82)	35
0.018	0.014	15.7 (40)	200	78.7(4.42)	55
0.036	0.026	9.5 (24)	110	43.3(4.67)	80
0.006	0.0045	78.7(200)	600	236 (4.89)	20
0.018	**0.01**	**15.7(40)**	**560**	**220.5(7.93)**	**50**
0.025	0.02	7.9 (20)	230	90.6 (6.90)	100
0.01	0.0076	31.5 (80)	700	275.6(7.68)	25
0.025	0.015	11.8 (30)	360	141.7(7.72)	80
0.023	0.018	11.8 (30)	150	59.1 (4.25)	65

2. 本发明的配合结构体的合成

电聚合：通过电聚合方法进行P4PV膜的接枝和膜生长步骤。用该方法有可能生产控制厚度的化学稳定的均匀薄膜。所使用的合成介质是由溶剂、乙腈、作为助溶剂的单体组成，因为它的浓度是50%，和载体盐，四乙铵高氯酸盐(TEAP)。高比例的单体通过促进二级电极反应(它引起接枝膜的形成)的愿望来判断。对应于电子引发的聚合反应的电聚合方法消耗非常少的电，因为一个单体分子的还原足以引发整个聚合物链。因此，该方法较少地依赖于在池中存在的电场线(lignes de champs)，并且完全适合于复杂形状表面的涂敷，如手工时的网状结构。

合成是以脉冲稳压模式进行的。这一模式通过限制注入电流量，引发反应，有利于生长反应，而提供对链增长条件更好的控制。同时，剩余时间能够用于由扩散重新提供与单体的界面。

合成的操作模式例如由C. Lebrun, G. Deniau, P. Viel, G. Lecayon在Surface Coatings Technology, 100-101, 474 (1998)

中进行了描述。简单地提醒，在单体的电活性势垒中选择作业电势(V_{on})，它在-2,5 V/(Ag^+/Ag)左右开始。松弛电位(V_{off})被选择在比初始平衡电位(- 0.6 V/(Ag^+/Ag))更低的值(绝对值)，它利用牵涉到溶剂的氧化反应而能够产生分子缺陷，即一种会稳定在电极的表面上形成的链的交联。这些条件是用于P4VP膜的合成基本条件，这在以后当给出结果时会看出："添加剂"被引入到溶液中以优化合成条件和膜性质。

电化学合成的条件如下:

- 单体浓度: 在乙腈中50%
- 脉冲电分解:

V_{on} = -2.8.V /(Ag^+/Ag) t_{on} = 200 ms

V_{off} = 0 V / (Ag^+/Ag) t_{off} =400 ms

- 脉冲数:

1000到4000 (取决于所需厚度，50-200纳米)。

3. 结果

3.1 实验室试样相，表面积 = 2 cm^2

针对实验室试验表面(真空镀金属的玻璃线条)进行的该第一步骤用于确定和优化膜合成条件和操作条件，配合/驱逐循环，这模拟工业生产方法的功能。本发明人使用他们自己的分光镜装置进行表面分析: IRPAS, XPS, 轮廓仪 (Profilométrie)。

3.1.1. 实验条件

对于电接枝的P4VP膜固定和释放铜盐的能力的初步试验是在使用射频方法用镍进行镀覆的玻璃表面上进行的。

所使用的合成池是小体积的玻璃池，它的各个腔室被熔结玻璃所分开。涂有膜的玻璃线条的表面积接近2 cm^2并对应于熔结玻璃的直径。

- 工作腔室，有阴极极化的镍电极，填装了含有50%单体4-乙烯基吡啶和50%乙腈的溶液。TEAP浓度是5×10^{-2} $mol.dm^{-3}$。
- 反电极腔室，有阳极极化的铂电极，填装了不含任何单体的溶液。

- 该参比电极是以该体系$AG^{+}/Ag(10^{-2}\ mol.dm^{-3})$为基础的。

这些腔室被分开以限制单体的氧化反应，这导致在反电极的表面上形成绝缘膜。这些膜主要地由不溶性化合物和自由基聚合的P4VP链形成的。这些膜没有溶胀性质意味着池的运行逐渐地被阻断。然而，腔室用熔结玻璃的分开对于该池不是足够有效的，单体缓慢地扩散到腔室中会导致阻断反电极。本发明人因此依靠于反电极的正常变化。通过使用更好性能的分隔片(即电池隔板)可以在下面的步骤中最大程度地减少这一问题。

为了满足选择一种给予该方法表面形态(aspect)优点的方法，P4VP膜必须是薄的。然而，应该理解的是，具有理想表面(它的厚度仅仅是单层的厚度，低于1纳米)的膜的容量太低，需要无限快速的捕获/驱逐循环速率以获得最低的效率。沉积在工作电极上的膜具有在50和200纳米之间的厚度。厚度测量是通过在膜中制造划痕由轮廓测定法来进行的。这些膜的均匀性质也使得有可能快速地利用干涉仪色标来估测它们的厚度。

3.1.2. 配合步骤的研究

a. 配合物的检测和铜/吡啶化学计量学

这一步骤首先有可能验证膜对于水溶液的溶胀量。事实上必要的是待除污的溶液能够穿透膜和在膜内扩散，具有相对于铜而言的合适分布系数。

IRRAS和XPS分析能够显示，浸泡在浓铜溶液(20 g/1)中的P4VP膜会保留铜，甚至在充分的漂洗之后。铜-吡啶配合物的形成可通过在IR谱中在1617 cm^{-1}处谱带的存在来证实。

铜的电子结构意味着它能够被描述为按八面体结构被配合的金属，也就是说每八个配位体有一个铜。然而，与聚合物固体性质相关的吡啶配位体的低活动性的特定条件显著地和有利地改进了这一化学计量学。对于与IRRAS和XPS峰强度的分析有关的不确定性，仍然有可能估测铜相对于吡啶基团的比例是平均50%，这是对于每两个吡啶基团用于配合铜原子的平均化学计量关系。然而一些实验得到接近100%的配合率。总而言之，铜的配合率，即与铜结合的吡啶基团数目，将随膜内铜含量而变化，并且在高含量下倾向于1个对1个的化学计量。

这些结果可通过IRRAS光谱学证实：该铜/吡啶比例是通过在分别对应于吡啶的游离和配合形式的1600和1617cm^{-1}处两峰之间的表面积比估测的。使用一种利用从以1600和1617 cm^{-1}处两峰为中心的Gauss值所重组的谱，调整该实验谱时数字分解使得有可能确定在配合物中涉及到的吡啶基团的比例。然而，由于没有了解吡啶配位体的数目/每个铜原子，它没有给出在膜中铜的实际量。

这一信息能够通过使用XPS谱学分析来提供，它直接测定在表面上存在的不同原子的实际比例。铜的Cu_{2p}光发射谱带和氮的N_{1s}谱带的强度用于测定在这两种元素之间的实际比例。然而，这些强度必须就有效横截面进行标准化，这需要考虑到尤其对于各元素的各电子能级而言的光子发射的产额。同时，该有效横截面取决于元素的化学形式。本发明人使用一氧化铜CuO的横截面作为硫酸铜的近似形式，对于它们而言铜氧化的程度是相同的。这一近似值导致引入了轻微的不确定性。以这种方式针对高度配合(IRRAS接近100%)的薄样品所测定的铜/氮浓度比是接近一个单位。这一得到了早已用XPS证明的结果。

所以有可能使用通过由IRRAS获得的该比率来对铜含量定量。

在两种方法IRRAS和XPS之间观察的计数(它们是用薄膜记录了该谱，即良好的表面/体积一致性)，意味着IRRAS谱能够定量地证实和使用。

通过使用这一测量值，有可能对于膜的给定面积估测固定铜的量。如果膜的密度接近1，低含量，则10 cm^2的膜表面积和200 nm厚度是固定0.1 mg铜所需要的。应该指出的是，这些非常低的值必须乘以实际接触表面积和膜的厚度，从而获得对于每cm^2表观表面积而言的被配合铜离子的量的指示。这一点将在下面进行调查。

b. 配合反应的动力学

对于20 g/l高浓度铜，如果配合时间是短的，几秒足以完成主要的膜配合，但对于1000倍(20mg/l)或10 000倍(2mg/l)更稀的溶液则不是这种情况，它涉及到所要处理的工业溶液的至少一部分。

图3A显示对于浸泡在15 mg/l溶液中的P4VP膜，在吡啶和它与铜的配合物的IR谱带中所记录的结果。这一数值代表了以常规方式提纯的排放液的平均含量。使用IRRAS谱带面积所估计的配合形式的比例的计

算(结果)给出在图3b中。

100纳米的P4VP膜是在镍镀覆的玻璃线条上进行电聚合。它的表面积是3 cm^2。溶液没有振摇，将样品浸泡在一定体积的溶液中，它已减少至最低值，即10 cm^3。以常规的时间间隔进行IRRAS记录。在1617 cm^{-1}处配合物的谱带的开始较快速地达到了5－10%的配合水平，但是为了达到20%的该配合水平需要15小时的时间。

这一结果是以下面所述的几种方式来进行分析。

一种首要的积极点涉及以下事实：尽管在溶液中有非常低的含量，但仍然发生了配合。没有浓度下限，低于该下限使得配合物不再形成。下面进一步说明这一观点。配合恒定值应使得铜向着膜连续位移，与溶液中浓度无关。对于在溶液和膜之间铜的分布系数，配合物的形成是有利的。

第二个积极点涉及以下事实：即使铜固定的进展是慢的，将铜量翻倍需要14小时的时间，但是该含量快速地下降到显著有效值。这些测量条件没有可能获得从开始的铜比例。在该组研究工作通过加入“现场”电化学阻抗方法就有这种可能性。对于这段结果，重要的是评价“配合吡啶的比例”的值。根据直觉发现铜的配合是在膜表面上开始，这意味着该数值取决于膜的厚度。对于一种同样量的被配合铜，这一比例对于较薄的膜来说是较高的。因此这一数值不必严格地解释为沉积性能的评价。薄的膜可以足够地配合非常稀的溶液，而较厚膜可用于酮含量的分离式提高。

在这一实例中，许多参数然而不利于离子和膜的分子级相遇。表面(膜)/体积(溶液)比率对于扁平的线条是非常低的，而且该溶液不振摇也是不利的。丝网将液体分成非常细的体积，这意味着流速(它必然是非层流的)能够建立“振动”。这些结果清楚地显示，对于这一类型的方法，在获得高的配合速率和然后驱逐，或接受低得多的速率但快得多的时间和更频繁的驱逐的这两种供选择的方案之间，后者溶液得到较好的性能。

通过电聚合接枝的P4VP膜因此配合Cu^{2+}离子，甚至在薄层中。

这一配合容易地在IRRAS下检测到，在1617cm^{-1}处谱带开始，属于吡啶鎓基团的特性。

配合是定量的，但是在接枝到线条上的膜上和没有振动的条件下

是缓慢的。

3.1.3. 驱逐步骤的研究：方法的选择

一旦该配合步骤已完成，铜离子必须高效地被驱逐出来。在该方法中，重要的是该步骤应该快速地进行并且仅仅产生不多的二级废物。驱逐因此必须用几乎无毒的和体积尽可能小的试剂来进行。

为此目的，试验了几种方法，其目的是为了吡啶和铜解配合并从膜中提出铜。应当注意的是，各种类型的试验处理使得有可能确认对腐蚀性化学处理电接枝膜的优异化学稳定性，与由聚合物溶液(它快速地从表面上除去)经“淬火”制得的对照膜的情况不同。

a. 用沸水处理膜

由于其低危害性而试验这第一个步骤。它是基于这样一种概念：热能的提供能够稳定铜-吡啶配合物。利用IRRAS分析，在热水中第一漂洗试验显示了配合物谱带强度的降低，游离吡啶的相关地再生。这些试验使用70℃的水继续进行，然后用沸水进行。几分钟的处理可使配合到2/3的100nm膜配合物的IRRAS谱带完全消失(图4)。

XPS分析显示，在膜的表面上仍然存在痕量铜，而在离子磨蚀之后深处铜含量仍然保持相同。所以很显然的是，即使配合物被破坏，该铜不会真正地从膜中除去。也许是在膜中形成了氢氧化物形式。尽管如此，这一结果是有意义的，因为它至少允许恢复吡啶基团的反应活性。用沸水这一处理就时效而言与为了限制更污染性产品的应用所选择的处理有关。

用沸水处理配合膜因此导致了膜的高效解配合，但是不能从膜中驱逐离子。

b. 用酸/碱循环的处理

吡啶的pKa接近4.5，用乙酸或稀盐酸的处理得到吡啶鎓形式，由图5中在1640 cm^{-1}处的IRRAS谱带所显示的。氮质子化可使该吡啶基团损失它的低碱性性质，这种低碱性性质与其电子偶相关。该铜然后在膜中被驱逐和释放出来，然后进入溶液中。这称作酸洗。

在这一阶段下，该P4VP膜失去了它的配合性质，该吡啶形式必须再生。碱性处理是需要的，因为简单地移动到比pKa更高的pH介质中不

允许消除吡啶鎓形式。因此，在这种情况下这会导致两个处理步骤：酸洗，接着中和。这对于会产生最低可能的二级废物的一种方法不是令人想往的情况。

配合膜的酸处理因此提供了高效的解配合，但需要后续的再中和，这样该膜可以再次用于配合。

c. 直接碱性处理，氨方法

这一方法直接使用碱性溶液通过的方法。所选择的碱是氨(NH_3)，从而产生比用吡啶形成的配合物更稳定的铜配合物，因此能够除去铜。氨因属于非昂贵产物也具有意义。

在下面的段落中给出的结果显示了这一处理的功效和它对于膜没有损害。

使用氨溶液的解配合步骤的研究。

用于这一研究的P4VP膜是在通常条件(单体：50%，V_{on} = -2.8 V/(Ag^+/Ag)，t_{on} = 200 ms，V_{off} = 0 V/(Ag^+/Ag)，t_{off} = 400 ms，n = 2000，厚度= 100nm)下合成的。这些在它们的初始状态下的IRRAS和XPS谱都被记录下来并分别示于图6(1)和图7(1)中。

为了进行该配合步骤，这些膜在10g/l铜溶液中浸泡5分钟。

在用去离子水充分漂洗之后，IRRAS和XPS谱都被记录下来并分别示于图6(2)和图7(2)中。在这些条件下，几乎50%的吡啶基团被配合。在XPS谱中铜谱带的较弱表观强度源于充分的漂洗，它非常表面性地洗涤该膜。然而，该IRRAS谱能够定量地使用。

所制备的氨溶液是1.1 mol.dm^{-3}，以大约10 %纯铵进行稀释。

解配合步骤是非常快速的，1分钟的浸泡时间足以从膜中除去铜。该膜也在分析之前在热水中漂洗。IRRAS和XPS谱分别地示于图6(3)和7(3)中和证明了铜的除去。

如由图6(3)中IRRAS谱所示，对应于吡啶-Cu^{2+}配合物的在1620 cm^{-1}处的谱带在利用氨溶液和热水的解配合循环之后实际上已消失，而且相关地观察到吡啶谱带在1600cm^{-1}处发现重新出现。在这一处理之后剩下的低比例铜是仅仅几个百分比。这一操作的功效是大于90%。然而，如果膜用沸水处理1小时，剩余痕量铜能够完全地被除去，以实现膜的

完全再生。这一附加的操作可以偶尔进行，并且不造成任何膜性能的恶化。

然而，应该指出的是，在用氨处理之后吡啶基团的IR强度有轻微的下降，膜厚度没有明显的下降。这一现象可根据简单地插入到膜中的聚合物链的抽提来解释。如在下列段落中所示，这一现象倾向于在这些循环中非常快速地消失。

配合膜的碱性处理(NH_3)因此同时提供了从膜中良好的解配合和良好的驱逐，而且非常快。用热水定期处理有可能几乎完全地再生配合铜离子膜的初始容量。

膜对循环的耐受性

这一实例用于验证铜离子的配合/驱逐循环不损害膜性质。通过让膜经受多个循环来进行稳定性试验。

为了进行这一试验，选择高浓缩氨溶液，50%(按体积)的商购溶液，即≈8 mol.dm^{-3}。就pH而言这些苛刻条件允许膜在极限条件下进行试验。

该配合步骤对应于膜在浓$CuSO_4$溶液中浸泡1分钟。解配合步骤是在浓氨溶液中进行，随后在沸水中快速漂洗。

在前10个循环中，每个步骤都进行IRRAS分析，然后每10个循环进行一次，一直到150个循环。

在150个配合/驱逐循环后，膜耐受性被证明是优良的和性能没有显示恶化，如图8中所示。

正如在前面的段落中所指出的，在1600cm^{-1}处吡啶谱带的强度将在第一和第二循环之间明显地下降。然而，在下面的循环中不再观察到这一下降：膜达到稳定的厚度。

接枝膜的性能因此在150个配合/解配合循环之后仍然没有恶化。它们能够通过例如氨处理与用热水定期再生的结合来完全再使用。

在稀的排放液中残留铜含量的研究(可循环使用的)。

这一实例用于证实，铜确实被膜配合和然后在氨溶液中被驱逐出来，和这一操作的重复有效地纯化该铜溶液。

对于这一实验，本发明人使用10 ml的$CuSO_4$溶液，Cu^{2+}浓度15 mg.l^{-1}

和涂有大约100 nm厚度的膜层的两条薄片。

进行这一实验的条件就反应速度而言是非常有限的，因为在溶液中铜含量是低的，交换表面积是小的和没有使用任何搅拌来促进在铜离子和膜之间的接触统计次数。

该配合步骤在这些条件下是特别缓慢的，因为在第一个循环中需要12小时的浸泡时间来配合大约15%的吡啶基团，图9。该薄片然后用氨溶液解配合，然后再加入到所要提纯的溶液中。在第四个循环之后，配合物的IRRAS组分变得难于观察。在这一情况下，采用良好精确性的比色试验(visiocolor)来测量铜含量为：C_{Cu2+} = 0.25 mg.1^{-1}(欧洲标准2 mg.1^{-1})。

起始浓度是15 mg.1^{-1}，铜含量减少达到因子60。

即使这一类型的实验与工业规模的提纯顺序相差较远，但仍然显示对于所使用的方法没有化学性质的限制。每单位表面积所固定的铜的量与预先给出的值吻合：0.1mg铜/每10cm^2的200nm膜。

采用比色试验测量容易实施和具有低成本(visiocolor试验)。使用在该方法测量范围内选择的已校准浓度的溶液检验了该试验的准确性和可靠性。硫酸铜溶于去离子水中的这些溶液可通过精确称重来进行。该visiocolor测量范围是在0.04和0.5 mg/l之间。需要时，所要测量的溶液进行稀释以调节该方法显得可行的含量。

用接枝到薄板上的P4VP膜的配合使得有可能，在4轮循环中，从1.5mg/l降至0.25mg/l，即比由法国的法规所规定的阈值浓度低大约10倍。浓度提高到60倍。仅仅各轮循环的动力学在这一薄板构型中仍然缓慢。

浓缩排放液的铜含量的研究。

废物浓缩系数的测定。

为了实现所开发方法的重要效力，重要的是首先尽可能降低在可回用的排放液中的含量，但是最主要的是在提纯浴中将重离子浓缩在最小体积中。在所要处理的初始体积和浓溶液的最终体积之间的比率表达了该方法的性能。

因此，解配合实验是用含有形式配合物$Cu(NH_3)_n^{2+}SO_4^{2-}$的不同氨溶液，C ≈ 1.6 mol.1^{-1}，来进行的，其中n = 1，2，4，6，8，10，20，

40，60，80，120，160。

这一实验使得有可能测定：这种溶液的饱和氨溶液可以含有的最大铜量，同时在解配合时仍然有效。

配合物的离解常数有助于得到一个概念：

$$Cu[NH_3]_6^{2+} \Leftrightarrow Cu[NH_3]_5^{2+} + NH_3$$

其中

$$K_{D6} = [Cu(NH_3)_5^{2+}].[NH_3]/[Cu(NH_3)_6^{2+}]$$

$$Cu[NH_3]_5^{2+} \Leftrightarrow Cu[NH_3]_4^{2+} + NH_3$$

其中

$$K_{D5} = [Cu(NH_3)_4^{2+}].[NH_3]/[Cu(NH_3)_5^{2+}]$$

$$Cu[NH_3]^{2+} \Leftrightarrow Cu^{2+} + NH_3$$ 其中

$$K_{D1} = [Cu^{2+}].[NH_3]/[Cu(NH_3)^{2+}]$$

其中 $pK_{D1}=4$，$pK_{D2}=3.3$；$pK_{D3}=2.7$；$pK_{D4}=2$；$pK_{D5}=-0.5$；$pK_{D6}=-2.5$。

同时，配合物的强度由平衡常数K定义。例如，对于具有以下反应式的配合物$Cu[NH_3]_6^{2+}$：

$$Cu[NH_3]_6^{2+} \Leftrightarrow Cu^{2+} + 6\ NH_3$$

总的平衡常数K_6被写成：

$$K_6 = [Cu^{2+}].[NH_3]^6/[Cu(NH_3)_6^{2+}]$$

因此$pK_6 = pK_{D1} + pK_{D2} + pK_{D3} + pK_{D4} + pK_{D5} + pK_{D6}$

即$pK_6 = 9$。

所以，对于各$Cu(NH_3)_n^{2+}$配合物，可获得总的平衡常数Kn：

$pK_1 = 4$；$pK_2 = 7.3$；$pK_3 = 10$；$pK_4 = 12$；$pK_5 = 11.5$；$pK_6 = 9$。

因此pK越高，配合物越稳定。以恒定的值为基础，已经推导；最高限额－对应于高效率地由氨配合铜的结束－将在配合物n = 4达到。

通过使用这些恒定的值，已经推导；最高限额－对应于高效率地由氨配合铜的结束－将在配合物n = 6达到。

对于已配合的和然后在氨溶液中解配合的P4VP膜所进行的实验，n = 160到n = 1，清楚地显示了功效的饱和和总损失，当铜含量达到阈值n = 10，即$Cu[NH_3]_{10}^{2+}$时。在这一阶段中，在倾向于配合在浓缩排放液中的铜的力和倾向于在高浓度的浓缩排放液的作用下在膜中重新形成配合物的力之间产生平衡。

被引入到浓缩排放液中的铜的量的计算是简单的。从具有1.6 $mol.l^{-1}$的浓度的1升氨溶液有可能“回收”最高0.16 mol/升的Cu^{2+}，即10.1g的铜/每升。

如果在开始，需要消除污染的溶液最初含有15 $m.l^{-1}$，它有可能解配合14.7mg的Cu^{2+}/每升。

在这种情况下，需要$10.1\ 1/14.7\times10^{-3} \approx 700$升的溶液来饱和1升的氨，达到1.6 $mol.l^{-1}$，即缩小体积因子为700。

因此通过提高该氨浓度，该体积减缩系数将得到提高。这些结果在下表B中列出。在1.6 $mol.l^{-1}$溶液中进行耐循环性试验，然而在更浓缩的溶液中的试验没有表明任何特别的困难。如果有可能浓缩10g铜/每升或更多，则有可能通过利用氢氧化物的常规沉淀方法，例如使用凝合剂浆，生石灰，来最终处理这一升的浓缩排放液，并形成干残渣。

表B

该方法的浓度水平随驱逐溶液(NH_3)浓度的变化

NH_3浓度 ($mol\ .l^{-1}$)	1.1	1.6	3	16
铜溶液的浓度水平或量 ($15\ mg.l^{-1}$)，按在L中计	500	700	1300	7000

在导入溶液和排出溶液之间的体积增加因此取决于氨溶液的浓度，因此取决于所提取溶液的价格。取决于这一浓度，该增加系数可以达到7000，也就是说1升的排出溶液/每$7m^3$的处理溶液。

3.2 在平均尺寸的平面薄板或金属丝网(10cm²)上的相(phase)

这一部分涉及到考虑过滤器制备条件和在工业环境中的应用。

3.2.1 用膜分离器的Teflon池的设计

下面描述通过电聚合的P4VP膜的合成模式，以便适合于制造形成本发明的配合性结构体所使用的丝网。

下面描述在反电极上形成P4VP绝缘层。通过每次改变需要反电极，通过设计在两腔室之间有熔结玻璃隔板以限制单体扩散的玻璃池，最大程度地减少困难。在实验一开始，在阴极室中有50%单体和在阳极室中有0%。

对于反电极，镀覆金属的玻璃薄板通过射频二极管方法（溅射）来保护。对于这一措施，有可能具有很多的规则排列的反电极。固体铂电极将是太贵的。

熔结玻璃的使用，它在玻璃池的设计中可考虑，对于能够在工业环境中使用的较大尺寸的电池是不太可能的。因此本发明人选择新类型的隔板，因为最大程度地减少在反电极上的单体反应是重要的。这些隔板必须减慢物质从一个腔室到另一个腔室的扩散，但不阻断电流的流动。

隔板的选择与电池材料的性质有关，Teflon被选择来制造这一新池。在两个Teflon模块中设计的池示于图10A，10B和10C中。

在这些附图中，参考数字1表示该池，参考数字3分别表示模块(block)，参考数字5表示合成混合物的填充区域，参考数字7表示控制电极的壳体，参考数字9和11表示锚固点，这些锚固点经由桥(未示出)用于固定该组合体，以及参考数字13表示在控制电极的壳体和合成区域之间的连通管道。

它能够容易地拆卸和允许使用隔膜分离器。Teflon的可挠曲性使得有可能适当地固定该隔膜并实现良好的电池密封。

所选择的第一种隔膜属于TRMC金属-陶瓷型，具有0.07微米的孔隙直径。隔膜的组成是如下：316 L不锈钢/ZrO_2/TiO_2。

在不锈钢母体上以薄层排列了多孔陶瓷元件。虽然与电池的两电极有电绝缘，但是穿过该溶液的电场会在隔板的导体部分上产生二级极化的现象。该膜然后作为在阴极室中有阳极极化和相反地在另一个腔室中有阴极极化的双电极来使用。本发明人还发现，在隔膜的导体

表面上沉积了膜，随着时间的推移存在着膜结垢的风险。因此，这一类型的膜的使用在该实例中取消。

所使用的第二种膜是完全的聚合物。即使在机械方面更显脆性的，它们仍然能够在我们的条件下使用。它们是由沉积在聚丙烯载体上的多孔氟型(聚1,2-二氟乙烯)的涂层形成的。孔隙直径减少至0.025微米。

膜的使用减缓了单体的扩散，但不完全阻断它。因此，使反电极阻断问题仍存在，即使它们是大大地削弱了。

3.2.2. 提高P4VP膜厚度的研究

a. 用二乙烯基苯的交联

在这一段落中描述的方法可以满足获得较厚P4VP膜的需要。典型获得的膜厚度是在超过2000个脉冲，在大约100到150纳米下无症状地观察到的。对于铜含量更高的情况，按照捕获容量所表达的膜厚度可以变成重要的参数。

在第一次氨洗涤过程中除去了一些聚合物链。这归因于以下事实：并不是所有的聚合物链接枝于该表面上。由弱相互作用或通过由相互扩散引起的交织，在接枝的部分中简单地保持了高的比例。一个最后的部分在溶液中简单地释放出来，并导致了电解质的逐渐的凝胶化。

所使用的措施在于通过在电解质中添加双官能的可聚合的分子，在生长膜中保持这一最后部分。二乙烯基苯分子(DVB)例如允许在最初分离的链之间的交联，因此保留了较高比例的链。

通过使用1%-10%被加入到阴极室中的DVB来进行试验。厚度会增长，到5%的含量为止，然后稳定化。所获得的最大值接近5000。

因此有可能将膜厚度乘以5。在图12中能够看到这一结果。

图13显示了对这些膜所记录的IRRAS谱图。应当注意，在我们的有瞬发(rasante)反射的分析条件下IR强度与膜厚度没有线性关系。

显得非常重要地指出，所有这些膜总是合理地固定该铜。该DVB没有改变它们被水溶液溶胀的容量。

交联剂如二乙烯基苯(DVB)的使用因此使得有可能将接枝膜的厚度提高因子为5。交联的膜的配合容量得到保持。在这些交联的膜上，

最初对于非交联膜所观察到的厚度损失不再被观察到。

b. 预先形成的低聚物的引入

使用预先形成的低聚物有助于提高膜厚度的概念来源于在一系列合成中获得的观察结果。已观察到，当相继生产几种膜(没有DVB)时，合成溶液的粘度会提高，一般伴随有红棕色。这一观察结果与在溶液中聚合物链的形成有关，它们不被接枝膜所保持并且随时间而积累。同时地，已观察到膜厚度倾向于从一种膜增加到另一种膜，当同样的溶液用于相继的合成时。在溶液中的低聚物积极地参与膜增厚。

发明人也使用在它们的手套箱贮存过程中自然聚合的溶液。实际上，单体蒸馏操作全部或部分除去稳定剂即聚合抑制剂。

这一试验是肯定的：用预先形成的低聚物来制备合成溶液会导致膜厚度的显著增加。观察到厚度因子平均为两或三。有规律地观察到400到500 nm的由轮廓测定法(profilométrie)测定的值。这些结果在图14中给出。

3.2.3. 在金属丝网上的合成

Teflon池的使用使得有可能在不锈钢金属网上开始试验。从射频镀镍的表面(在它上面大多数合成条件都进行优化)转换到不锈钢丝网上不会突出地带来任何问题，如在图15中所说明。氧化铬的存在看起来没有减少膜稳定性。

甚至有可能让有涂层的丝网接受超声波处理以达到较长的时间，为的是验证它们的粘合性。在溶剂中聚合物在超声波下的15mn试验没有改性，或在视觉上该膜没有变化。在双筒显微镜或电子扫描显微镜下的光学观察(图16)显示了在全部丝线上的完全均匀的沉积。这很好地证实，利用电聚合法的涂敷方法完全地适合于这些配合物几何结构。

转换到这些展开表面上完全符合减少该配合步骤的持续时间的目的。如果从严格的几何学观点考虑并且通过将在平薄板上获得的结果外推，10cm直径的丝网能够提纯1升10 mg/l溶液，则明显的是该性能不能容易地通过动力学来实现。

从很多的丝网中的多次通过则能够用于获得在液体和膜的表面之间交换表面积的显著增加。

4) 所要处理的排放液的连续处理设备

这些实施方案在图17，18和19中进行图解说明。在这些图中，相同的参考数字表示相同的项目。在图17中，设备15包括一系列的料斗17，在其中放置了丝网19，形成了本发明的配合性结构体 在料斗的底部中刺穿出孔穴21。

该设备也包括料斗17的驱动轨道23以形成斗槽升运机系统和该轨道的装有变速器27的驱动电动机25。供料管29在斗槽升运机系统的A点处为设备供应所要处理的排放液。经处理的排放液在斗槽升运机系统的A，B和C点处从料斗中和在B点处从设备中排泄出来。经处理的排放液31在图左边的底部离开该设备。在斗槽升运机系统的C点处提供了离开料斗底的排放液的收集槽22。该系统还包括第一清空/解配合浴35和第二清空/解配合浴37。

图18是在图17中所示设备的料斗17在其驱动轨道23上的透视图。在料斗的底部中刺穿出孔穴21。

它在其上部分沿着轴23a以枢轴固定在驱动轨道23上，这样它能够以它的“孔21面向下”的位置随轨道沿着整个斗槽升运机系统运动。

图19是料斗17的剖视图。这一图显示了本发明的配合性结构体40的定位。这一结构体是丝网形式42。各料斗例如装有10到15件丝网。在该图中，该料斗容纳了10件。

为这一实施方案所构造的料斗包括上冠44，管46，下冠48，有孔21的底部50，螺母52，O形环54，和O形环56。排放液能够在穿过丝网40之后经孔流出。

在图17中显示了该设备，斗槽升运机系统沿着顺时针方向连续地循环。它沿着与经由A点导入的排放液的流向相反的方向旋转和然后浸泡在两个清空/解配合浴中。

因此，所要处理的排放液在斗槽升运机图的左边的顶部经由A点处进入设备，通过位于供料管之下的料斗的顶部。该排放液穿过在料斗中装有本发明配合性结构体并经由孔21离开该料斗。该槽22的作用在于收集经过处理的排放液，它继续在设备的顶部C处从料斗中流出。该料斗然后被驱动走向第一35和第二37清空/解配合浴，它们能够将在料斗内的构成本发明的配合性结构体的丝网再生。

5) 使用在前面实施例4中描述的本发明设备实施方案的应用实施例

为该实施例所制造的料斗使用以316L不锈钢制造的交叉过滤用的7丝网的组合体并构成了本发明的配合性结构体的基材，通过聚4-乙烯基吡啶的涂层改性，该涂层形成了能够配合离子的电中性有机聚合物膜。这一配合性结构体的总实际表面积因此是高的，大约5200 cm^3 (或0.52m^2)。它们在功效上获得巨大的改进：时间和极限浓度。

发明人让250 mL具有15 mg Cu^{2+}/1浓度的所要处理的排放液的溶液流过料斗的这些丝网，他们决定了溶液的Cu^{2+}离子浓度，与在料斗内通过的次数相关联。

这一试验的结果使得有可能描绘在图20中所示的曲线图。

该图显示了排放液的铜浓度，随在具有250 ml排放液体积的料斗内通过的次数的改变。

在该图中，参考数字60表示解配合。在第六次通过时，本发明人用氨将丝网解配合，然后在在清洗水中漂洗以除去氨之后再使用同一料斗。它们观察到该料斗的配合容量已经恢复，这使得有可能在低的通过次数之后在所处理的排放液中达到非常低的残留浓度：在20次通过和在第六次通过时的单次解配合操作之后达到约0.5 mg Cu^{2+}/1。现在再提醒，由法国的有关法规所规定的铜阈值是2 mg/1。

曲线的形态表明，通过使用更多次的解配合操作，例如在约第十二次通过时的第二次解配合，最有可能获得相同或更好的结果。

这些结果表明，本发明理想地有可能用一系列的快速配合/解配合操作来取代现有技术领域的长时间、定量的配合。

6) 氧化还原锁类型的配合空穴的使用的实施例

在该应用实施例中，乙烯基二茂铁的电聚合单独通过阴极极化来进行。乙烯基二茂铁在图21中进行说明。该实验有可能证明，由二茂铁基团形成的模拟的氧化还原锁对于阴极电聚合是化学稳定的，并且当在已接枝的聚合物膜中时它仍然是在电化学上引导的(piloté)。

电化学合成的条件：

-在铂薄板上

-控制电极：银电极

-溶剂：乙腈

-电解质载体:

TEAP 5.10-2 mol.L^{-1},

-单体浓度: 在20 mL乙腈中1 g, 即0.27 mol.1^{-1},

-脉冲的电分解, 使用下面的规程:

V_{on} = -2.7 V/ (Ag^{+}/Ag) t_{on} = 200 ms

V_{off} = 0 V/(Ag^{+}/Ag) t_{off} = 400 ms

脉冲数: 2000

所获得的膜具有大约20 nm的厚度, 和具有二茂铁基团的IR结构体特性。

所附的图22显示了IRRAS谱, 通过阴极极化电聚合法接枝所获得的聚(乙烯基-二茂铁)膜的透射比随波长的变化。在乙腈和TEAP的溶液中测量聚(乙烯基-二茂铁)膜的响应。

图23显示了在阴极极化下通过电聚合法接枝到铂上的20nm聚(乙烯基-二茂铁)的电压响应。该测量是在乙腈中5.10^{-2} mol.1^{-1}的TEAP溶液中进行, V = 100 mV.s^{-1}。观察到了特征阳极和阴极的峰, 总是与二茂铁基团缔合的可逆氧化还原对。

7) 氧化还原锁类的配合空穴的使用实施例

在本实施例中, 乙烯基-二茂铁与4-乙烯基苯并18-冠醚-6进行共聚合。这一实验显示, 氧化还原锁可与被配合空穴官能化的单体进行共聚合, 并在该共聚合的膜中在电化学上响应。

电化学合成的条件:

- 在铂薄板上

- 单体浓度: 在20 mL乙腈中0.5 g乙烯基-二茂铁和0.75 g 4-乙烯基苯并18-冠醚-6, 即0.24 mol.L^{-1}的单体,

-脉冲的电分解, 使用下面的规程:

V_{on} = -2.7 V / (Ag^{+}/Ag) t_{on} = 200 ms

V_{off} =0 V / (Ag^{+}/Ag) t_{off} = 400 ms

脉冲数: 2000

样品在表征之前在超声波下在乙腈中漂洗。所获得的膜具有大约40 nm的厚度。它的分子结构揭示了二茂铁和冠醚的特征基团。

所附的图24显示了用乙烯基-二茂铁和4-乙烯基苯并18-冠醚-6的共聚物获得的本发明的膜的IRRAS谱。

实施例8

通过使用在一端开口并在另一端有流量调节龙头的聚乙烯管来制造配合筒。该管填装了不锈钢丝网，在其上接枝了聚4-乙烯基吡啶膜。这些丝网被放置于管中，垂直于管的方向。然后有可能让所要处理的排放液在填充的管内流动，用龙头调节流量和在填充的管内收集所要处理的水，用龙头调节流量，和在管的底部收集被处理的水，如图20中所示。在n次通过之后，n取决于引入排放液的浓度，该丝网如下再生：(i)让氨溶液流过该管；(ii)或将整个管浸泡在氨溶液中；(iii)或使用电协助方法将丝网再生。所获得的结果等同于在前面的实施例中的那些。

实施例9

使用在一端开口并在另一端有流量调节龙头的聚乙烯管来制造配合筒。预先，将聚4-乙烯基吡啶接枝到1 mm直径的不锈钢珠粒上。通过用珠粒填充Teflon丝网管(注册商标)实现这一接枝，管在两端上用压缩该珠粒的导体丝网密封。组合体然后被浸泡在含有4-乙烯基吡啶的合成溶液中并按照前面实施例中所示进行接枝。该聚乙烯管然后用珠粒填充。然后有可能让所要处理的排放液流过填充的管，用龙头调节流速，和在管的底部收集经过处理的水。在n次通过之后，n取决于引入排放液的浓度，该珠粒如下再生：(i)让氨溶液流过该管；(ii)或将电极浸泡在管中进行电协助的放电。所获得的结果等同于在前面的实施例中的那些。

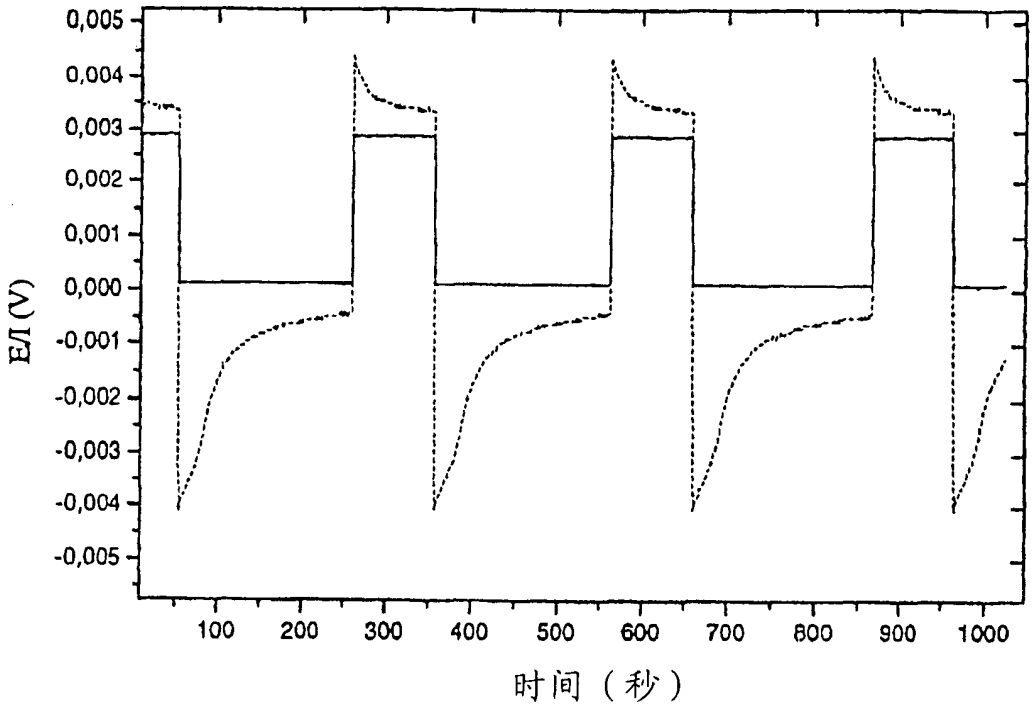

0,005
0,004
0,003
0,002
0,001
0,000
-0,001
-0,002
-0,003
-0,004
-0,005
E/I (V)
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
时间（秒）

图 1

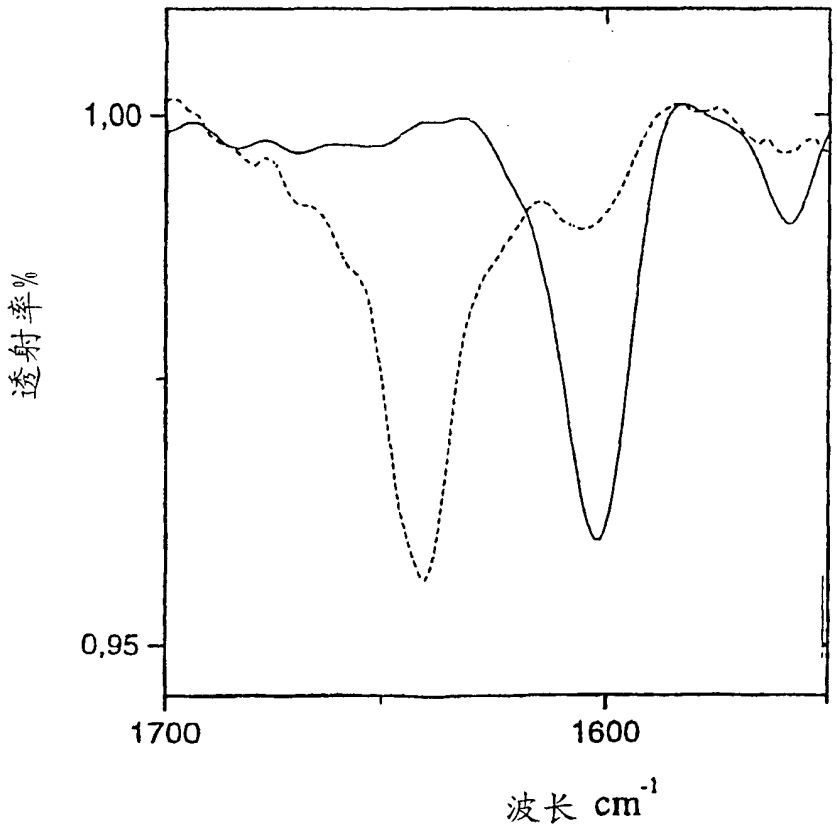

1,00
0,95
透射率%
1700
1600
波长 cm-1

图 5

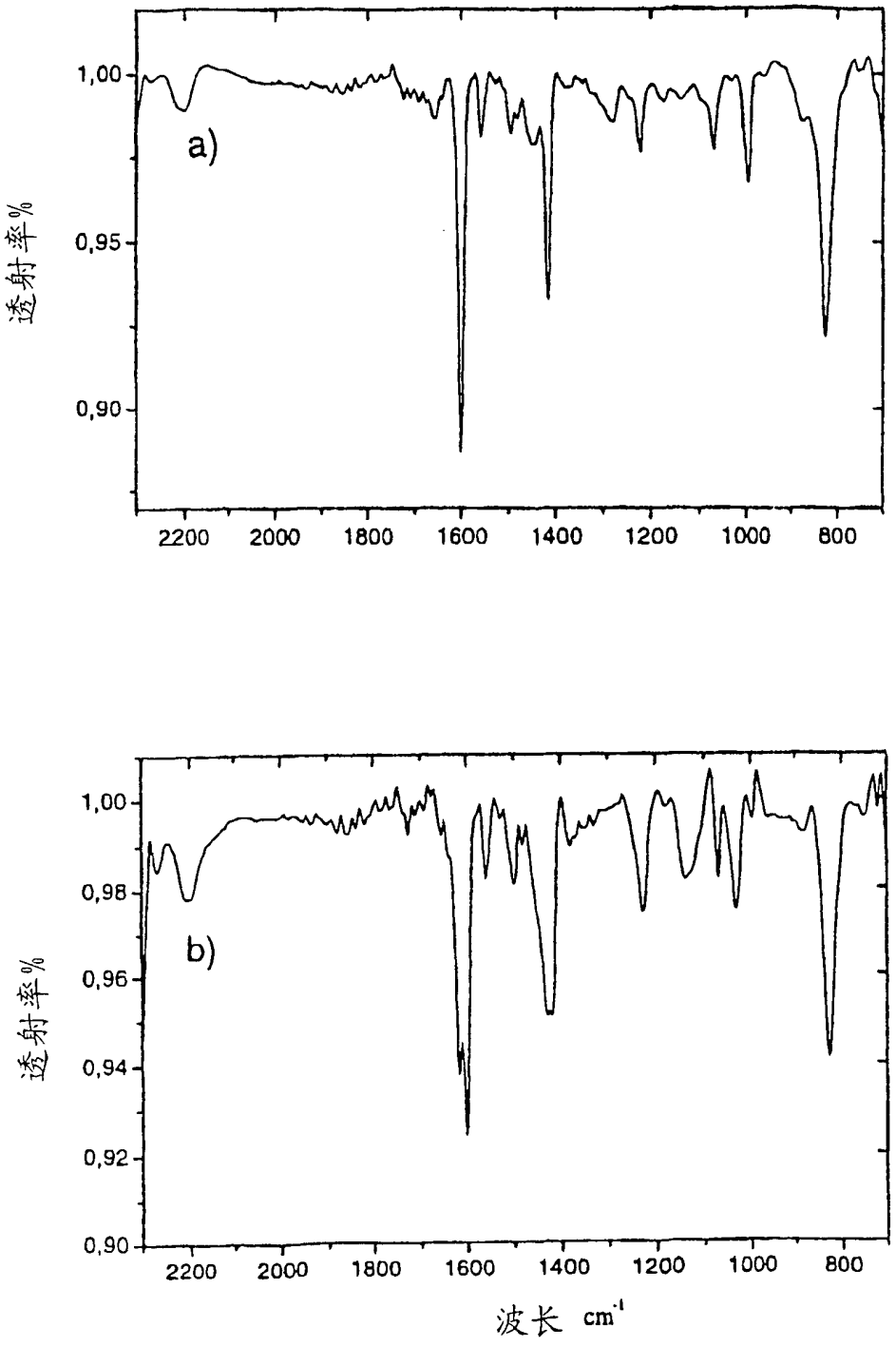

a)
1,00
0,95
0,90
透射率%
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
b)
1,00
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
透射率%
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
波长 cm-1

图 2A

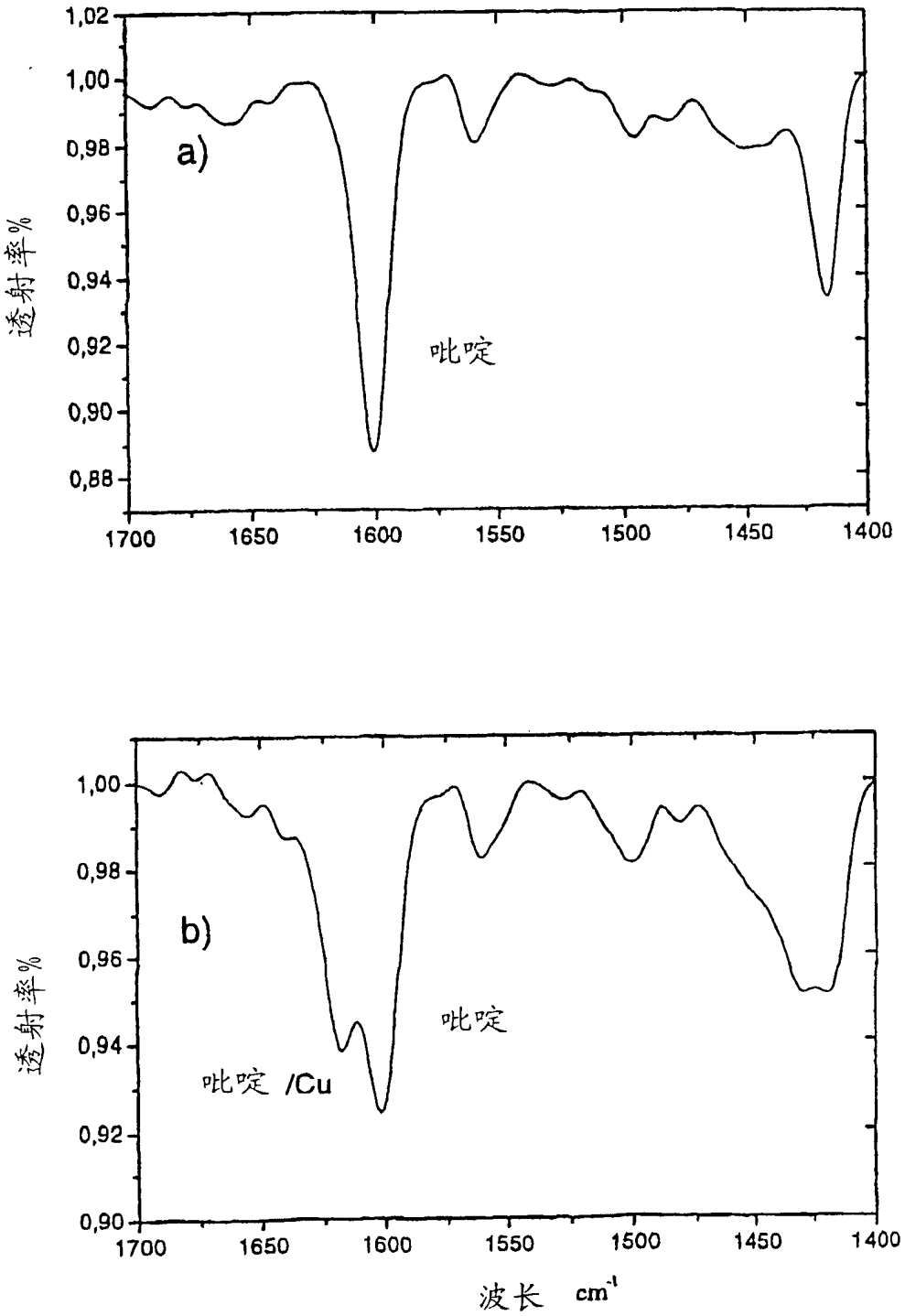

1,02
1,00
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
透射率%
a)
吡啶
1700
1650
1600
1550
1500
1450
1400
1,00
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
透射率%
b)
吡啶
吡啶 /Cu
1700
1650
1600
1550
1500
1450
1400
波长 cm-1

图 2B

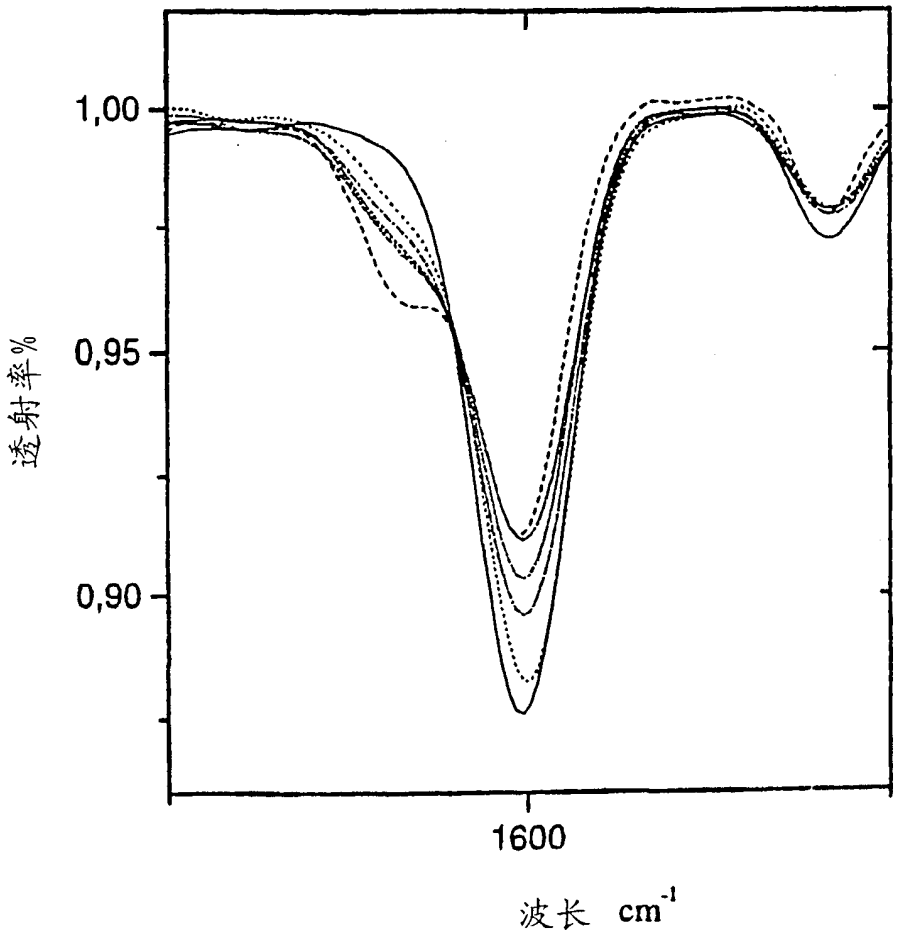

1,00
0,95
0,90
透射率%
1600
波长 cm-1

图 3A

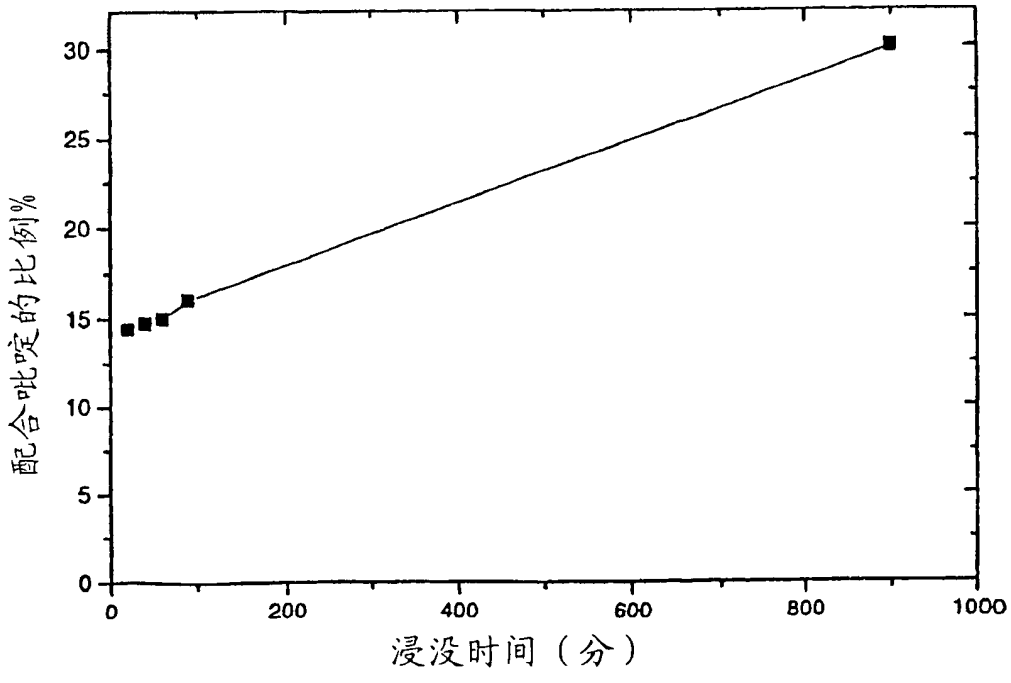

30
25
20
15
10
5
0
配合吡啶的比例%
0
200
400
600
800
1000
浸没时间（分）

图 3B

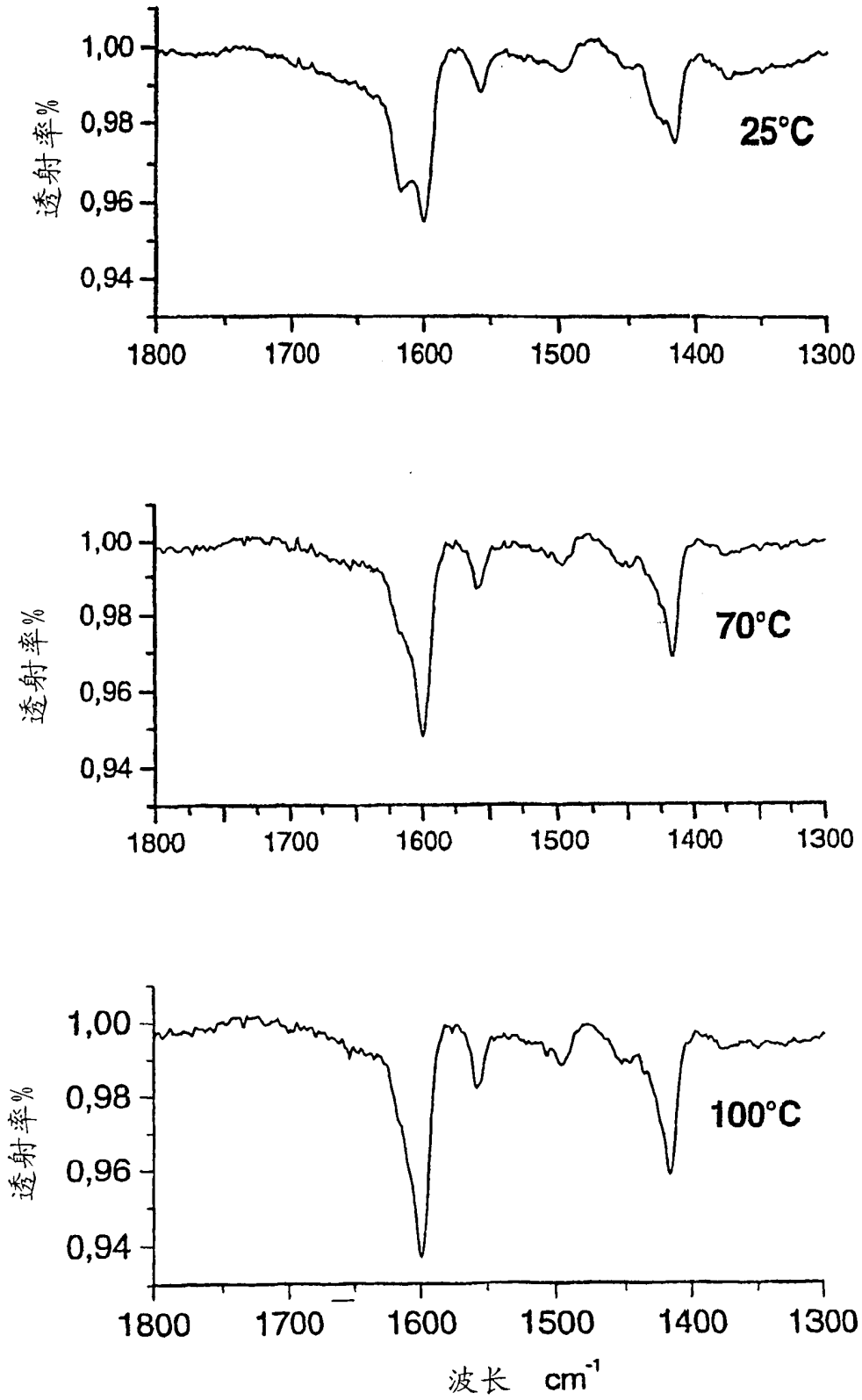

1,00
0,98
0,96
0,94
透射率%
25°C
1800
1700
1600
1500
1400
1300
70°C
100°C
波长 cm-1

图 4

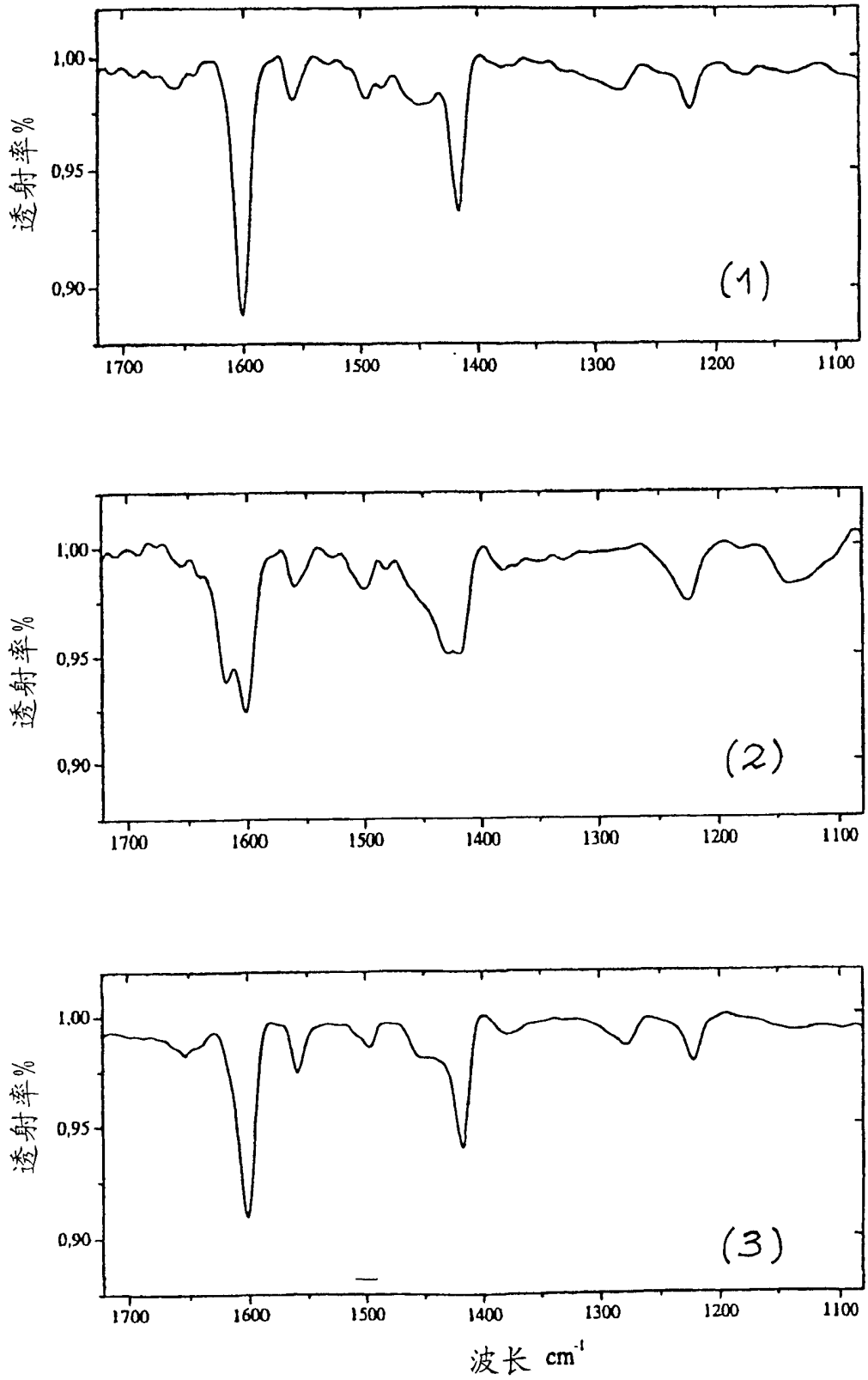


图 6

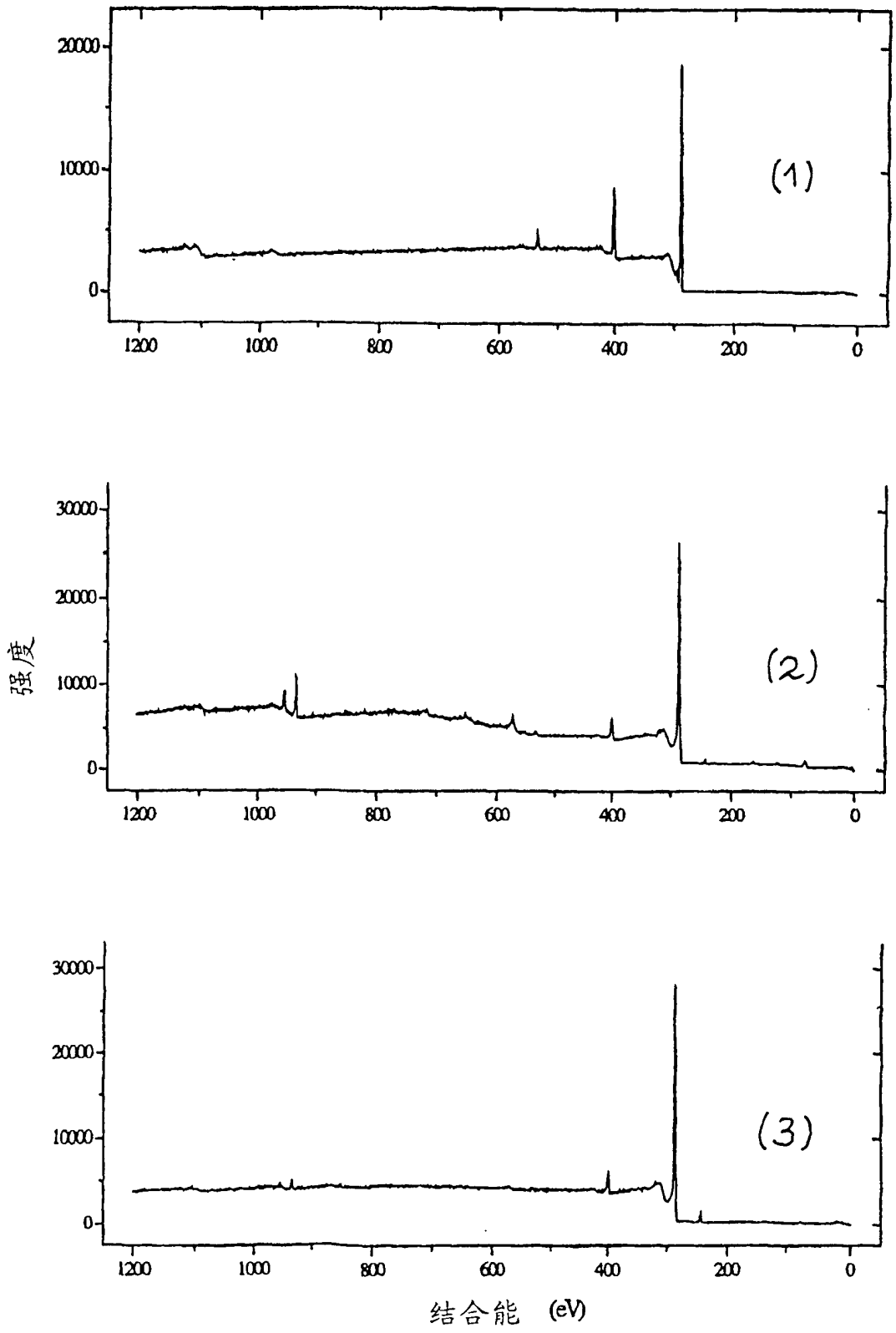

20000
10000
0
(1)
1200
1000
800
600
400
200
0
30000
20000
10000
0
(2)
强度
1200
1000
800
600
400
200
0
30000
20000
10000
0
(3)
1200
1000
800
600
400
200
0
结合能 (eV)

图 7

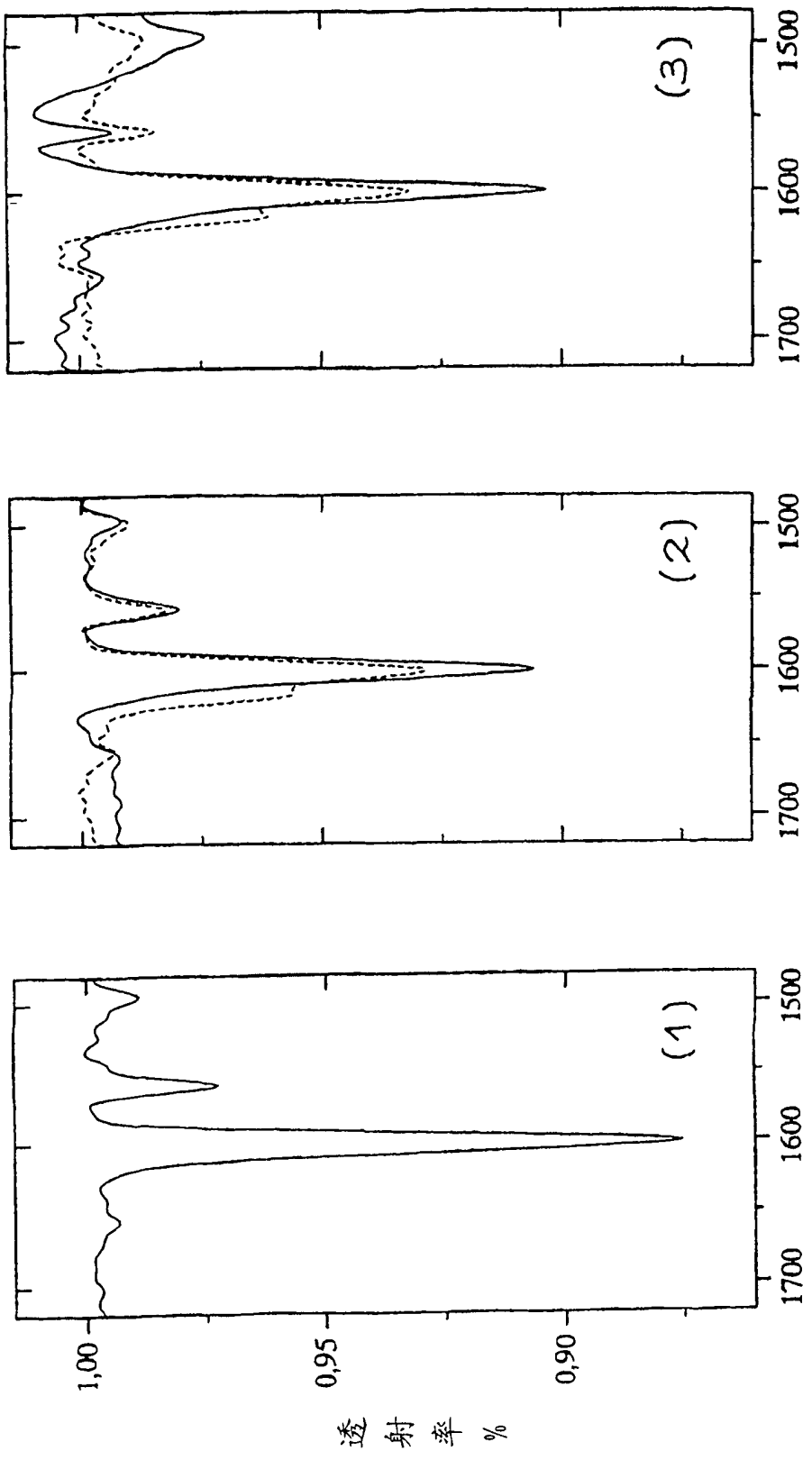


图 8

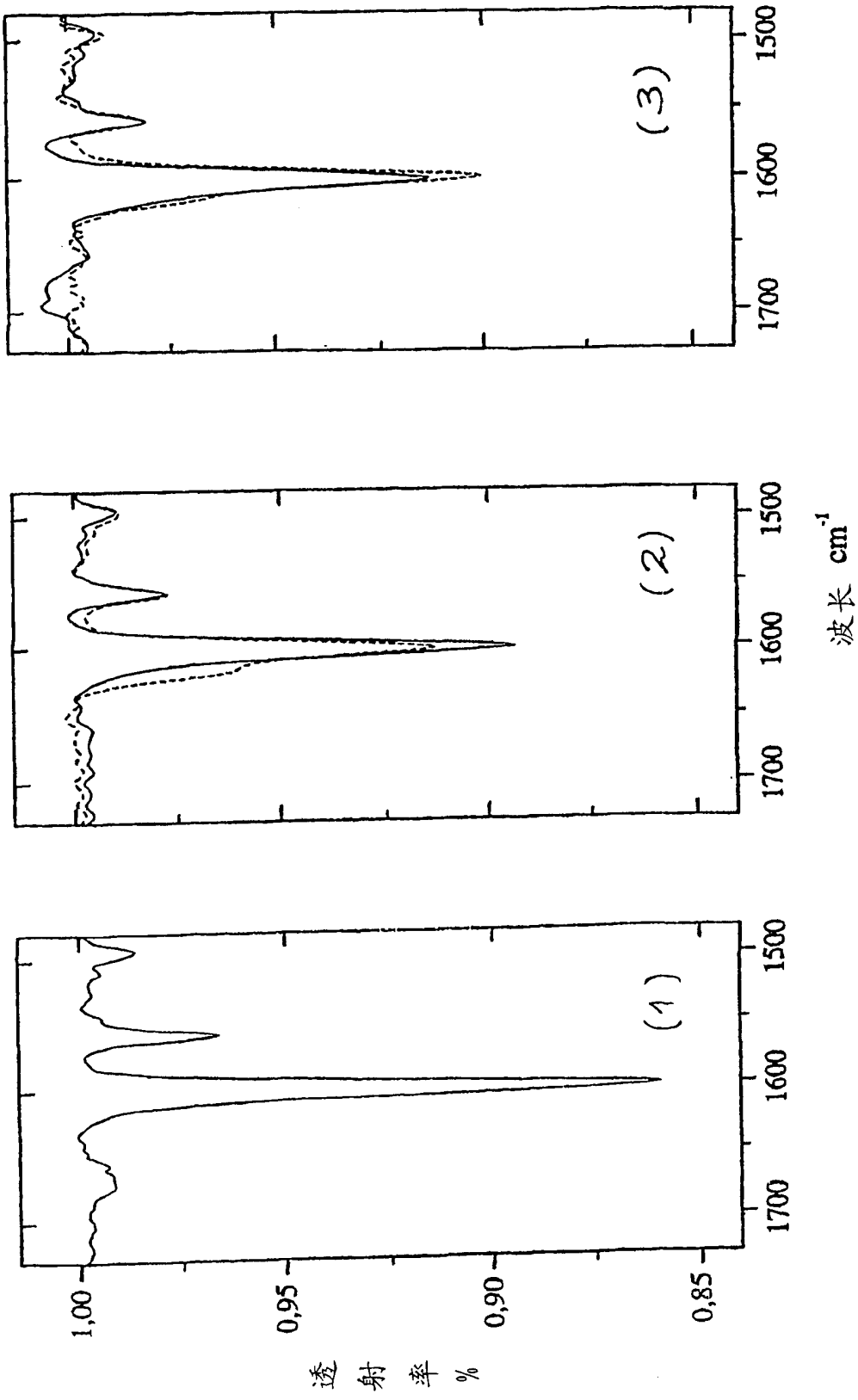


图 9

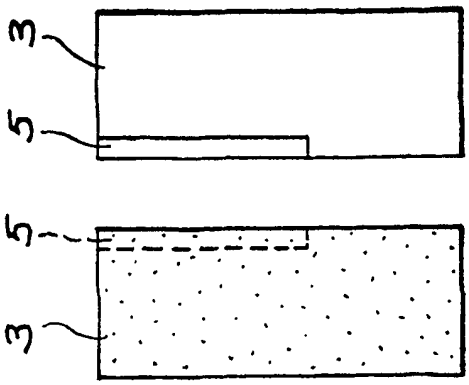


图 10C

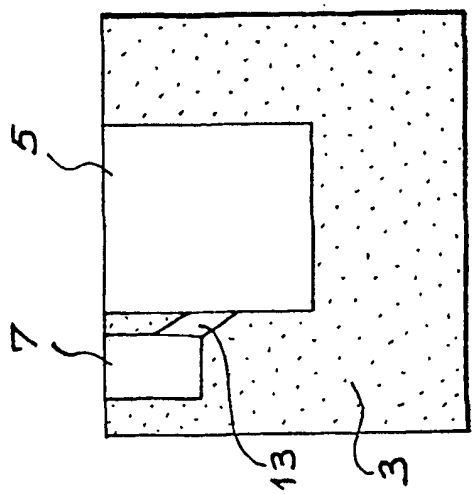


图 10B

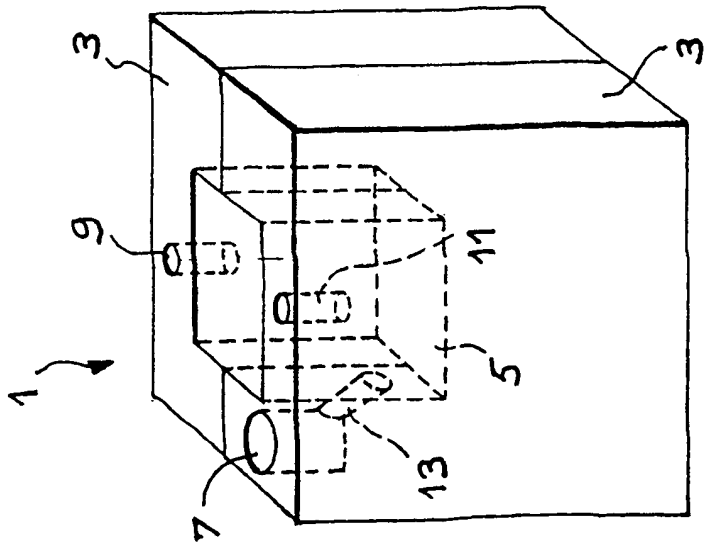


图 10A

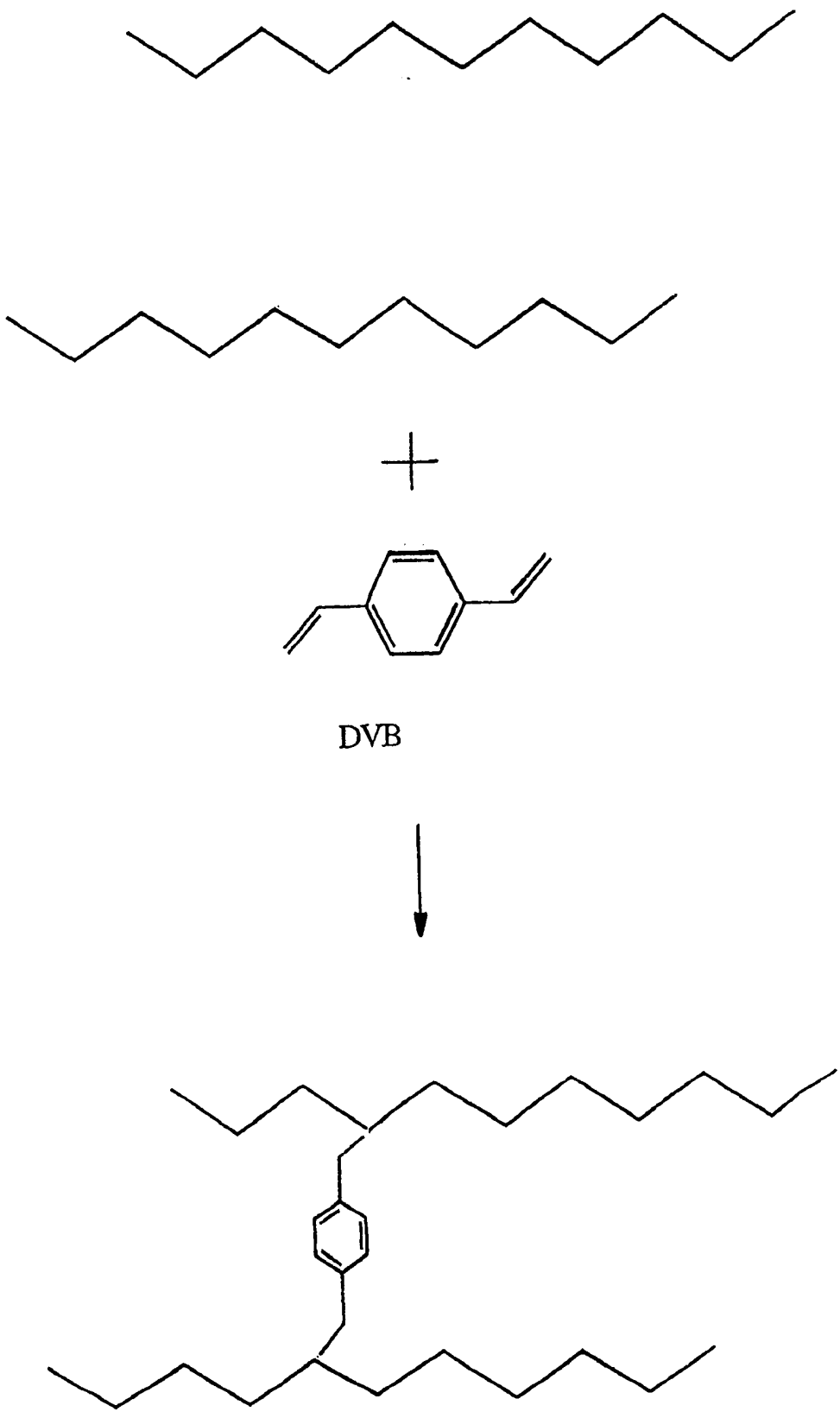


图 11

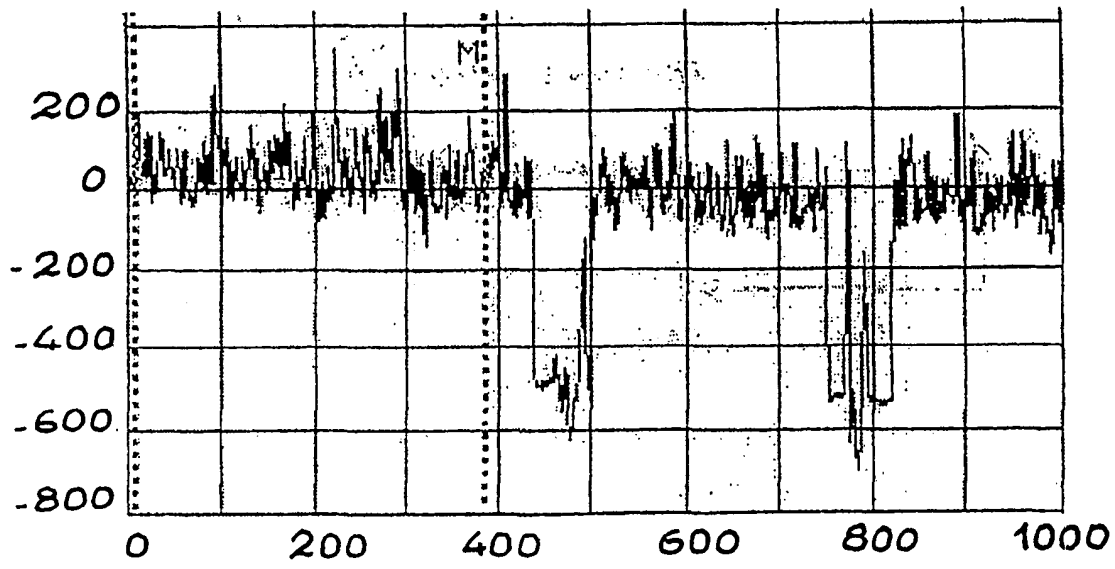

200
0
-200
-400
-600
-800
0
200
400
600
800
1000

图 12

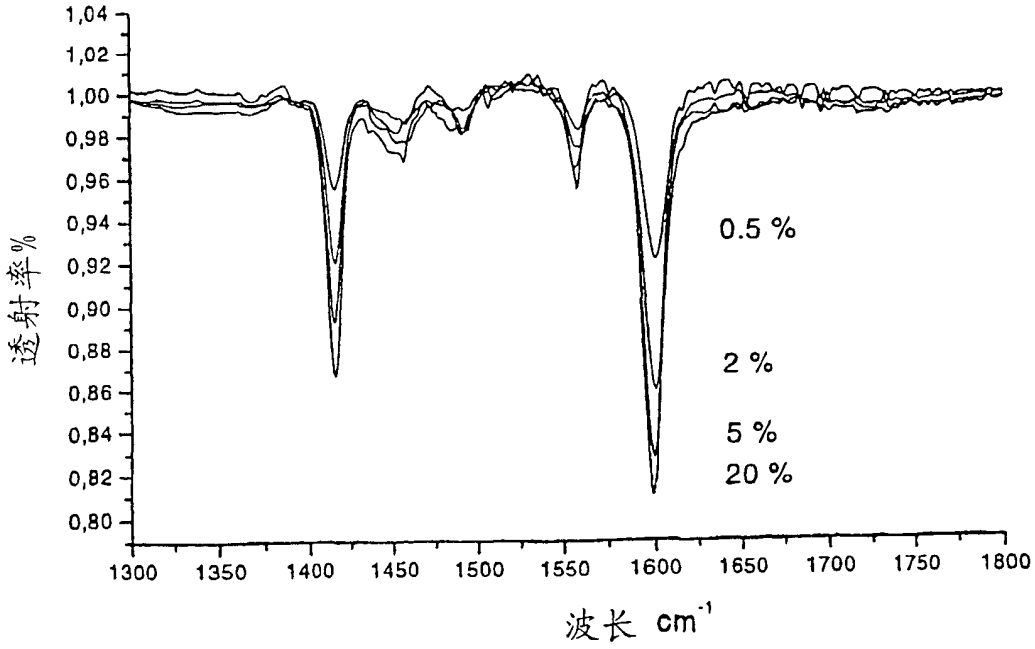

1,04
1,02
1,00
0,98
0,96
0,94
0,92
0,90
0,88
0,86
0,84
0,82
0,80
透射率%
0.5 %
2 %
5 %
20 %
1300
1350
1400
1450
1500
1550
1600
1650
1700
1750
1800
波长 cm-1

图 13

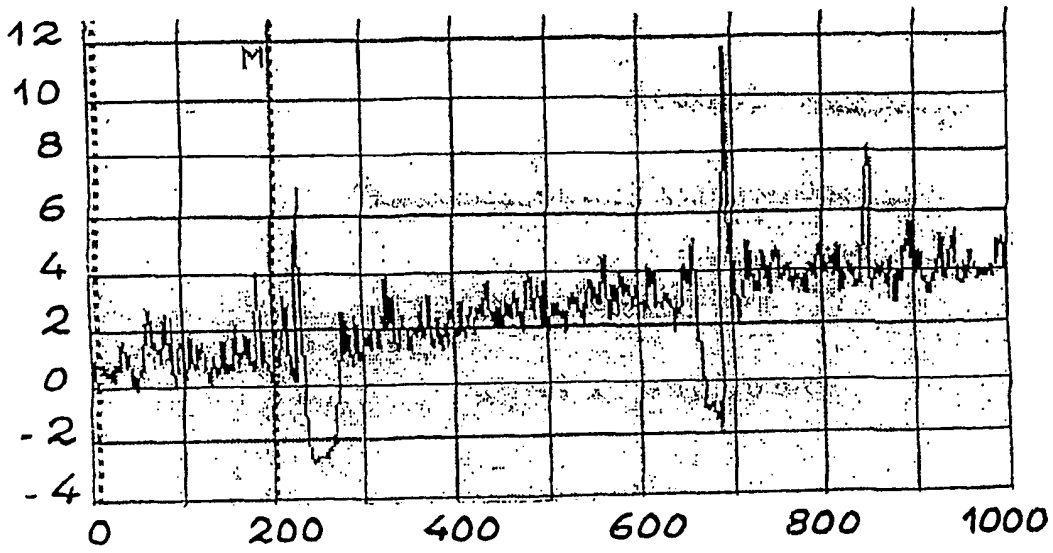

12
10
8
6
4
2
0
-2
-4
0
200
400
600
800
1000

图 14

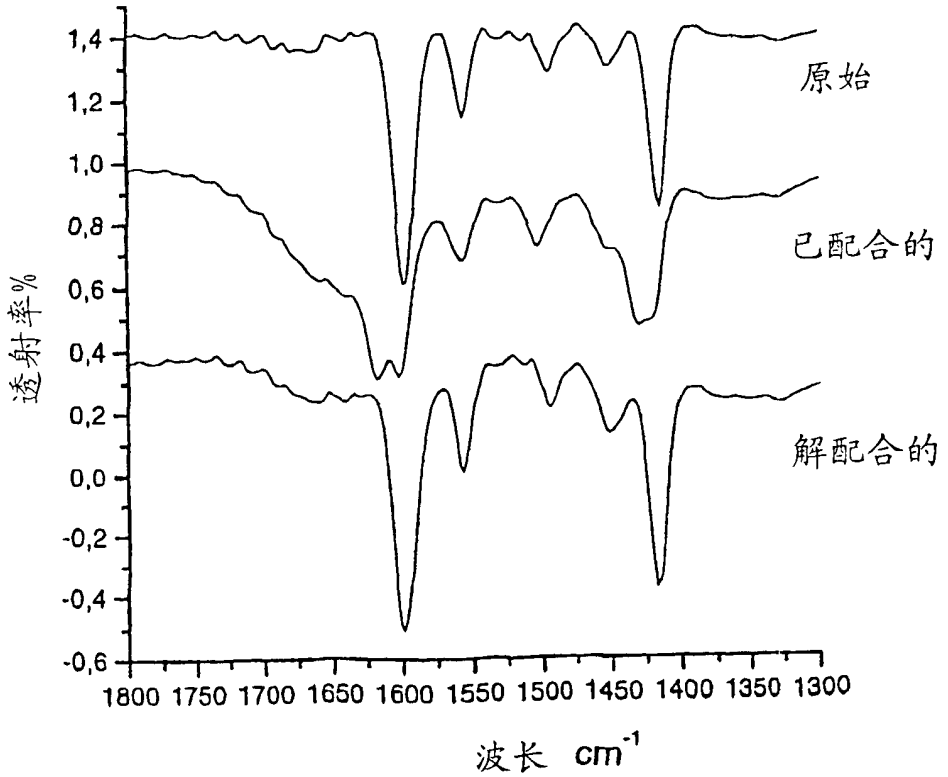

1,4
1,2
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
-0,2
-0,4
-0,6
透射率%
1800 1750 1700 1650 1600 1550 1500 1450 1400 1350 1300
波长 cm-1
原始
已配合的
解配合的

图 15

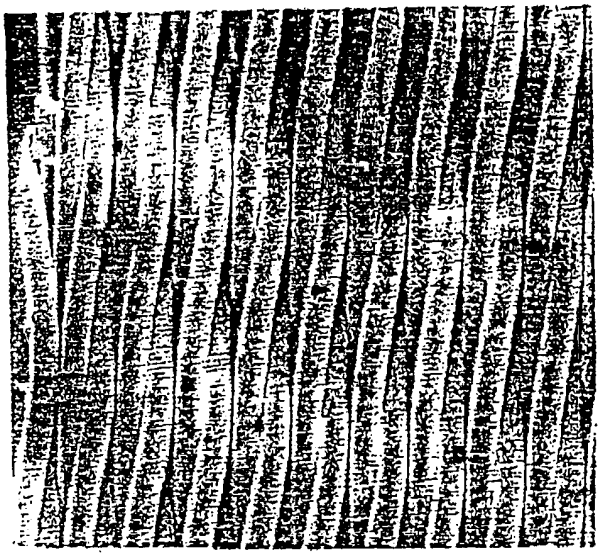


图 16A

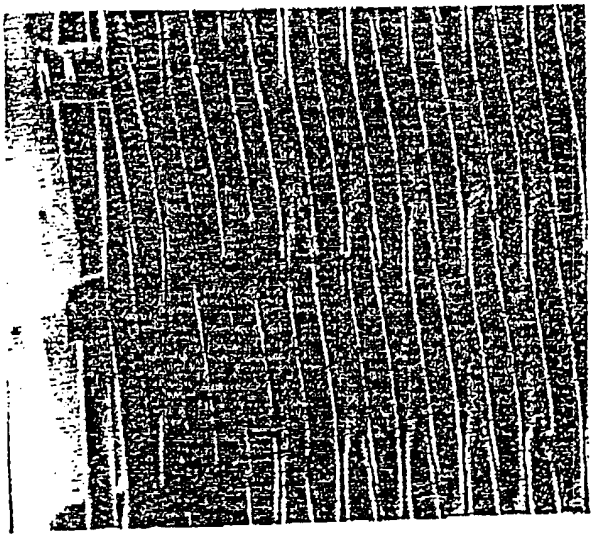


图 16B

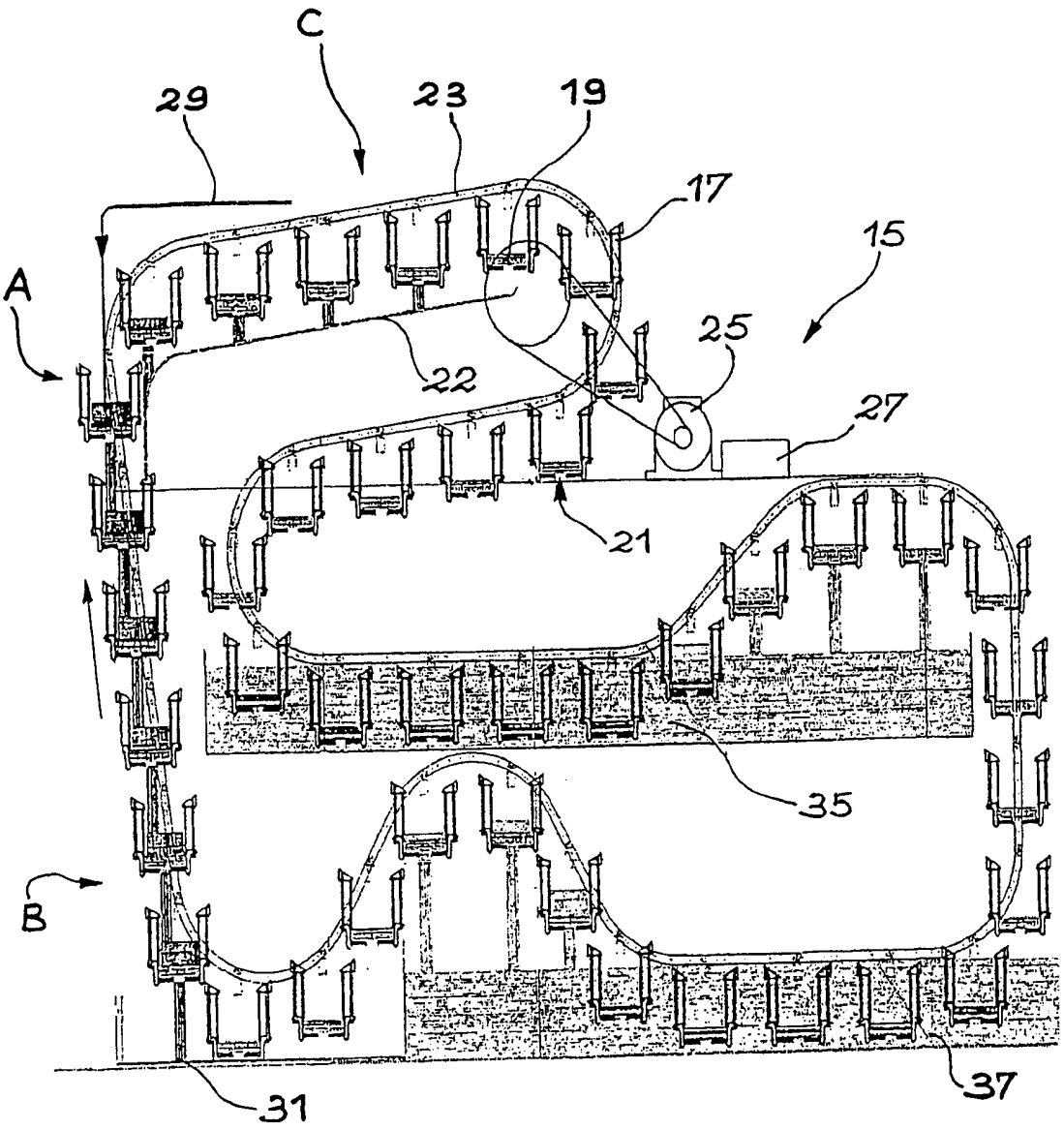


图 17

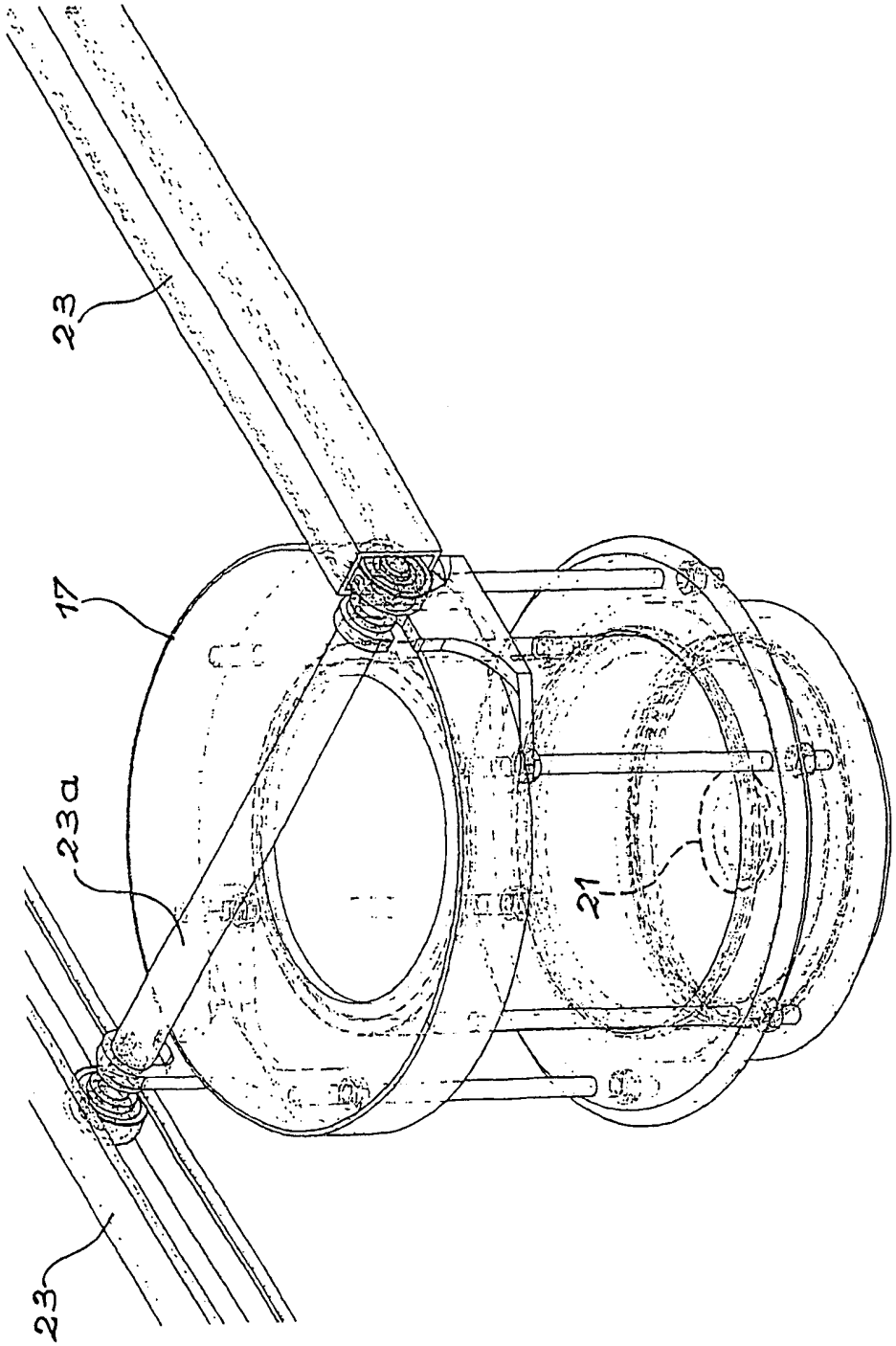


图 18

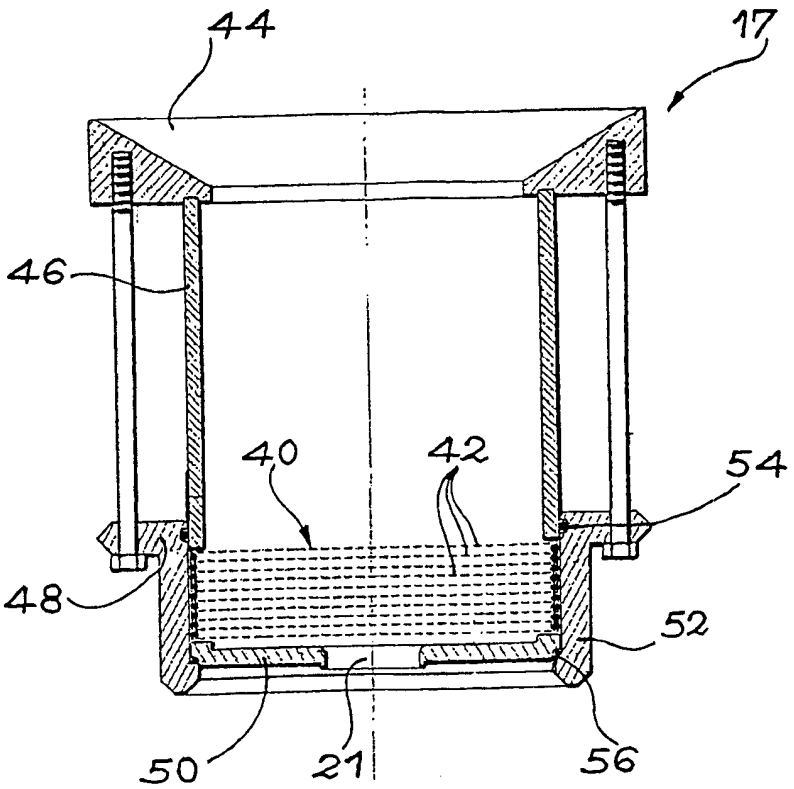

44
17
46
40
42
54
48
52
50
21
56

图 19

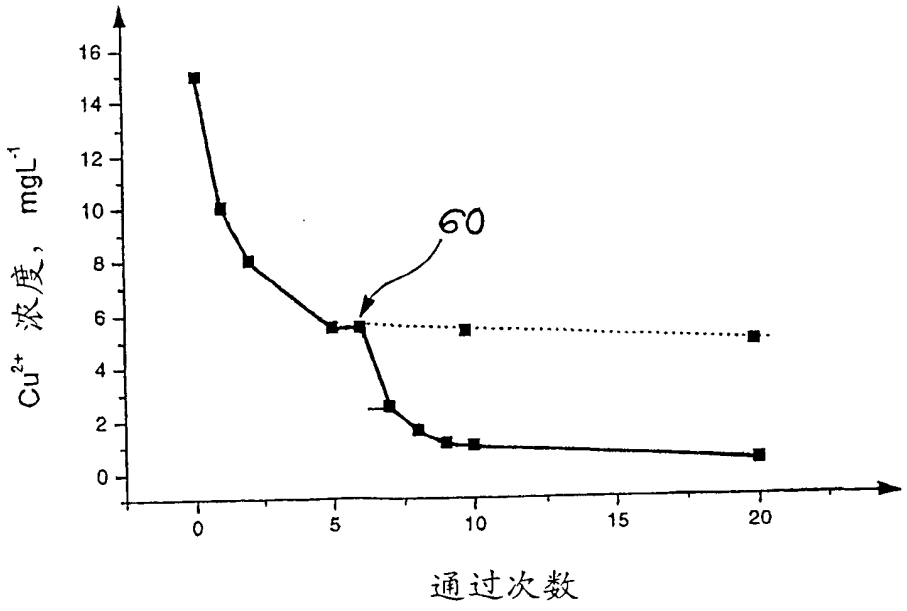

16
14
12
10
8
6
4
2
0
Cu2+ 浓度，mgL-1
60
0
5
10
15
20
通过次数

图 20

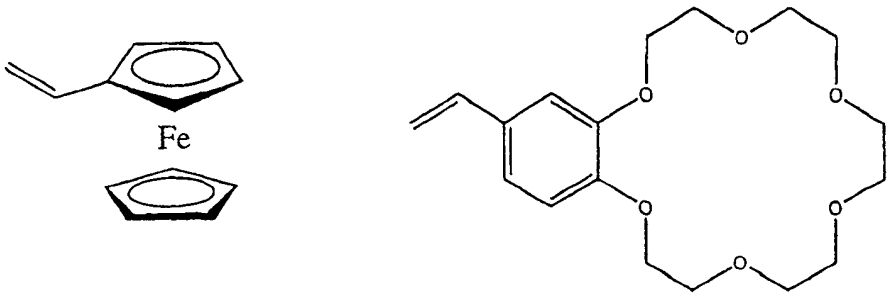


图 21

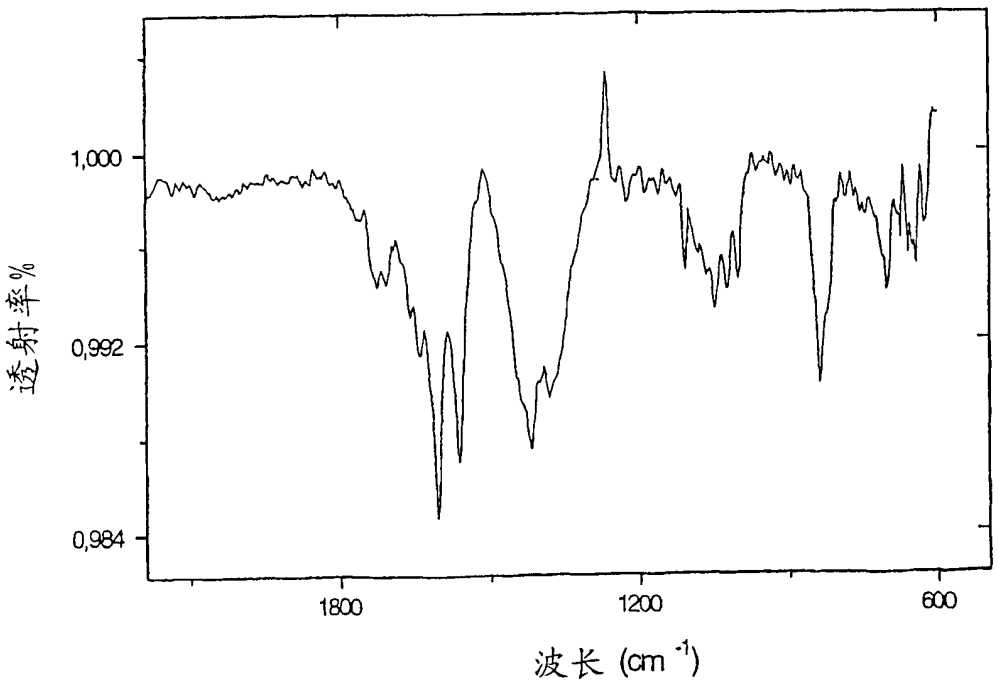


图 22

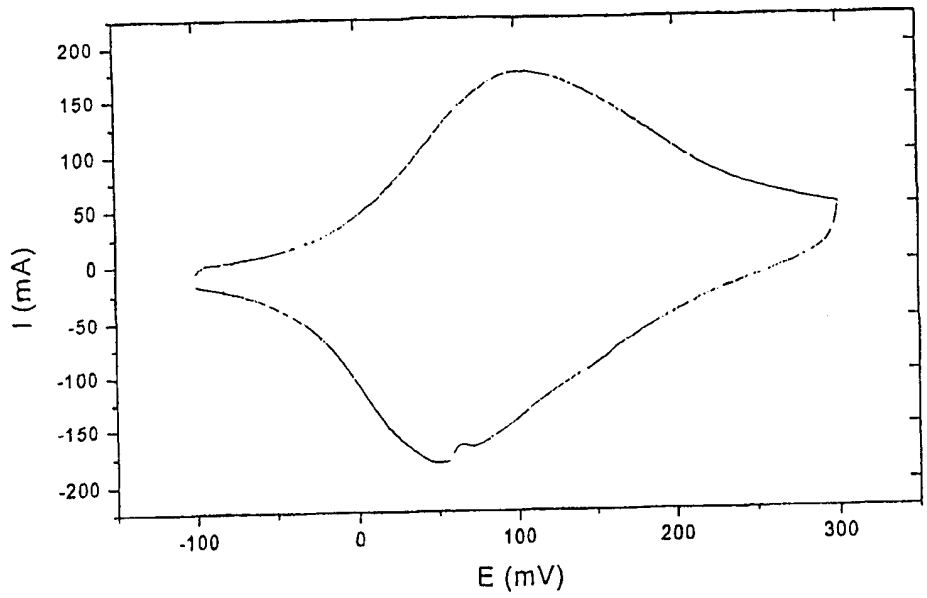

200
150
100
50
0
-50
-100
-150
-200
I (mA)
-100
0
100
200
300
E (mV)

图 23

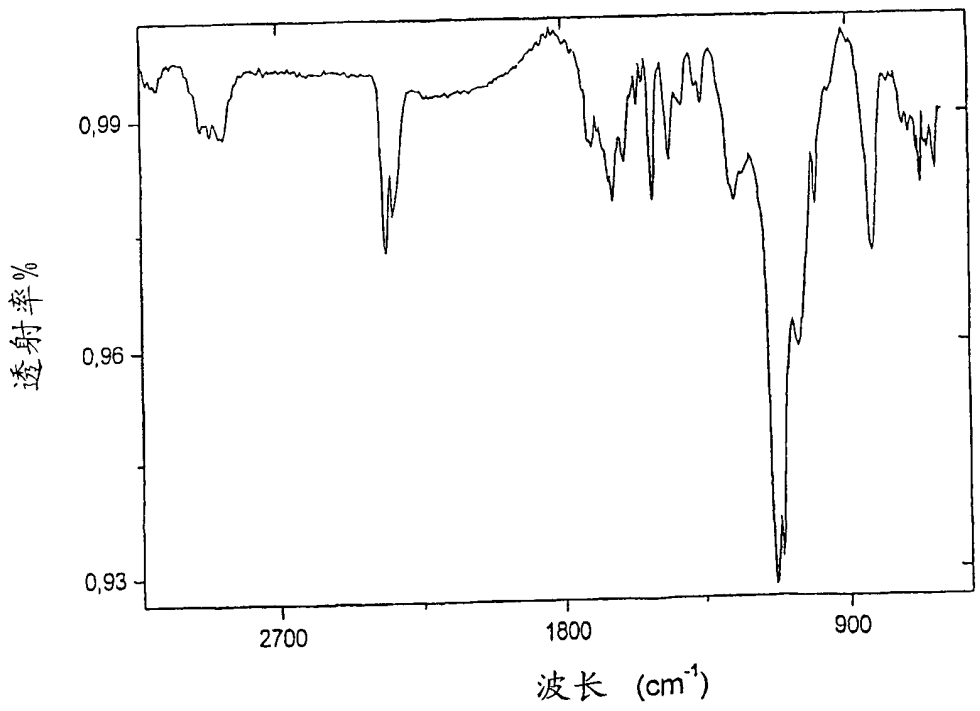

0,99
0,96
0,93
透射率%
2700
1800
900
波长 (cm-1)

图 24

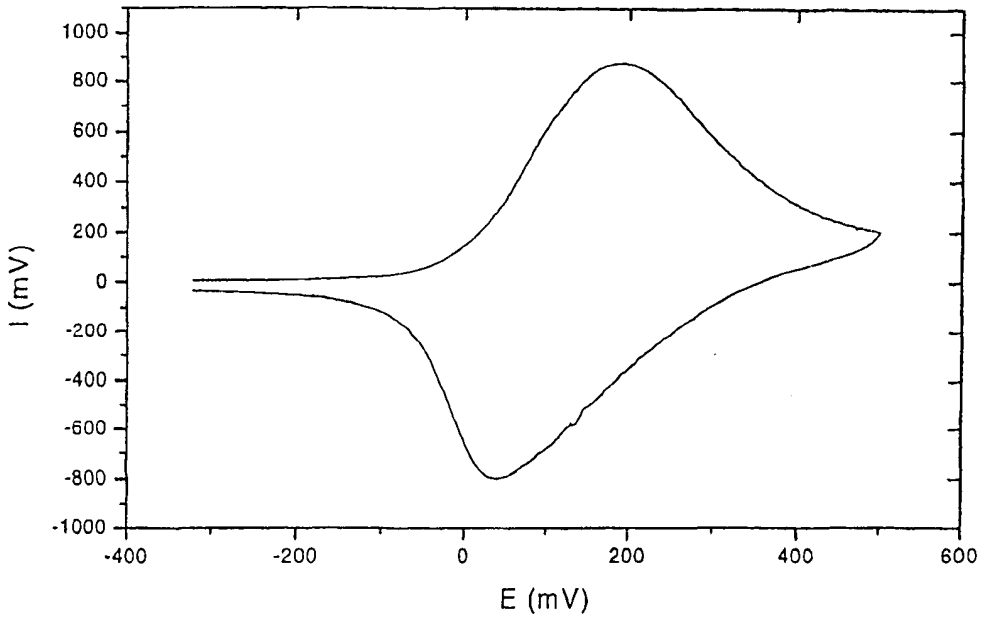

1000
800
600
400
200
0
-200
-400
-600
-800
-1000
I (mV)
-400
-200
0
200
400
600
E (mV)

图 25