



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) **ЗАЯВКА НА ИЗОБРЕТЕНИЕ**

(21)(22) Заявка: 2015114994, 26.09.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
28.09.2012 FR 1259228

(43) Дата публикации заявки: 20.11.2016 Бюл. № 32

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 28.04.2015(86) Заявка РСТ:  
EP 2013/070056 (26.09.2013)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2014/049048 (03.04.2014)Адрес для переписки:  
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городиский и  
Партнеры"

(71) Заявитель(и):

КОММИССАРИАТ А Л'ЭНЕРЖИ  
АТОМИК Э О ЭНЕРЖИ АЛЬТЕРНАТИВ  
(FR),  
СЕРАМИК ТЕКНИК Э  
ЭНДЮСТРИЕЛЛЬ (СТИ) (FR),  
САНТР НАСЬОНАЛЬ ДЕ ЛЯ РЕШЕРШ  
СЪЯНТИФИК (FR),  
ЮНИВЕРСИТЕ ДЕ МОНПЕЛЬЕ 2 (FR)

(72) Автор(ы):

ГРАНЖАН Аньес (FR),  
БАРР Ив (FR),  
ЛУРАДУР Эрик (FR),  
ДАЛЕР Дидье (FR),  
ГУАРИ Янник (FR),  
ЛАРИОНОВА Юлия (FR)

(54) **МЕМБРАНА НА ПОДЛОЖКЕ, ФУНКЦИОНАЛИЗОВАННАЯ ГЕКСА- И  
ОКТАЦИАНОМЕТАЛЛАТАМИ, СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ И СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ С  
ПРИМЕНЕНИЕМ ЭТОЙ МЕМБРАНЫ**

## (57) Формула изобретения

1. Мембрана на подложке, содержащая твердую пористую неорганическую фильтрационную мембрану, нанесенную на твердую пористую неорганическую подложку, причем указанная мембрана на подложке содержит наночастицы координационного полимера с металлокомплексами, содержащими лиганды CN и катионы  $M^{n+}$ , где M представляет собой переходный металл, и n равно 2 или 3; и анионы  $Alk^+ [M'(CN)_m]^{x-}$ , где Alk обозначает щелочной металл, y равно 0, 1 или 2, M' обозначает переходный металл, x равно 3 или 4, и m равно 6 или 8; причем указанные катионы  $M^{n+}$  координационного полимера соединены металлоорганической или координационной связью с органической группой органической прививки, зафиксированной химической связью на поверхности фильтрационной мембраны, внутри пор фильтрационной мембраны и, возможно внутри пор подложки.

2. Мембрана на подложке по п. 1, где  $M^{n+}$  представляет собой  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  или  $Zn^{2+}$ .

3. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где M' представляет собой  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  или

$\text{Co}^{3+}$ , и  $m$  равно 6; или же  $M'$  означает  $\text{Mo}^{5+}$ , и  $m$  равно 8.

4. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где  $[M'(\text{CN})_m]^{x-}$  представляет собой  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$  или  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ .

5. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где катионы  $M^{n+}$  являются катионами  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Fe}^{3+}$ , а анионы являются анионами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  или  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

6. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где катионы являются катионами  $\text{Fe}^{3+}$ , а анионы являются анионами  $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{3-}$ .

7. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где катионы являются катионами  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ , а анионы являются анионами  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ .

8. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где наночастицы имеют форму сферы или сфероида.

9. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где наночастицы имеют размер, например, диаметр, от 3 нм до 30 нм.

10. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где органическая группа выбрана из азотсодержащих групп, таких, как пиридин и амины; кислородсодержащих групп, таких, как ацетилацетонаты и карбоксилаты; и фосфорсодержащих групп, таких, как фосфонаты.

11. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где мембрана состоит из по меньшей мере одного оксида металла или металлоида.

12. Мембрана на подложке по п. 11, где указанный оксид выбран из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и их смесей.

13. Мембрана на подложке по п. 11, где подложка образована из материала, выбранного из оксидов металлов, оксидов металлоидов и их смесей, таких, как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  и их смеси; карбидов металлов, карбидов металлоидов таких, как  $\text{SiC}$ , и их смесей; силикатов, таких, как соединения типа муллита и кордиерита и их смеси; титанатов металлов, таких, как титалит, титанатов металлоидов и их смесей; и из смесей этих материалов.

14. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где мембрана является микрофильтрационной мембраной со средним размером пор от 2 до 0,1 мкм, ультрафильтрационной мембраной со средним размером пор от 1 нм до 100 нм, например, от 10 нм до 100 нм, или нанофильтрационной мембраной со средним размером пор менее 1 нм.

15. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где фильтрационная мембрана является плоской мембраной, а подложка является плоской подложкой, или же мембрана является трубчатой мембраной, предпочтительно с круглым или многоугольным сечением, а подложка является трубчатой подложкой предпочтительно с круглым или многоугольным сечением.

16. Мембрана на подложке по п. 1 или 2, где подложка является блоком или монолитом в форме цилиндра вращения, в котором выполнены один или несколько каналов, параллельных оси указанного цилиндра, обычно с круглым или многоугольным поперечным сечением, причем внутренняя стенка этого канала или этих каналов покрыта неорганическим слоем, образующим одну или несколько трубчатых фильтрационных мембран.

17. Способ получения мембраны на подложке по любому из пп. 1-16, в котором осуществляют следующие последовательные этапы:

а) готовят мембрану на подложке, содержащую твердую пористую неорганическую фильтрационную мембрану, нанесенную на твердую пористую неорганическую подложку;

б) осуществляют фиксацию путем образования химической связи органической прививки на поверхности фильтрационной мембраны, внутри пор фильтрационной мембраны и, возможно, внутри пор подложки;

с) приводят в контакт твердую пористую неорганическую фильтрационную мембрану, на поверхности которой и внутри пор которой зафиксирована органическая прививка, и твердую пористую неорганическую подложку, внутри пор которой, возможно, зафиксирована неорганическая прививка, с раствором, содержащим ион  $M^{n+}$ , затем полученную в результате мембрану на подложке промывают один или несколько раз;

д) приводят в контакт мембрану на подложке, полученную на этапе с), с раствором комплекса  $[M'(CN)_m]^{x-}$ ;

е) промывают один или несколько раз мембрану на подложке, полученную на этапе д);

ф) при необходимости повторяют этапы с)-е).

18. Способ по п. 17, в котором фиксацию путем образования химической связи органической прививки на поверхности фильтрационной мембраны, внутри пор фильтрационной мембраны и, возможно, внутри пор подложки, осуществляют, приводя в контакт пористую фильтрационную мембрану и пористую подложку с раствором, таким как раствор  $2(EtO)-(P=O)-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_2-NH_2$  в воде или метаноле.

19. Способ по любому из пунктов 17 и 18, где раствор, содержащий ион  $M^{n+}$ , является раствором одной или нескольких солей, содержащих ион  $M^{n+}$ , в растворителе, выбранном из воды, спиртов, таких как метанол, и их смесей.

20. Способ по п.п. 17 или 18, где комплекс  $[M'(CN)_m]^{x-}$  соответствует следующей формуле:



где  $M'$ ,  $m$  и  $x$  имеют значения, уже указанные в п. 1, и  $Cat$  означает катион, выбранный из катионов щелочных металлов, таких, как  $K$  или  $Na$ , аммония, четвертичного аммония, как тетрабутиламмоний (ТВА), и фосфония, как тетрафенилфосфоний ( $PPh_4$ ).

21. Способ по п.п. 17 или 18, в котором этапы с)-е) повторяют от 1 до 4 раз.

22. Способ выделения по меньшей мере одного катиона металла и твердых частиц из жидкой среды, в которой они содержатся, согласно которому поток жидкой среды приводят в контакт с первой, противоположной подложке, стороной мембраны на подложке по любому из пунктов 1-16, прикладывают градиент давления между двумя противоположными сторонами мембраны на подложке, с тем чтобы первая часть потока жидкой среды проходила через мембрану, собиралась на второй поверхности мембраны и образовывала пермеат, обедненный катионом металла и твердыми частицами, а вторая часть потока жидкой среды, не прошедшая через мембрану на подложке, собиралась на первой стороне мембраны и образовывала ретентат, обогащенный твердыми частицами; и чтобы катион металла был иммобилизован на поверхности твердой пористой неорганической фильтрационной мембраны, внутри пор твердой пористой неорганической фильтрационной мембраны и, возможно, внутри пор твердой пористой неорганической подложки.

23. Способ по п. 22, в котором указанная жидкая среда является водной жидкой средой, такой как водный раствор.

24. Способ по п. 22 или 23, причем указанная жидкая среда выбрана из жидкостей и

отходов, поступающих с атомной промышленности и ядерных установок, и образующихся в результате деятельности, в которой применяются радионуклиды.

25. Способ по п.п. 22 или 23, причем указанный катион присутствует в концентрации от 0,1 пикограмм/л до 100 мг/л, предпочтительно от 0,1 пикограмм/л до 10 мг/л.

26. Способ по п.п. 22 или 23, причем катион является катионом элемента, выбранного из Cs, Co, Ag, Ru, Fe и Tl и их изотопов, в частности, радиоактивных.

27. Способ по п. 26, причем катион является катионом  $^{134}\text{Cs}$  или  $^{137}\text{Cs}$ .

28. Способ по п.п. 22 или 23, в котором поток жидкой среды, приводимый в контакт с первой поверхностью мембраны на подложке, движется параллельно указанной поверхности, то есть реализуется тангенциальная фильтрация потока жидкой среды.

R U 2 0 1 5 1 1 4 9 9 4 A

R U 2 0 1 5 1 1 4 9 9 4 A