



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109317115 A

(43)申请公布日 2019.02.12

(21)申请号 201710780373.9

C02F 1/50(2006.01)

(22)申请日 2017.09.01

C02F 1/28(2006.01)

(30)优先权数据

102017007273.6 2017.08.01 DE

(71)申请人 因思特艾克申有限公司

地址 德国曼海姆

(72)发明人 马丁·韦尔泰尔

克里斯迪安·梅耶尔

克里斯蒂安·伦格菲尔

(74)专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理事

务所(普通合伙) 11613

代理人 韩国胜

(51)Int.Cl.

B01J 20/26(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页

(54)发明名称

通过过滤从饮用水中除菌

(57)摘要

本发明涉及一种由交联聚合物制备生物杀灭的多孔颗粒的方法以及根据本发明方法制备的多孔颗粒本身。此外,本发明还涉及具有较低溶胀因子的含氨基聚合物(多胺)的多孔颗粒。本发明的多孔颗粒用于从水中除去生物杂质以及用于从溶液中结合含金属离子。本发明还涉及一种包含来自交联聚合物的本发明的多孔颗粒的滤筒。

1. 由交联聚合物制备生物杀灭的多孔颗粒的方法,包括以下步骤:
 - (a) 在小于或等于10℃的温度下,在混合器中提供包含有多胺、交联剂以及颗粒形式的多孔无机载体材料的水悬浮液,使得所述多胺包覆在所述无机载体材料上;
 - (b) 在所述无机载体材料的孔中交联所述有机聚合物并同时除去水;
 - (c) 溶解所述无机载体材料以获得交联的多胺的所述生物杀灭的多孔颗粒。
2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,其中所述步骤(a)和所述步骤(b)至少重复一次。
3. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其特征在于,所述交联发生在搅拌反应器中。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其特征在于,所述多胺以非去离子状态使用。
5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其特征在于,所述多孔无机载体材料是能够在pH>10的碱性水溶液中溶解的材料。
6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其特征在于,所述多胺为聚乙烯胺。
7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法,其特征在于,根据步骤(c)中所述交联的多胺在其侧基团中衍生化。
8. 根据权利要求1—7中任一项所述的方法得到的或制备的来自交联的多胺的生物杀灭的多孔颗粒。
9. 根据权利要求8所述的生物杀灭的多孔颗粒,其特征在于,基于干颗粒为100%,所述多孔颗粒在水中具有的最大溶胀因子为300%。
10. 根据权利要求8或9中任一项所述的生物杀灭的多孔颗粒,其特征在于,所述多孔颗粒的干容重在0.25g/ml至0.8g/ml范围内。
11. 根据权利要求8至10中任一项所述的或根据权利要求1至7任一项所述的方法制备的生物杀灭的多孔颗粒的用途是通过例如以过滤的手段将污染的水与生物杀灭的多孔颗粒接触来把生物杂质从水中去除。
12. 根据权利要求11所述的用途,其特征在于,所述生物杂质是细菌、病菌、酵母菌、真菌或病毒。
13. 滤筒,其包含有根据权利要求8至10中任一项所述的或根据权利要求1至7中任一项所述方法制备的或可得到的生物杀灭的多孔颗粒。

通过过滤从饮用水中除菌

技术领域

本发明涉及一种由交联聚合物制备生物杀灭的多孔颗粒的方法以及能够根据本发明的方法制备的多孔颗粒本身。此外，本发明还涉及来自较低溶胀因子的含氨基聚合物(多胺)的多孔颗粒。本发明的多孔颗粒用于从水中去除生物杂质以及用于从溶液中结合含金属的离子。本发明还涉及包含来自交联聚合物的本发明的多孔颗粒的滤筒。

背景技术

[0001] 饮用水的生物污染是一个众所周知的问题，该问题在地球的温暖区域尤其严重。在自然灾害后，水井也被细菌和病菌(germs)污染。通常，可以通过添加次氯酸来消除污染，但次氯酸的添加会使水质显著降低。其替代方案是臭氧化、UV照射、膜过滤等。

[0002] 这些方法部分是非常耗能(高压)和昂贵的，而在其他方面需要使用化学品或例如由于明显的氯气味道而降低水质。如需要，水必须通过煮沸或通过活性炭过滤以去除氯气。

[0003] 根据现有技术的净水系统，例如水软化设备，具有和不具有净化模块的分配器，都常被怀疑并需要彻底清洗。在温暖的季节中，跳过水的氯化而使用生物净化步骤的游泳池经常需要与细菌载量作斗争。在家庭用的热水箱中必须始终保持在一定高的温度以上来抵抗李斯特菌(listeria)的污染。具有封闭水回路的设备，例如在工业(冷却)水回路中，也需要灭菌方法来获得水质。

[0004] 在这种情况下，从饮用水中去除不需要的金属离子，尤其是重金属离子是重要的。

[0005] WO 2017/089523和WO 2016/030021公开了用于从水中去除金属离子和重金属离子的吸附剂以及这种吸附剂的制备方法。然而，这些文件所公开的材料几乎没有生物杀灭的作用。这点在这些材料表面上生物膜(biofilms)的形成中表现得特别明显，该生物膜的形成一方面导致金属结合能力的下降，另一方面仅仅是有条件地适用于去除生物杂质。

发明内容

[0006] 因此，本发明的目的是提供一种不具有这些缺点的改进的吸附剂。

[0007] 该目的是通过一种由交联聚合物制备生物杀灭的多孔颗粒的方法实现的，该方法包括以下步骤：

[0008] (a) 在混合器中，在温度小于或等于10°C下，提供一种包含有多胺、交联剂以及颗粒形式的多孔无机载体材料的水悬浮液，使得多胺包覆在无机载体材料上；

[0009] (b) 在无机载体材料的孔中交联有机聚合物并同时除去水；

[0010] (c) 溶解无机载体材料以获得交联的多胺的生物杀灭的多孔颗粒。

[0011] 优选地，在本发明的方法中步骤(a)和步骤(b)至少重复一次。

[0012] 一方面，令人吃惊的是，与现有技术相比，发现通过这种方法可以提供一种不太复杂的吸附剂制备方法。此外，以这种方式制备的吸附剂不倾向于形成生物膜(biofilms)并且对细菌、病菌、酵母、真菌或病毒表现出非常高的生物杀灭作用。

[0013] 交联聚合物的多孔颗粒可以作为根据本发明的上述意义的吸附剂。此外，术语多

胺和聚合物在本文中同义使用。

[0014] 根据本发明,包覆过程和交联过程优选地在搅拌反应器,例如劳迪吉 (Lodige) 搅拌器中进行。相对于在悬浮液中发生交联过程,这样的优点在于交联过程可以在已部分交联的聚合物中和非临界水中发生。这样做时,与步骤 (a) 的包覆过程相反的是,步骤 (b) 中的温度上升。在交联过程中,交联几乎只在多孔载体材料的孔中发生并且与此同时溶剂水被除去,这使得步骤 (a) 以及因此步骤 (b) 可以在相同的设备中重复。可以重复步骤 (a) 和 (b), 直到达到所需的包覆水平和氨基密度。优选地,将包覆过程和交联过程进行至少两次,然而,也可进行三次、四次或更多次。最优选地是两次。优选地,在包覆过程和交联过程的最后,即在步骤 (c) 之前,将温度上升至约60°C 并保持该温度约1小时。

[0015] 特别优选地,在步骤 (c) 之前将吸附剂进行后交联。优选地,该过程通过环氧氯丙烷和二氨基乙烯在80–90°C 的温度下进行,优选85°C。

[0016] 根据本发明的另一个实施方案,多胺以非去离子的状态被使用。这节省了另外的提纯步骤。这里,在步骤 (a) 之后可能需要额外的洗涤步骤。然而,通过使用非去离子聚合物显著地降低了包覆聚合物(例如PVA)的制备成本。因此,该方法将在整体上更加经济。

[0017] 通过在小于或等于10°C 的温度下在包覆过程(步骤 (a))中同时将交联剂加入至有机聚合物的悬浮液中,直接在载体的孔中形成水凝胶并直接固定聚合物。当使用非去离子聚合物时,在水解期间形成的盐可以容易地用水洗掉。此外,例如由在包覆期间的预交联引起的随后的交联,或优选地,通过环氧氯丙烷和二氨基乙烯的随后的交联,可以在水悬浮液中进行而不需要如在现有技术中的那样在流化床中进行。此外,在水悬浮液中使用环氧氯丙烷实施交联具有以下优点:未反应的环氧氯丙烷可以用氢氧化钠容易地水解并因此变得无害或可以转移到无害物质(甘油)中。

[0018] 另一个优点是通过在步骤 (c) 中的硅胶载体的溶解,进一步提高水凝胶对金属离子的可亲性 (accessibility) 和能力。

[0019] 优选地,颗粒形式的多孔无机载体材料是介孔或大孔载体材料。多孔载体材料的平均孔径优选在6nm至400nm的范围内,更优选在8至300nm的范围内,最优选在10至150nm的范围内。此外,多孔载体材料优选地具有在30vol% (体积百分比) 至90vol% 范围内的孔体积,更优选在40vol% 至80vol% 范围内的孔体积,最优选在60vol% 至70vol% 范围内的孔体积。多孔载体材料的平均孔径和孔体积可以通过根据德国标准DIN 66133的用汞填充孔的方法测定。

[0020] 优选地,多孔无机材料是可以在pH大于10的碱性水溶液的条件下溶解的材料,更优选地是在pH大于11的碱性水溶液的条件下溶解,最优选地是在pH大于12的碱性水溶液的条件下溶解。换句话说,步骤 (c) 的无机载体材料的用以获得交联聚合物的多孔颗粒的浸溶过程在所述碱性水溶液条件下进行。优选地,多孔无机材料为基于二氧化硅或硅胶的材料,或由其组成。

[0021] 优选地,多孔无机载体材料是平均粒径在5微米至2000微米范围内的颗粒材料,更优选地是在10微米至1000微米范围内的颗粒材料。在这种情况下,颗粒的形状可以是球形(球状)、棒状、透镜状、圆圈状、椭圆状或不规则的,其中优选球形颗粒。

[0022] 优选地,在步骤 (a) 中使用的聚合物的百分比在5wt% 至50wt% 的范围内,更优选地为10至45wt%,进一步优选为20至40wt%,这些均基于不带有聚合物的多孔无机载体材

料的重量。

[0023] 在根据本发明的方法的步骤(a)中可以通过各种方法将聚合物应用于颗粒形式的多孔无机载体材料,例如浸渍法或孔填充法,其中孔填充法是优选的。孔填充法相对于常规的浸渍方法而具有的优点是可以在一个步骤中将更大总量的溶解的聚合物应用于多孔无机载体材料,从而增加了结合能力并简化了常规方法。

[0024] 在步骤(a)中的所有可想到的方法中,聚合物必须以溶解在溶剂中的方式出现。作为在步骤(a)中应用的聚合物的合适溶剂,优选使用对聚合物可溶的溶剂。用于应用到多孔无机载体材料上的聚合物的浓度优选在5g/1至200g/1的范围内,更优选在10g/1至180g/1的范围内,最优选在30g/1至160g/1的范围内。

[0025] 在孔填充法下通常理解的是一种特殊的包覆方法,在该包覆方法中将包含有待应用的聚合物的溶液以与多孔载体材料的多个孔的总体积相对应的量应用到多孔无机载体材料。多孔无机载体材料的孔的总体积[V]可以通过多孔无机载体材料的溶解吸收量[CTE]来确定。同样地,可以确定相对孔体积[vol%]。这均是载体材料的可自由进入的孔的体积,因为只有所述体积才能通过溶剂吸收能力来确定。溶解吸收能力表示完全填充一克干燥吸附剂(优选固定相)的孔隙空间所需要的溶剂体积。对于溶剂,可以使用纯水或水性介质,以及如二甲基酰胺的有机溶剂。如果吸附剂在润湿(溶胀)过程中体积增加,则用于此的溶剂量将会自动记录。为了测量CTE,将精确称重的多孔无机载体材料通过过量的良好的润湿溶剂进行润湿,再通过在离心机中的旋转来从空隙体积中除去过量的溶剂。由于毛细作用力,吸附剂孔中的溶剂保留在孔中。保留溶剂的质量通过称重来确定并经由溶剂的密度转化成体积。吸附剂的CTE报告为每克的干吸附剂的体积(ml/g)。

[0026] 在步骤(b)的交联过程中,通过在40℃至100℃范围内的温度下对材料进行干燥来除去溶剂,更优选在50℃至90℃的范围内的温度下,最优选在50℃至75℃的范围内的温度下。这里,特别在0.01至1巴(bar)的范围内的气压下进行干燥,更优选在0.01至0.5巴的范围内的气压下进行。

[0027] 优选地,以以下方式进行,在根据本发明的方法的步骤(b)中的聚合物在无机载体材料的孔中的交联,即使得聚合物的交联度至少为聚合物的可交联基团的总数的10%。可以通过相应的交联剂的所需量来调节交联度。为此,假设100mol% (摩尔百分比)的交联剂反应并形成交联。关于所使用的聚合物的量,可以通过诸如MAS-NMR (核磁共振光谱)和相对于所用聚合物量的交联剂量的定量测定的分析方法来验证。本发明优先采用此方法。然而,也可以通过使用校准曲线的关于例如C-O-C或OH振动的IR光谱(红外光谱)获得交联度。对于本领域技术人员来说这两个方法均为常规分析方法。交联的最大程度优选为60%,更优选为50%,最优选为40%。如果交联度超过指定的上限,聚合物包覆则不够有弹性。如果交联度低于指定的下限,由交联聚合物生成的多孔颗粒则没有足够的刚性,例如,作为层析相的颗粒或在水纯化筒里的颗粒,在其中会被部分施加较高的压力。如果将由交联聚合物产生的多孔颗粒直接作为用于层析相的材料,聚合物的交联度优选地至少为20%。

[0028] 用于交联的交联剂优选具有两个、三个或更多个官能团,其中通过这些官能团与聚合物的结合来实现交联。优选地,应用于步骤(b)中用于聚合物交联的交联剂选自由二羧酸、三羧酸、尿素、双环氧化物或三环氧化物、二异氰酸酯或三异氰酸酯、二卤代烷或三卤代烷和卤代环氧化物构成的组,其中二羧酸、双环氧化物和卤代环氧化物是优选的,例如对苯

二甲酸、联苯二甲酸、乙二醇二缩水甘油醚(EGDGE)、1,12-二-(5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺基)-癸烷二羧酸(1,12-bis-(5-norbornene-2,3-dicarboximido)-decan dicarboxylic acid)和环氧氯丙烷,其中乙二醇二缩水甘油醚、1,12-二-(5-降冰片烯-2,3-二甲酰亚胺基)-癸烷二羧酸和环氧氯丙烷是更优选的。在本发明的一个实施例中,交联剂优选为长度为3至20个原子的线性分子。

[0029] 步骤(a)中使用的多胺在每个重复单元中优选具有一个氨基。将重复单元定义为沿聚合物链以周期性间隔重复的聚合物的最小单元。多胺优选为具有伯和/或仲氨基的聚合物。它可以是相同重复单元的聚合物,但也可以是共聚物,所述共聚物优选具有作为共聚单体的简单烯烃单体或如乙烯基吡咯烷酮的极性惰性单体。

[0030] 多胺的实施例如下:多胺,诸如任何多烷基胺,例如聚乙烯胺,聚烯丙基胺类,聚乙二烯亚胺和聚赖氨酸等。在这些中优选聚烯丙基胺类,更优选聚乙二烯胺和聚烯丙基胺,其中特别优选聚乙二烯胺。

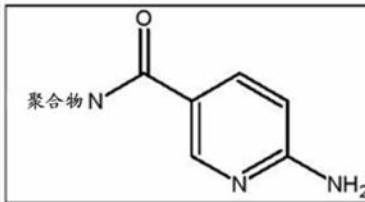
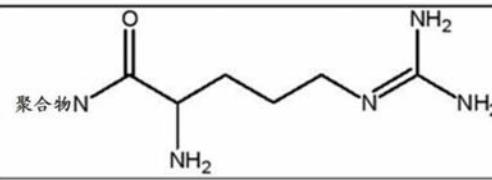
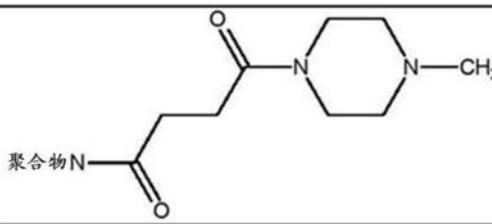
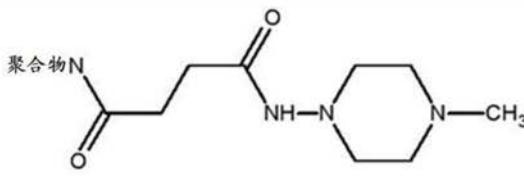
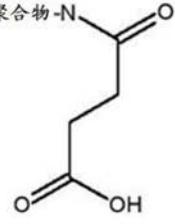
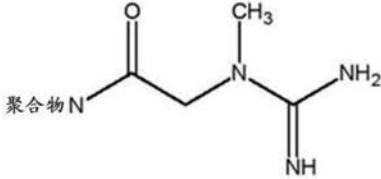
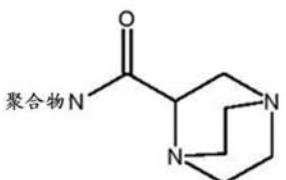
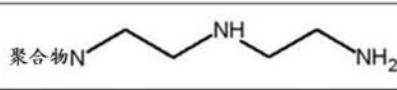
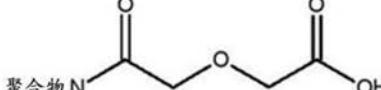
[0031] 在根据本发明的方法的步骤(a)中所使用的多胺的优选分子量在5000g/mol至50000g/mol的范围内,这个范围尤其适用于指定的聚乙二烯胺。

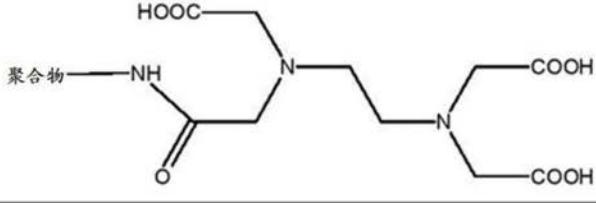
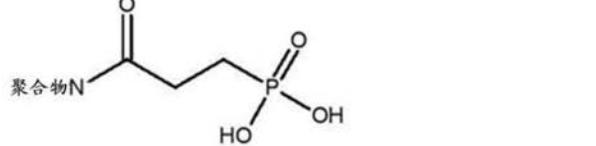
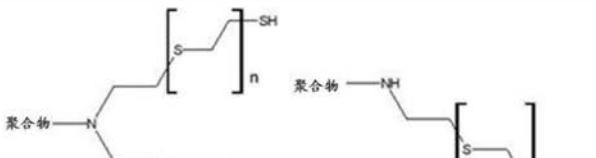
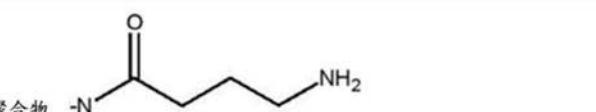
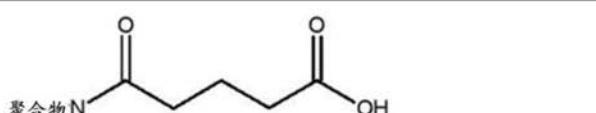
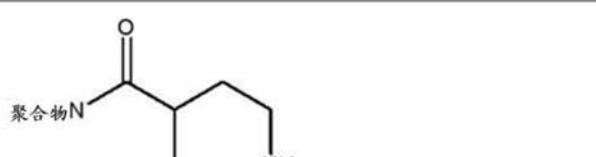
[0032] 可以理解的是,从步骤(b)得到的复合颗粒中,通过步骤(c)中无机载体材料的溶解,可以将无机载体材料从多孔无机载体材料和施加的多胺中去除。溶解无机载体材料以获得交联聚合物的多孔材料的步骤(c)优选地在pH大于10的碱性水溶液中进行,更优选pH大于11,最优选pH大于12。使用碱金属氢氧化物,更优选氢氧化钾或氢氧化钠,最优选氢氧化钠作为碱。碱性氢氧化物在水溶液中的浓度优选为溶液总重量的至少10wt%,更优选为25wt%。

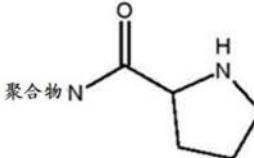
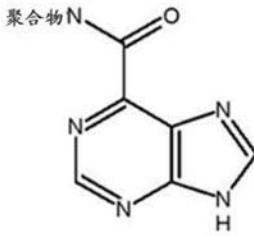
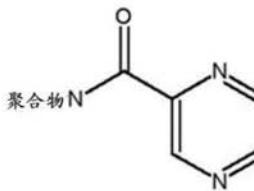
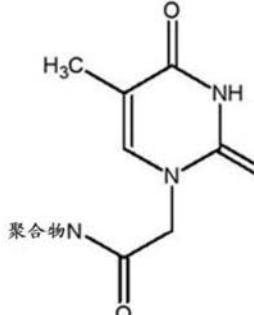
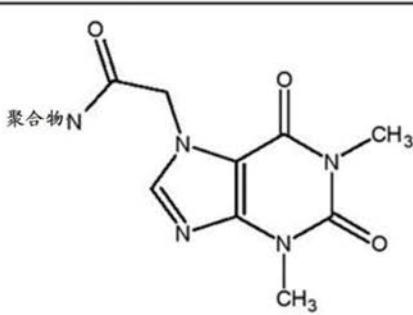
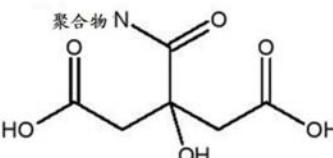
[0033] 在这种情况下,在根据本发明的方法的步骤(c)中,将步骤(b)所得的颗粒与适当的碱性水溶液接触数小时。随后,用水将溶解的无机载体材料从交联聚合物的多孔颗粒中洗出,直到产物中基本不包含无机载体材料。这具有这样的优点:当使用根据本发明产生的来自交联聚合物的多孔颗粒时,例如,作为金属的结合材料,其仅由有机材料组成,因此在保留或回收金属时其可以完全燃烧或无交联聚合物的残留。

[0034] 此外,根据步骤(c)中交联的多胺可以在其侧基团中衍生化。优选地,有机基团与聚合物结合。该基团可以是任何可以想到的基团,例如脂族或芳族基团,这些基团也可以具有杂原子。可以用阴离子或阳离子基团或可质子化或可去质子化基团来取代这些基团。如果将通过本发明的方法获得的多孔交联聚合物用于与溶液中的金属结合,用于聚合物侧基团衍生化的基团具有路易斯碱性。具有路易斯碱性的有机基团特别是指与待结合的金属发生络合键(complex bond)的基团。具有路易斯碱的有机基团是诸如具有带有自由电子对的杂原子的那些基团,所述杂原子例如N、O、P、As或S。

[0035] 以下所示的配体是用于聚合物衍生化的优选的有机基团:

命名	聚合物上配体的结构
6-氨基烟酸基团	<p>聚合物 N</p> 
精氨酸基团	<p>聚合物 N</p> 
琥珀酸-N-甲基哌嗪基团	<p>聚合物 N</p> 
4 - [(4-氨基哌嗪-1-基) 氨基] -4-氧化丁酸基团	<p>聚合物 N</p> 
琥珀酸基团	<p>聚合物 -N</p> 
肌酸基团	<p>聚合物 N</p> 
二氨基双环辛酸基团	<p>聚合物 N</p> 
二乙烯三胺基团	<p>聚合物 N</p> 
二甘醇酸基团	<p>聚合物 N</p> 

乙二胺四乙酸基团 可以在1-4酸基上进行连接	<p>聚合物 </p>
乙基膦酰基羧基基团	<p>聚合物 </p>
N-巯基乙烷	<p>聚合物 </p> <p>≥ 0</p>
N, N-二乙酸基团 氨基乙酸可以单取代或二取代氨基	<p>聚合物 </p>
4-氨基丁酸基团	<p>聚合物 </p>
戊二酸基团	<p>聚合物 </p>
4-哌啶羧酸基团	<p>聚合物 </p>

脯氨酸	
嘌呤-6-羧酸基团	
吡嗪-2-羧酸基团	
胸腺嘧啶-N-乙酸基团	
茶碱-7-乙酸基团	
柠檬酸基团	

[0036] 更优选地,配体是聚乙烯醇PVA,即PVA(聚乙烯醇)、NTA(氨三乙酸)、EtSH(乙硫醇)、MeSH(甲硫醇)、EDTA(乙二胺四乙酸二钠)和Inic的氨基,或上述组合。例如,尤其优选PVA与NTA或与EtSH的组合。

[0037] 特别优选聚乙烯胺作为本发明方法中的聚合物,因为聚乙烯胺的氨基本身构成路易斯碱,并且通过其作为亲核基团的能力也可以容易地与具有亲电中心的分子偶联。优选

采用偶联反应 (Coupling reaction) , 该偶联反应产生仲胺而不是酰胺, 这是因为路易斯碱性不会由于形成仲胺而损失。

[0038] 本发明还涉及可通过根据本发明的上述方法获得的交联聚合物的多孔颗粒。假设干颗粒具有100%的值, 优选地, 由本方法生产的颗粒在水中的最大溶胀因子为300%。换句话说, 本发明的颗粒的体积在水中最大增加至体积的三倍。

[0039] 本申请的另一个主题也是来自交联的多胺的多孔颗粒, 其中这些颗粒也具有300%的最大溶胀因子, 假设干颗粒的百分比为100%。换句话说, 本发明的这些多孔颗粒在水中溶胀时的体积最大增加三倍。

[0040] 然而, 根据本发明的方法生产的颗粒或根据本发明的颗粒在水中的最大溶胀因子更优选为250%, 甚至更优选为200%。最优选为小于150%, 否则至少用于层析应用中的获得的颗粒的刚度在压力下不够高。

[0041] 根据本发明的方法制备的生物杀灭的多孔颗粒优选地由交联的多胺制备得到。多胺或由其构成的多孔颗粒通过氨基滴定来确定浓度, 所述浓度优选为至少300 $\mu\text{mol}/\text{ml}$, 更优选为至少600 $\mu\text{mol}/\text{ml}$, 甚至更优选为至少1000 $\mu\text{mol}/\text{ml}$ 。在氨基滴定时测定的浓度应理解为, 根据本申请的实施例部分所述的分析方法, 通过4-甲苯磺酸的穿透测量 (breakthrough measurement) 获得的浓度。

[0042] 优选地, 根据本发明的颗粒的干容重 (dry bulk density) 在0.25g/ml至0.8g/ml的范围内, 更优选在0.3g/ml至0.7g/ml的范围内。换句话说, 多孔颗粒都是非常轻的颗粒, 这是通过其产生的高孔隙度来确保的。尽管颗粒具有高孔隙度和低重量, 但它们具有相对较高的机械强度或刚性, 并且也可在层析应用中作为压力下的相使用。

[0043] 通过根据本发明制备的或根据本发明的多孔颗粒的逆向尺寸排阻层析 (inverse size-exclusion chromatography) 来测定的平均孔径优选在1nm至100nm的范围内, 更优选在2nm至80nm的范围内。

[0044] 根据本发明制备的生物杀灭的多孔颗粒优选是具有与浸出的多孔无机载体材料相类似的形状的颗粒, 但条件是根据本发明的生物杀灭的多孔颗粒以其材料基本上反映浸出的多孔无机载体材料的孔体系, 即在本发明方法的步骤 (b) 中理想的孔填充的情况下, 多孔颗粒是所使用的多孔无机载体材料的孔的反象 (inverse image)。本发明的或根据本发明制备的生物杀灭的多孔颗粒优选具有基本上球形的形状。这些多孔颗粒的平均粒径优选在5 μm 至1000 μm 的范围内, 更优选在20 μm 至300 μm 的范围内。

[0045] 此外, 本发明的生物杀灭的多孔颗粒的特征在于它们基本上由交联聚合物构成。在这种情况下, “基本上”意味着仅有例如无机载体材料的不可避免的残留物可能被包含于多孔颗粒中, 然而, 所述残留物的比例优选小于2000ppm, 更优选小于1000ppm, 最优选小于500ppm。换句话说, 来自交联共聚物的根据本发明的生物杀灭的多孔颗粒优选地基本上不含无机材料, 例如所述无机载体材料的材料。结合本发明的方法的上述步骤 (c) , 这也意味着, 无机载体材料基本上不再包括在产物当中。

[0046] 本发明的另一个实施例涉及本发明的或根据本发明制备的生物杀灭的多孔颗粒的使用, 用于从溶液中, 特别是从水中去除生物污染物和分离金属离子。在这个情况下, 根据本发明的生物杀灭的多孔颗粒或根据本发明制备的生物杀灭的多孔颗粒优选地用于过滤过程或固相萃取, 所述多孔颗粒允许从溶液中去除生物污染物和分离含金属的离子。根

据本发明的材料可以例如以简单的方式用于搅拌槽或“流化床 (fluidized bed)”应用中，其中复合材料简单地放置在生物污染的和含金属的溶液中并搅拌一定时间。

[0047] 本发明还涉及例如用于处理饮用水的滤筒，所述滤筒包含根据本发明的生物杀灭的多孔颗粒。滤筒优选地以以下方式形成，即，使得再处理的饮用水可以通过筒并在筒内部与本发明的交联聚合物的多孔颗粒接触，在这个过程中从水中去除生物污染物且抽取出含金属的离子。

[0048] 滤筒可以另外含有用于除去微量污染物的材料。为此，优选使用活性炭。可以将不同的材料布置在滤筒内的不同区域中，也可以布置成两种材料的混合物。滤筒还可以包括根据本发明的方法制备的几种不同的(衍生化的或没有衍生化的)材料。

[0049] 滤筒可以设计成具有所有可能的尺寸。例如，可以将滤筒构造成足以满足家庭每日饮用水需求的尺寸。然而，滤筒也可以具有允许覆盖几个家庭的饮用水需求的尺寸，例如每天超过5升的需求。

[0050] 滤筒可以例如具有线性通流圆筒 (through-flow cylinder) 的形式或径向通流中空圆筒的形式。

具体实施方式

[0051] 本发明现在通过以下实施例来进行说明。然而，只能将这些实施例视为示例性的实施例：

[0052] 实施例：

[0053] 分析方法：

[0054] 通过4-甲苯磺酸的穿透测量测定吸附剂的氨基浓度：

[0055] 通过待测试的固定相的交换柱来测定动态阴离子的交换能力。为此，首先，在交换柱中用三氟乙酸盐替代所有可交换的阴离子。随后，用甲苯-4-磺酸的水性试剂溶液对交换柱进行冲洗，直到该溶液在柱底以相同浓度洗出(穿透)。与交换柱结合的甲苯-4-磺酸的量可以由甲苯-4-磺酸溶液的浓度、层析中的流速和开口面积计算得到。由此测定的甲苯-4-磺酸的量表示了吸附剂的氨基浓度。

[0056] 水中甲苯-4-磺酸的动态阴离子交换能力是基于相体积的并且以毫升/升 (mM/l) 报告。

[0057] 实施例1：根据本发明的交联聚合物的多孔颗粒的制备：

[0058] 聚合物吸附物的制备

[0059] 将800g载体材料 (Grace硅胶SP542-12110) 直接吸入劳迪吉搅拌器Lodige VT5。将硅胶回火至10°C。将搅拌器 (Der Mixer) 以120rpm运转。然后称取冷却至10°C的1133g的聚合物溶液PC 16012 (聚合物含量12%) 放入容器中并与27.5g的EGDGE (乙二醇二缩水甘油醚) 进行混合。将混合物在2分钟内加入混合器中并在10°C的条件下混合1小时。随后，将聚合物吸附物在80°C和50毫巴进行干燥(约2小时)。然后，将聚合物吸附物冷却至10°C。

[0060] 对于第二次包覆，称取冷却至10°C的733g的聚合物溶液PC16012 (聚合物含量12%) 放入容器中并与18g的EGDGE (乙二醇二缩水甘油醚) 进行混合。在2分钟内将聚合物溶液装填入搅拌筒中。将聚合物吸附物在10°C内的条件下混合1小时。随后，将Lodige搅拌器的温度再次升高至65度并持续该温度1小时。将聚合物吸附物与4升完全去离子水混合，将

来自Lodige VT的悬浮液驱动到吸滤器上。在那里,用10柱体积(BV)的完全去离子水对聚合物吸附物进行洗涤。

[0061] 交联

[0062] 将1升沉淀的聚合物吸附物和500mL的软化水加入至2.5升反应器中,并在搅拌下加热至85°C。随后,缓慢加入125g的环氧氯丙烷,使得反应器中的温度不超过90°C。随后,在继续搅拌20分钟后缓慢加入83g的二氨基乙烯。再过20分钟后再加入125g的环氧氯丙烷。然后再次加入83g的二氨基乙烯,最后再次加入125g的环氧氯丙烷。此后,将反应物在85°C下进一步搅拌20分钟。然后将反应混合物冷却至25°C,加入500mL的50%NaOH,继续搅拌1小时。

[0063] 然后将模板相转移到吸滤器中并使用以下溶剂洗涤:

[0064] • 3BV的1M NaOH

[0065] • 3BV的水

[0066] • 3BV的2M HCl

[0067] • 3BV的水

[0068] • 6BV的1M NaOH

[0069] • 6BV的水

[0070] 产物作为湿滤饼而获得。

[0071] 实施例2:同时除菌的金属纯化

[0072] 根据WO 2017/089523和WO 2016/030021的金属纯化的尝试是通过使用根据现有技术的吸附剂以及上述制备的吸附剂而进行的,其中所使用的溶液还另外被大肠杆菌、粪球杆菌、绿脓杆菌和葡萄球菌的细菌菌株所污染。金属净化的性能与未污染的溶液相同。然而,纯化后,在纯化的溶液中检测不到细菌。也未出现生物膜的形成。然而,传统制备的材料在过滤后显示出生物膜形成,并仍然存在大量的细菌菌株。此外,传统材料的能力可能会因生物膜形成而显著损失。