



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104548749 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201410545894. 2

B01J 35/10(2006. 01)

(22) 申请日 2014. 10. 15

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/961, 443 2013. 10. 15 US
14/501, 059 2014. 09. 30 US

CN 103239941 A, 2013. 08. 14,
CN 101528822 A, 2009. 09. 09,
US 20100273747 A1, 2010. 10. 28,

审查员 金桥

(73) 专利权人 纳米及先进材料研究院有限公司
地址 中国香港九龙清水湾香港科技大学赛马会创新科技中心 3641 至 3649 室香港科技大学办公室

(72) 发明人 李基凡 何漪雯 李家骏 陈蔚茵
陈梅 杨启明

(74) 专利代理机构 北京派特恩知识产权代理有限公司 11270
代理人 武晨燕 迟姗

(51) Int. Cl.

B01D 39/14(2006. 01)
C02F 1/62(2006. 01)
C02F 1/00(2006. 01)
B01J 31/26(2006. 01)
B01J 31/38(2006. 01)

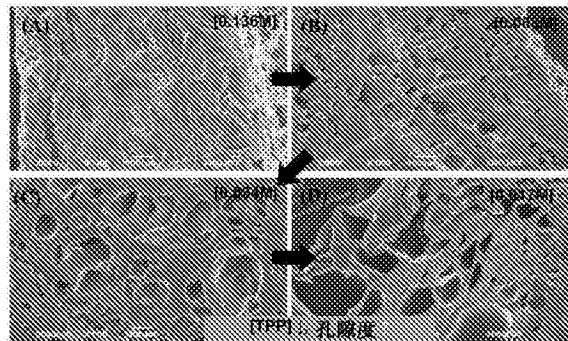
权利要求书2页 说明书10页 附图6页

(54) 发明名称

具有自我再生能力的壳聚糖基的高性能滤器

(57) 摘要

本文公开了一种用于消毒和净化气体或液体中的有机污染物和其他污染物的自我再生的壳聚糖基过滤介质。所述过滤介质的孔隙度和表面电荷可通过改变一个或多个以下的参数得到控制/调节:壳聚糖浓度、交联密度、共聚物和添加剂的量、冷冻温度、冷冻方案和/或所使用的交联剂类型。本发明的过滤介质在暴露于紫外光下足够时间后能自我再生,并且能去除流经过滤介质的每份流入液中的超过 90% 的污染物。



1. 制备用于消毒和净化包含不同有机污染物的不同试剂的、具有自我再生能力、可调节的表面电荷和可控的孔隙度的过滤介质的方法,所述的过滤介质由包含壳聚糖衍生物或重量比为1:1到1:3的壳聚糖衍生物和聚合物的混合物、光催化金属氧化物、和交联剂的组合物形成,通过选择所述壳聚糖衍生物与所述光催化金属氧化物的重量比为1:2.78到1:3.8、在-10℃到-55℃的冷冻温度和以约1℃/分钟的冷冻速率从-10℃逐渐冷冻到-55℃的方案下冷冻所述组合物,并且采用浓度为0.017M到0.5M的所述交联剂制备所述过滤介质,以达到100nm到100μm的孔径、期望的表面电荷、至少两次的自我再生能力以及对每一流过所述的过滤介质的流入液中有有机污染物的超过90%的去除百分率。

2. 权利要求1的方法,其中所述组合物包含在15ml水中的0.27g壳聚糖和0.75g TiO₂,从而使得所述过滤介质的自我再生能力达到11次。

3. 权利要求1的方法,其中交联剂的浓度是0.25M到0.5M。

4. 权利要求1的方法,其中所述聚合物选自合成聚合物或生物聚合物。

5. 权利要求4的方法,其中所述合成聚合物是共聚物,包括聚乙烯醇,聚乙二醇和聚丙烯酸。

6. 权利要求4的方法,其中所述生物聚合物包括纤维素,角叉菜胶和藻酸盐。

7. 权利要求1的方法,其中所述光催化金属氧化物包括二氧化钛、氧化锌、氧化钒和二氧化锰,其为粒度范围为10nm到10μm的颗粒形式。

8. 权利要求1的方法,其中所述交联剂包括柠檬酸三钠二水合物、氢氧化钠、三聚磷酸盐(TPP)、乙二醛、戊二醛、聚乙二醇、环氧氯丙烷、N-羟基琥珀酰亚胺、1-乙基-3-(3-二甲基胺丙基)碳化二亚胺、1,4-丁二醇二缩水甘油醚,甲醛、京尼平和草酸。

9. 权利要求8的方法,其中所述交联剂是浓度为0.25M的三聚磷酸盐,同时在待冷冻的所述组合物中所述壳聚糖的重量百分数为2.5wt%。

10. 权利要求1的方法,其中在所述组合物中所述聚合物的浓度为0.24wt%到0.50wt%。

11. 权利要求1的方法,其中当所述过滤介质暴露于紫外光至少3小时时,所述光催化金属氧化物自我再生。

12. 权利要求1的方法,其中通过将季铵引入到所述表面将所述过滤介质的表面电荷调为正电荷。

13. 权利要求1的方法,其中通过将5-甲酰基-2-咪喃磺酸引入到所述表面将所述过滤介质的表面电荷调为负电荷。

14. 权利要求1的方法,其中通过氢氧化钠中和所述过滤介质的表面电荷。

15. 权利要求1的方法,其中所述方法包括以下步骤:

a) 将壳聚糖粉末和所述聚合物溶解到含有乙酸的去离子水中,随后加入所述光催化金属氧化物以形成混合物,搅拌所述混合物约1小时直至成为均质;

b) 将从步骤(a)获得的均质混合物在约-55℃冷冻干燥4小时,然后进行两轮干燥处理,两轮干燥处理包括在-55℃约1小时和随后在-10℃约12小时的第一轮干燥,以及在约40°约1小时的第二轮干燥,以获得骨架;

c) 将步骤(b)获得的骨架浸入到包含所述交联剂的交联试剂中以交联所述壳聚糖;和

d) 可选地,通过以酸或碱处理所述壳聚糖骨架的表面而调节所述过滤介质的表面电

荷。

16. 一种权利要求1方法制备的壳聚糖基过滤介质。

具有自我再生能力的壳聚糖基的高性能滤器

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求2013年10月15日提交的美国临时专利申请号61/961,443的优先权,将该优先权案公开的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 当前要求保护的发明涉及一种具有自我再生能力的高性能滤器,特别地,涉及一种壳聚糖基的高性能滤器,其具有自我再生能力,可控的孔隙度,以及可调节的表面荷电率,从而能有效去除流经其的气体 and 液体中特定尺寸的颗粒,重金属,细菌和有机污染物。

背景技术

[0004] 壳聚糖是一种(1-4)键-连接的2-氨基-2-脱氧-D-吡喃葡萄糖的多聚阳离子型生物聚合物,其是一种广泛存在的天然多糖,因吸收气体和水体中污染物和重金属以及灭菌能力优异而广为人知。所以其是制造用于消毒和纯化气体和水的过滤介质的良好候选者。然而,大部分常规滤器不是自我再生的,并且需要在滤器聚集满污染物后定期更换。常规过滤介质的孔径也不容易被调节来适合各种颗粒。其他的问题,例如固定不变的表面电荷和低机械强度,也需在本发明中解决。

发明内容

[0005] 因此,目前要求保护的发明提供了一种具有自我再生性、和可控的孔隙度以及可调节的表面电荷的壳聚糖基过滤介质。在一个实施方式中,过滤介质的孔径可以通过改变一个或多个以下参数进行控制:生物聚合物(如壳聚糖)的浓度、交联密度、共聚物和添加剂的量、冷冻速度和方案,和/或使用的交联剂类型。本发明过滤介质的孔径范围为100nm到100 μ m。在另一个实施方式中,过滤介质的表面电荷通过添加可调节的壳聚糖表面和/或者密度的不同的试剂而被调节。在又一个实施方式中,通过纳入有效量的光催化物质,例如纳米级的大小的金属氧化物,包括但不限于二氧化钛、氧化锌、氧化钒和二氧化锰来引入自我再生能力,以在特定波长的光激活下有效恢复过滤介质的能力,同时光催化物质也可以在介质性能下降后分解的累积在介质上的有机污染物。待纳入到当前要求保护的过滤介质的光催化物质是颗粒形式的,粒度范围为10nm到10 μ m。据信将光催化物质引入到当前要求保护的过滤介质将增强其机械强度。当前要求保护的过滤介质进一步包含壳聚糖衍生物、或壳聚糖与聚合物的混合物。在一个实施方式中,取决于所需制作的孔隙度,壳聚糖和聚合物的重量比可为1:1到3:1。所述的聚合物可以是合成聚合物,如聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇、聚丙烯酸类、或生物聚合物,如纤维素、角叉菜胶、和藻酸盐等。所述的壳聚糖衍生物可以通过与交联剂反应的交联形式,也可以是非交联形式。用于交联壳聚糖以形成所述的交联壳聚糖衍生物的交联剂包括但不限于柠檬酸三钠二水合物、氢氧化钠、三聚磷酸盐(TPP)、乙二醛、戊二醛、聚乙二醇、环氧氯丙烷、N-羟基琥珀酰亚胺、1-乙基-3-(3-二甲胺丙基)碳化二亚胺、(1,4-丁二醇二缩水甘油醚)、甲醛、京尼平(genipin)和草酸。在一个实

施方式中,所述的交联剂浓度是0.017M到0.136M。所述的聚合物的重量百分数可以为0.24wt%至0.50wt%。冷冻温度对本发明过滤介质的形态和孔径也是关键的。所述的冷冻温度可以是从-10℃到-55℃。冷冻方案优选是在过滤介质被空气干燥前以大约1℃每分钟从室温逐渐降到-50℃。

[0006] 壳聚糖原本带正电荷,从而可以吸引负电荷的物质。然而,壳聚糖的表面电荷率和密度可以被改变以适应特定的应用,这意味着壳聚糖基过滤介质的表面可以是正电性的、负电性的以及电中性的。例如,正电性的表面可以去除水中负电性的污染物,如大肠杆菌和刚果红(Congo red)。负电性的表面可以结合正电性的污染物,如嗜麦芽窄食单胞菌(*S.maltophilia*)和亚甲蓝。电中性表面通过物理阻挡过滤掉颗粒。在一个实施方式中,壳聚糖基过滤介质的表面可引入季铵以携带正电荷。在另一个实施方式中,5-甲酰基-2-呋喃磺酸可被引入壳聚糖基过滤介质以携带负电荷。在又一个实施方案中,可使用氢氧化钠溶液处理壳聚糖基过滤介质中和壳聚糖过滤介质的表面使其具有电中性的性能。

[0007] 本发明的壳聚糖基过滤介质可以有效去除重金属、细菌和有机污染物。例如,其可以实现对大肠杆菌的超过99%的去除率,对镉的超过98mg/g的吸收率,对铅的超过78mg/g的吸收率,对汞的超过175mg/g的吸收率,和对有机污染物(如诱惑红和刚果红)的超过90%的去除效率。

附图说明

[0008] 图1显示使用不同浓度交联剂制备的多孔壳聚糖基过滤介质的扫描电镜显微(SEM)图像:(A)0.136M三聚磷酸钠(TPP);(B)0.068M TPP;(C)0.034M TPP;(D)0.017M TPP。

[0009] 图2显示使用不同量PVA和壳聚糖制备的多孔壳聚糖基过滤介质的SEM图像:(A)0.50wt%PVA,0.32wt%壳聚糖;(B)0.48wt% of PVA,0.45wt%壳聚糖;(C)0.24wt%PVA,0.61wt%壳聚糖。在这个实施方式的三个样品中,TPP的含量均保持0.50wt%不变。

[0010] 图3显示使用不同冷冻温度制备的壳聚糖基过滤介质的SEM图像:(A)在-20℃的冷冻室中冷冻;(B)在液氮中冷冻。

[0011] 图4显示使用不同冷冻方案制备的壳聚糖基过滤介质的SEM图像:(A)从-20℃冷冻到-50℃;(B)从室温(RT)冷冻到-50℃;上图显示的是过滤介质的表面形态,下图显示的是过滤介质的截面形态。

[0012] 图5显示以不同交联剂制备的壳聚糖基过滤介质的SEM图像:(A)0.25M TPP;(B)0.5MNaOH。

[0013] 图6是通过使用不同的化学剂处理以产生不同表面电荷的示意图。QAC:壳聚糖季铵盐;SFC:N-磺酸糠基壳聚糖。

[0014] 图7是制作本发明过滤介质过程的流程图。

[0015] 图8显示含有一定量细菌(即大肠杆菌(*E.coli*))的溶液在过滤通过根据本发明一个实施方式制备的本发明的过滤介质之前和之后的照片。左图显示过滤之前含有细菌的溶液;中间图显示第一次过滤之后的滤液;右图显示第二次过滤以后的滤液。

[0016] 图9显示本发明过滤介质上表面的SEM图像和X射线能量色散谱(EDX):(A)SEM图像,俯视图,50倍放大,标尺=100μm;(B)SEM图像,俯视图,3000倍放大,标尺=5μm;(C)SEM图像显示过滤介质上表面上不同元素的分布,例如碳(左上图),氧(右上图),钛(左下图);

(D)(A)和(C)的叠加SEM图像以显示过滤介质上表面上的不同元素(例如,碳、氧和钛)的分布;(E)过滤介质上表面不同元素的X射线能量色散谱(EDX)。

[0017] 图10显示本发明的过滤介质的下表面的SEM图像和EDX:(A)SEM图像,俯视图,50倍放大,标尺=100 μm ;(B)扫描电镜图像,俯视图,3000倍放大,标尺=5 μm ;(C)SEM图像说明过滤介质的下表面上的不同元素的分布,例如碳(左上图),氧(右上图),钛(左下图);(D)(A)和(C)的叠加SEM图像以显示过滤介质的下表面上的不同元素(例如,碳、氧、钛)的分布;(E)过滤介质的下表面上的不同元素的X射线能量色散谱(EDX)。

具体实施方式

[0018] 现将详细描述本发明当前优选的实施方式作为参考,以解释发明的原理。对这些实施方式或实施例进行了足够详细的描述以能够使所属技术领域的技术人员可以实施本发明,应当理解也可以使用其他的实施方式,可在不脱离本发明精神的情况下进行变化。

[0019] 实施例

[0020] 实施例1-通过调节交联度控制孔径

[0021] 三聚磷酸钠(TPP)是一种无毒交联剂,其用于本发明以离子交联法交联壳聚糖聚合物。加入到壳聚糖基过滤介质中TPP的量直接影响到过滤介质的孔径。随着TPP量的降低,壳聚糖基过滤介质的孔径增加(图1)。孔径从几微米到超过100微米变化,优选5微米。在本实施例中,使用1.8%w/w的壳聚糖。

[0022] 实施例2-通过调节共聚物的量控制孔径

[0023] 在本实施例中,壳聚糖骨架的孔径可通过调节共聚物的加入量而被微调。例如,将聚乙烯醇(PVA)加入壳聚糖骨架上以修饰其形态。随着PVA量的降低,壳聚糖基过滤介质的孔径增加。PVA能够填充交联壳聚糖之间的空隙从而最小化孔径。孔径范围可为从几微米到几百微米,优选5微米。

[0024] 表1壳聚糖膜中的PVA用量:

[0025]

样品序号	PVA(wt%)	壳聚糖(wt%)	TPP(wt%)
1	0.50	0.32	0.50
2	0.48	0.45	0.50
3	0.24	0.61	0.50

[0026] 实施例3-使用不同冷冻方法控制孔径

[0027] 壳聚糖溶液在冷冻干燥之前需要被冷冻。冷冻方法是控制孔径的决定性因素之一。以PVA/壳聚糖共聚物溶液(表2)为例,在常规的-20 $^{\circ}\text{C}$ 冷冻室中冷冻的壳聚糖膜(图3A)比在液氮中(约-210 $^{\circ}\text{C}$ 到-196 $^{\circ}\text{C}$)冷冻的壳聚糖膜(图3B)产生更大的孔。

[0028] 表2.PVA/壳聚糖共聚物溶液的配方:

[0029]

PVA(wt%)	壳聚糖(wt%)	TPP(wt%)
0.50	0.32	0.50

[0030] 实施例4-通过控制冷冻方案控制孔尺寸

[0031] 壳聚糖骨架的孔径还可通过采用不同的冷冻方案而得到控制。在一种实施方式

中,用于形成壳聚糖基过滤介质的壳聚糖溶液被直接放入 -20°C 冷冻室,然后转到 -50°C 冷冻室(方案1)。在另一实施方式中,同样的壳聚糖溶液以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的冷冻速率从室温逐渐降到 -50°C (方案2)。本实施例所描述的不同冷冻方案下形成的壳聚糖基过滤介质的SEM图像显示于图4。方案1(图4A)下产生的壳聚糖基过滤介质的孔径与方案2(图4B)下产生的孔径不同。方案1下制备的过滤介质的平均孔径低于 $100\mu\text{m}$,而方案2下制备的过滤介质的平均孔径为约 $200\mu\text{m}$ 。过滤介质所需的孔径取决于过滤的目的:例如待从流入液中滤掉的物质的大小,流速等。在本实施例中,壳聚糖溶液包含 $1.8\% \text{w/w}$ 的壳聚糖, 0.3% 的乙酸和 0.5% 的TPP。

[0032] 实施例5-采用不同交联剂控制孔径

[0033] 尽管TPP是用于交联壳聚糖聚合物的一种典型的交联剂,但也有其他类型的交联剂,例如戊二醛、聚乙二醇、氢氧化钠(NaOH)。在这个实施例中,在SEM下研究和比较了使用TPP和氢氧化钠制备的壳聚糖基过滤介质的形态和孔径。SEM图像显示用TPP交联的壳聚糖基过滤介质的形态和孔径(图5A)不同于用NaOH交联的过滤介质的形态和孔径(图5B)。表3列出了两个不同的样本中使用的反应条件,两个不同的样本分别被标记为1号样本1和2号样本,对应于图5A和5B。

[0034] 表3:

[0035]

样本序号	壳聚糖 (wt%)	冷却方法 (第一次)	冷却方法(第二次)	含有交联剂的浸泡溶剂 (例如水)
1	2.5	冷冻(-50°C)	空气干燥	0.25M TPP
2	2.5	冷冻 (-50°C)	空气干燥	0.5MNaOH

[0036] 总之,实施例1-5显示了壳聚糖骨架的形态和孔径可通过改变不同的参数被调控,所述参数为例如交联度、共聚物的添加量、冷冻方法和方案,以及交联剂的类型等。总体来看,本发明过滤介质一般性用途所需的孔径大约为 $5\mu\text{m}$ 。

[0037] 实施例6-壳聚糖和 TiO_2 的不同组合对壳聚糖基过滤介质自我再生能力的影响在这个实施例中,制备三种壳聚糖和 TiO_2 的组合以比较壳聚糖和 TiO_2 的不同比例对流经壳聚糖基过滤介质的流入液中的有机污染物的去除百分率的效果。在一个实施方式中,在 15ml 水中,使用壳聚糖与 TiO_2 的约 $1:2.78$ 重量比、或约 0.18g 壳聚糖比约 0.5g TiO_2 的重量比,以制备壳聚糖基过滤介质(组合1)。18份流入液被用于流经采用组合1形成的过滤介质,其中每份流入液包含化学需氧量(COD)为 $700\text{mg}/\text{L}$ 的有机污染物(例如,诱惑红)。测量每次过滤后流出液的COD以确定过滤介质对流入液中有机污染物的去除百分率。在这个实施例中,经过第3次、第4次、第5次、第6次、第9次和第13次过滤流入液之后,根据组合1制备的过滤介质在用或不用弱碱性的缓冲液(例如 $\text{pH } 9$)的情况下,在紫外光下处理3小时(第3次过滤流入液之后)或6小时(第4次、第5次、第6次、第9次和第13次过滤流入液之后)。表4显示了根据组合1准备的过滤介质对经过其的流入液中有机污染物的去除百分率,其中所述过滤介质以不同的条件处理或用于不同体积的流入液。

[0038] 表4:

过滤次序	流入液体积(COD 700mg/L 的有机污染物)	去除百分率
第 1 次	5ml	95.10%
第 2 次	10ml	90.15%
第 3 次	5ml	82.19%
UV(3 小时)		
第 4 次	5ml	69.88%
UV(6 小时)		
第 5 次	5ml	79.35%
UV(6 小时)		
第 6 次	5ml	22.66%
UV(6 小时) 和 pH 9 缓冲液		
第 7 次	5ml	99.02%
第 8 次	5ml	96.59%
第 9 次	5ml	88.14%
UV(6 小时)和 pH 9 缓冲液		
第 10 次	5ml	95.03%
第 11 次	5ml	93.62%
第 12 次	5ml	85.28%
第 13 次	5ml	78.20%
UV(6 小时) 和 pH 9 缓冲液		
第 14 次	5ml	98.25%
第 15 次	5ml	95.73%
第 16 次	5ml	94.83%
第 17 次	5ml	90.73%
第 18 次	10ml	80.92%

[0041] 总之,根据组合1准备的过滤介质具有约4次的自我再生能力。在这个实施例中,自我再生能力是通过紫外光激活再生、恢复到与上一轮过滤相同或近似的有机污染物去除百分率的次数定义的。例如,如果通过将过滤介质暴露于紫外光,过滤介质的去除效率可以恢复达两次,则自我再生能力被确定为两次。

[0042] 在另一个实施方式中,将在15mL水中壳聚糖与TiO₂的1:3.8重量比、或0.2g壳聚糖与0.75g TiO₂的重量比用于制备壳聚糖基的过滤介质(组合2)。表5显示根据组合2制备的过滤介质对经过其的流入液中有有机污染物的去除百分率,其中在第6次和第11次过滤流入液之后,滤器以紫外光处理6小时。

[0043] 表5:

	过滤次序 (5ml COD 700mg/L 的有机污染物)	去除百分率
[0044]	1	99.16%
	2	98.86%
	3	94.07%
	4	89.39%
	5	86.91%
	6	76.37%
	UV (6 小时)	
	7	90.11%
	8	92.49%
	9	86.49%
[0045]	10	83.43%
	11	72.69%
	UV (6 小时)	
	12	76.37%
	13	61.75%

[0046] 总之,根据组合2准备的过滤介质的自我再生能力大约为2次。

[0047] 在又一个实施方式中,壳聚糖和TiO₂的重量比与组合1的相同,但是每种组分的浓度增加了50%,即15ml水中大约0.27g壳聚糖和0.75gTiO₂(组合3)。测量每份流入液的有机污染物的去除百分率并将其示于表6中。

[0048] 表6:

[0049]

过滤次序	流体体积(ml)	去除百分率 (%)
第 1 次	10	99
第 2 次	5	99
第 3 次	10	99
第 4 次	10	99
第 5 次	10	98
第 6 次	10	98
第 7 次	10	97
第 8 次	10	96
第 9 次	10	94
第 10 次	10	90
第 1 次 UV 照射 (3 小时)		
第 11 次	5	99
第 12 次	5	91
第 2 次 UV 照射(6 小时)		
第 13 次	5	99
第 14 次	5	98
第 15 次	5	96
第 16 次	5	91
第 3 次 UV 照射(3 小时)		
第 17 次	5	99
第 18 次	5	98
第 19 次	5	91
第 4 次 UV 照射(3 小时)		
第 20 次	5	96
第 21 次	5	73
第 5 次 UV 照射(3 小时)		
第 22 次	5	95
第 23 次	5	77

[0050]	第 6 次 UV 照射(3 小时)		
	第 24 次	5	95
	第 25 次	5	69
	第 7 次 UV 照射(6 小时)		
	第 26 次	5	92
	第 27 次	5	55
	第 8 次 UV 照射(6 小时)		
	第 28 次	5	94
	第 29 次	5	47
	第 9 次 UV 照射(6 小时)		
	第 30 次	5	86
	第 31 次	5	39
	第 10 次 UV 照射(6 小时)		
	第 32 次	5	95
第 33 次	5	39	
第 11 次 UV 照射(6 小时)			
第 34 次	5	93	

[0051] 流入液经过第10次、第12次、第16次、第19次、第21次、第23次、第25次、第27次、第29次、第31次和第33次过滤之后,过滤介质以紫外光处理3小时或6小时,处理持续时间取决于过滤介质上污染物的积累程度。总之,根据组合3制备的过滤介质具有大约11次的自我再生能力。在这个实施例中,三个组合的任一个都进一步包含0.3%乙酸和0.5%TPP。

[0052] 图6描述了过滤介质的表面电荷如何被调节以吸收具有不同荷电性的污染物。例如,可以在NaOH或NaI的存在下,将所述制备的原样壳聚糖基过滤介质与CH₃I反应从而在过滤介质的表面引入季铵盐,进而将壳聚糖基过滤介质表面改为带正电。也可以在NaBH₄存在下将壳聚糖基过滤介质与5-甲酰基-2-咪唑磺酸反应,将所述壳聚糖基过滤介质表面改为带负电。

[0053] 实施例7-本发明过滤介质的过滤效率

[0054] 具有精确单分散性粒度分布的5.0μm颗粒溶液被用于检测本发明过滤介质的过滤效率。过滤效率是通过壳聚糖滤膜过滤一定量的颗粒溶液,并测量过滤前后的紫外光的吸收度而测定。结果(表7)显示过滤介质能够有效滤出95%的5.0μm的颗粒。

[0055] 表7:

[0056]

	颗粒大小	过滤效率(%)
--	------	---------

[0057]

TiO ₂ /壳聚糖水滤器	5.0μm	95
--------------------------	-------	----

[0058] 图7阐明了根据本发明一个实施方式的过滤介质的一般制造过程。可商购的壳聚糖粉末通过搅拌被溶解于含有乙酸的去离子水中直到形成均质溶液(701)。701中的混合物被搅拌至均质状态可能需要约1小时。在一个实施方式中,0.27g壳聚糖粉末被溶解于含有0.05mL乙酸的15mL去离子(DI)水中。乙酸有利于壳聚糖粉末溶解到水中。光催化金属氧化

物的纳米颗粒被加入到搅拌的壳聚糖混合物中直至获得均质混合物(702)。在一个实施方式中,0.75gTiO₂纳米颗粒被加入到搅拌的壳聚糖混合物中,混合物被搅拌直至其变为均质。一旦702中的混合物变得均质,该混合物就可被冻干了。在一个实施方式中,约15g的来自702的均质混合物被倒入到一个5cm的培养皿中并在冻干机中冻干(703)以形成骨架。在冻干期间,倒入培养皿中的来自702中的混合物首先在-55℃冷冻4小时。随后进行2轮干燥过程:第一轮干燥是将冷冻样本在-55℃保持1小时并在-10℃保持12小时。第二轮干燥是将第一轮干燥获得的冷冻样本在40℃空气干燥1小时。经过703的冷冻干燥以后,将冻干的骨架浸入含有交联剂的交联剂溶液中(704)。在一个实施方式中,将冻干的壳聚糖骨架加入到20mL的2.5wt%的柠檬酸三钠二水合物中保持15分钟。

[0059] 实施例8-本发明过滤介质的细菌去除效率

[0060] 通过将一定量的大肠杆菌溶液经过过滤介质过滤、计数滤液中大肠杆菌的数量并与溶液中大肠杆菌的初始数量相比较测定根据实施例6中的组合3制备的过滤介质的细菌去除效率。在这个实施例中,将30mL的大肠杆菌溶液经本发明的过滤介质过滤,对过滤之前和过滤之后溶液中的大肠杆菌计数。每个样品都经过重复测试并计算在去除百分率方面的平均效率。测试结果列于表8。

[0061] 表8:

[0062]

样品 1	溶液中大肠杆菌的数量	去除效率	平均效率
初始溶液	2,520		
滤液 1	0	100.0%	99.4%
滤液 2	30	98.8%	

样品 2	溶液中大肠杆菌的数量	去除效率	平均效率
初始溶液	360		
滤液 1	0	100.0%	100%
滤液 2	0	100.0%	

[0063]

样品 3	溶液中大肠杆菌的数量	去除效率	平均效率
初始溶液	1,440		
滤液 1	0	100.0%	100%
滤液 2	0	100.0%	

[0064] 从表8可知,本发明滤器的平均细菌去除效率是大约99%或更高。在图8中,从俯视角度拍摄的含有细菌的溶液的三张照片显示出通过本发明过滤介质过滤之前和2轮过滤通过本发明滤器之后的在固体培养基上的可视化差异。在本图中,溶液中大概含有1440个大肠杆菌(这个实施例中的样品3),经过本发明过滤介质第一次过滤之后在培养基上是没有

大肠杆菌的,在经过同样过滤介质的第二次过滤以后,第二批含细菌的溶液在培养基上也是没有发现大肠杆菌。表8和图8都支持了本发明过滤介质在从溶液中过滤掉细菌方面是有效的。

[0065] 实施例9-本发明过滤介质的重金属的螯合能力

[0066] 通过将一定量的重金属溶液通过过滤介质过滤并测量滤液中的重金属量来测量本发明过滤介质的重金属的螯合能力。

[0067] 在这个实施例中,含有镉(Cd)、铅(Pb)和汞(Hg)的40mL重金属溶液通过本发明的过滤介质过滤,采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定溶液中每种重金属的量。结果列于表9。

[0068] 表9:

[0069]	重金属	流入液含量 (mg)	去除重量 (mg)	本发明过滤介质的吸收能力* (mg/g)
	Cd	27.33	25.44	98.99
	Pb	20.13	20.08	78.13
[0070]	Hg	62.11	45.11	175.53

[0071] *本发明过滤介质的净重为0.257g。

[0072] 从表9可知,本发明过滤介质对Cd的吸收能力为约98.99mg/g或更多;对Pb的吸收能力为约78.13mg/g或更多;对Hg的吸收能力为约175.53mg/g或更多。在这个实施例的三种重金属中,本发明过滤介质对Hg的去除是最有效的。

[0073] 图9和图10显示了根据实施例6中的组合3制备的过滤介质的表面和底面上的不同元素的形态和分布。过滤介质的表面和底面两者的EDX显示出TiO₂纳米颗粒在滤过介质的两面都是均匀分散的,这保证了当暴露于紫外光时,过滤介质的自我再生能力能够充分得到执行。

[0074] 工业实用性

[0075] 本发明的过滤介质可用于水和气体的过滤和消毒。

[0076] 应当理解此处描述的方法可以不同的顺序、同时地和/或与此处未提及但可被所属技术领域技术人员容易想到的其他步骤共同地实施以获得本发明的过滤介质。无需进一步阐述,据信所属技术领域技术人员能够基于此处的描述,在不脱离本发明的精神下,修改本发明以及最大程度地利用本发明。此处引用的所有出版物的全部内容通过引用并入此案。

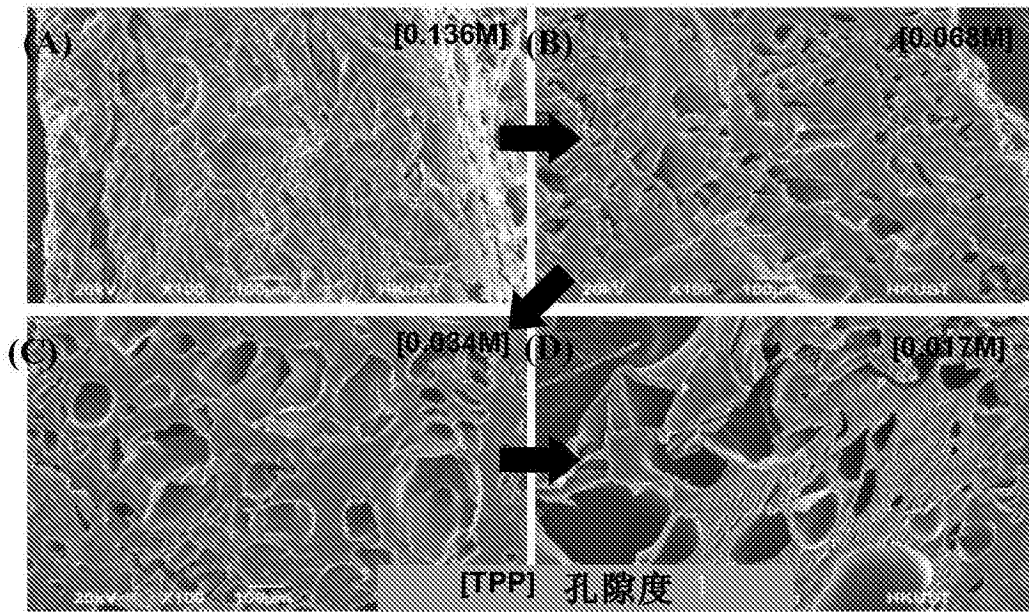


图1

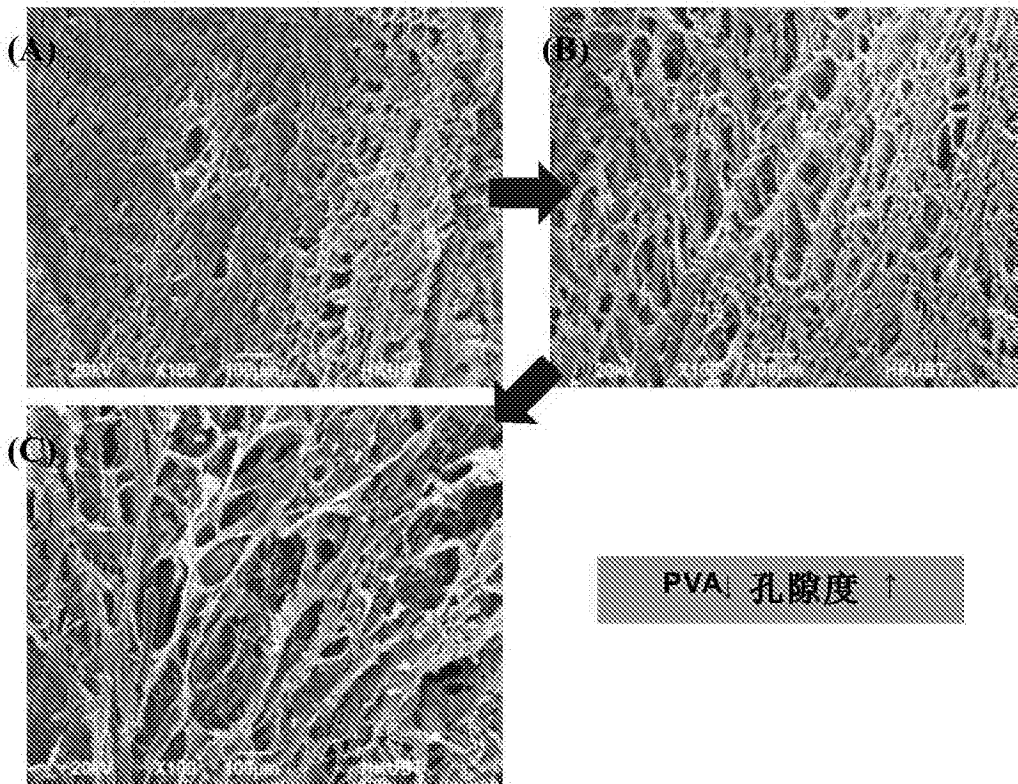


图2

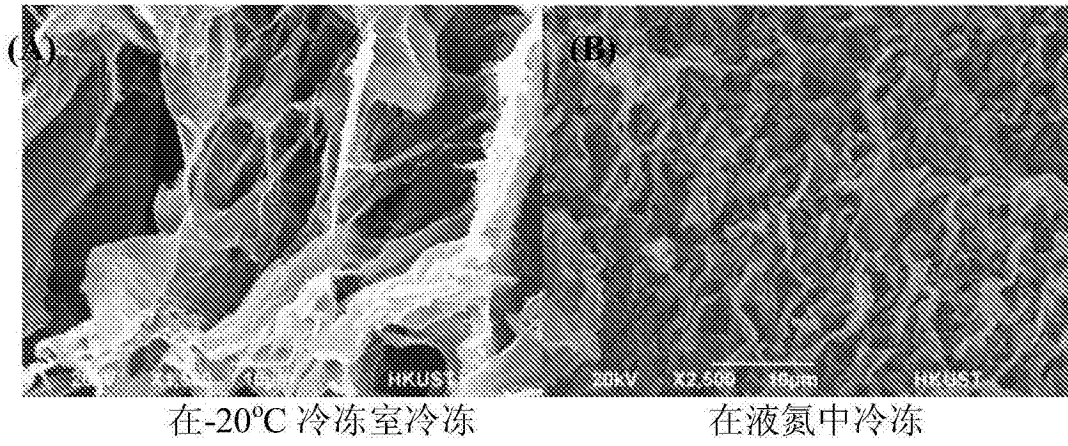


图3

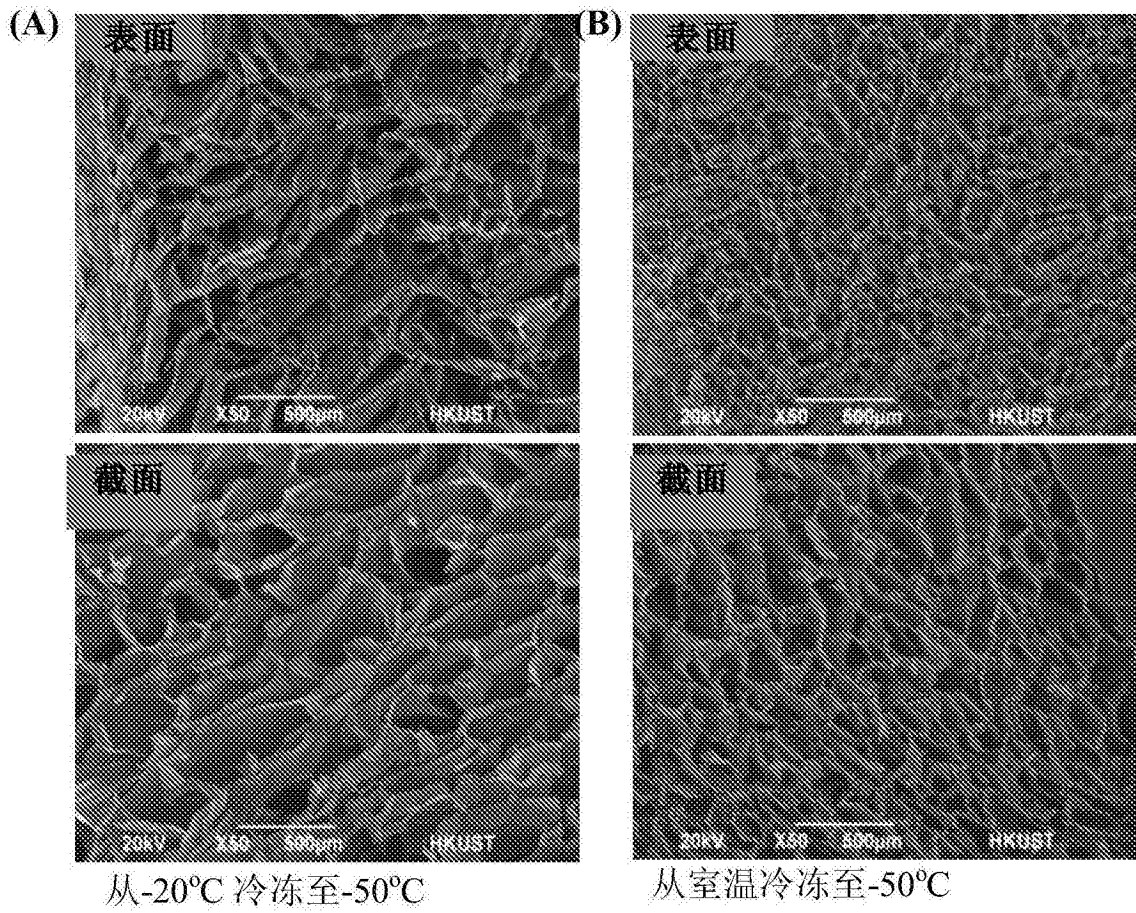


图4

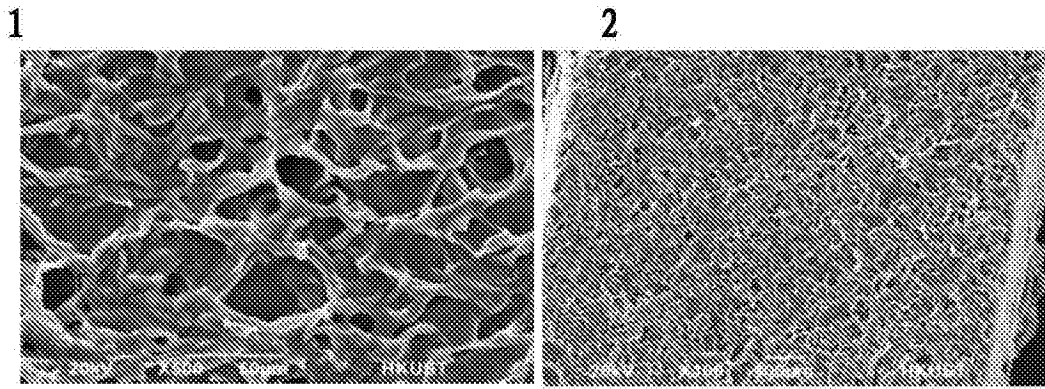


图5

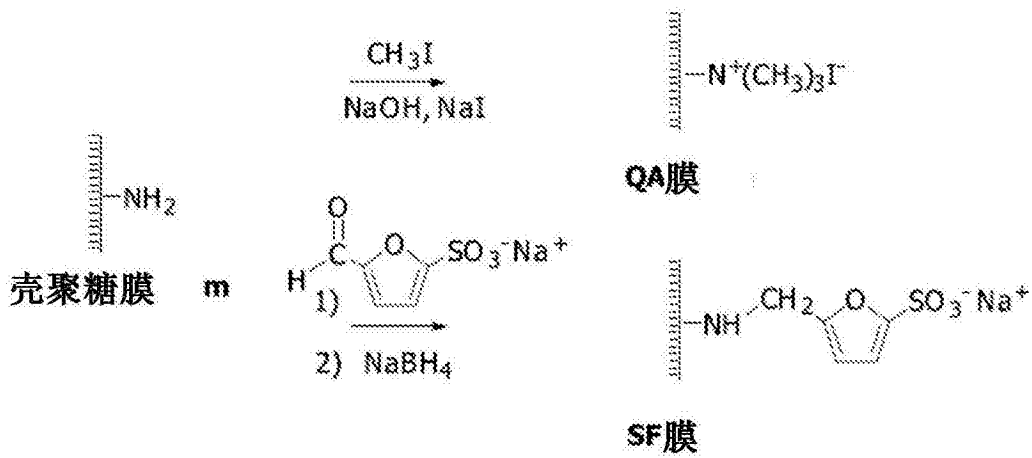


图6

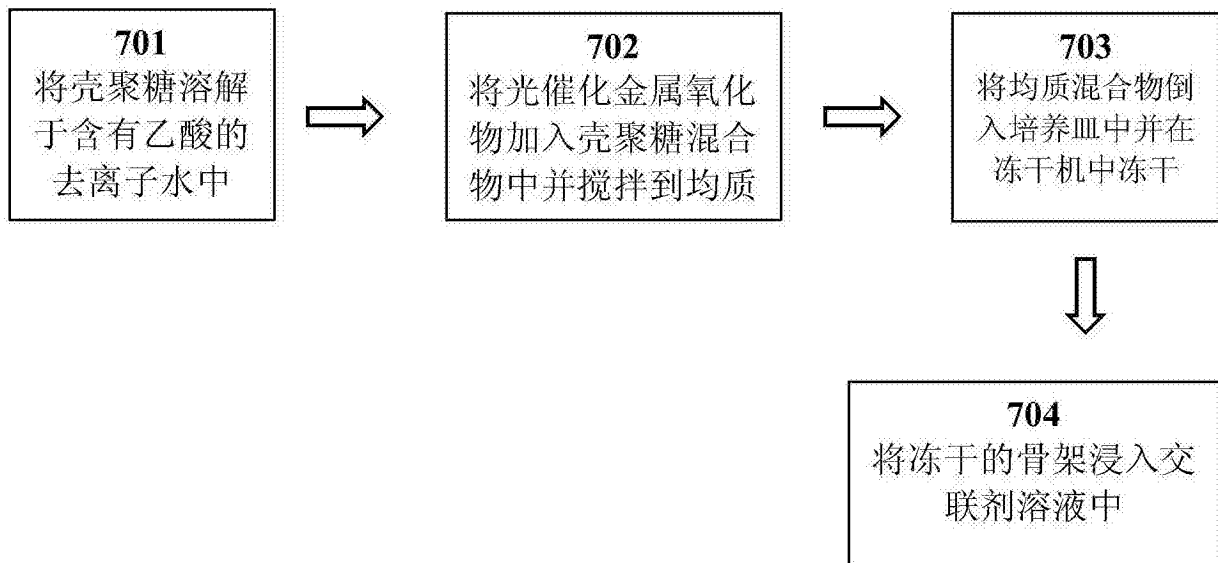


图7

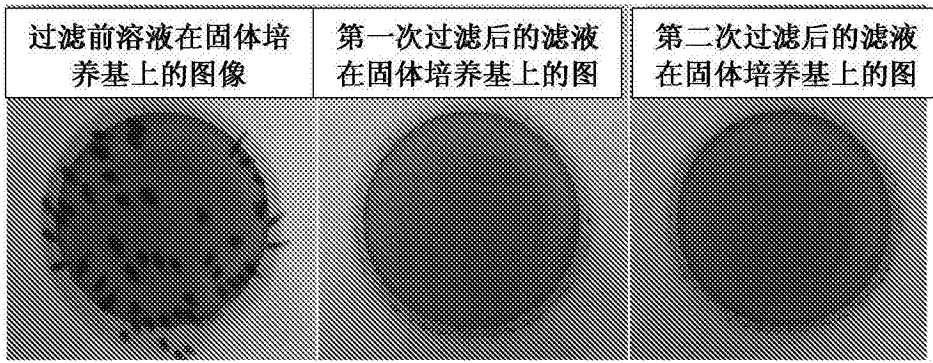


图8

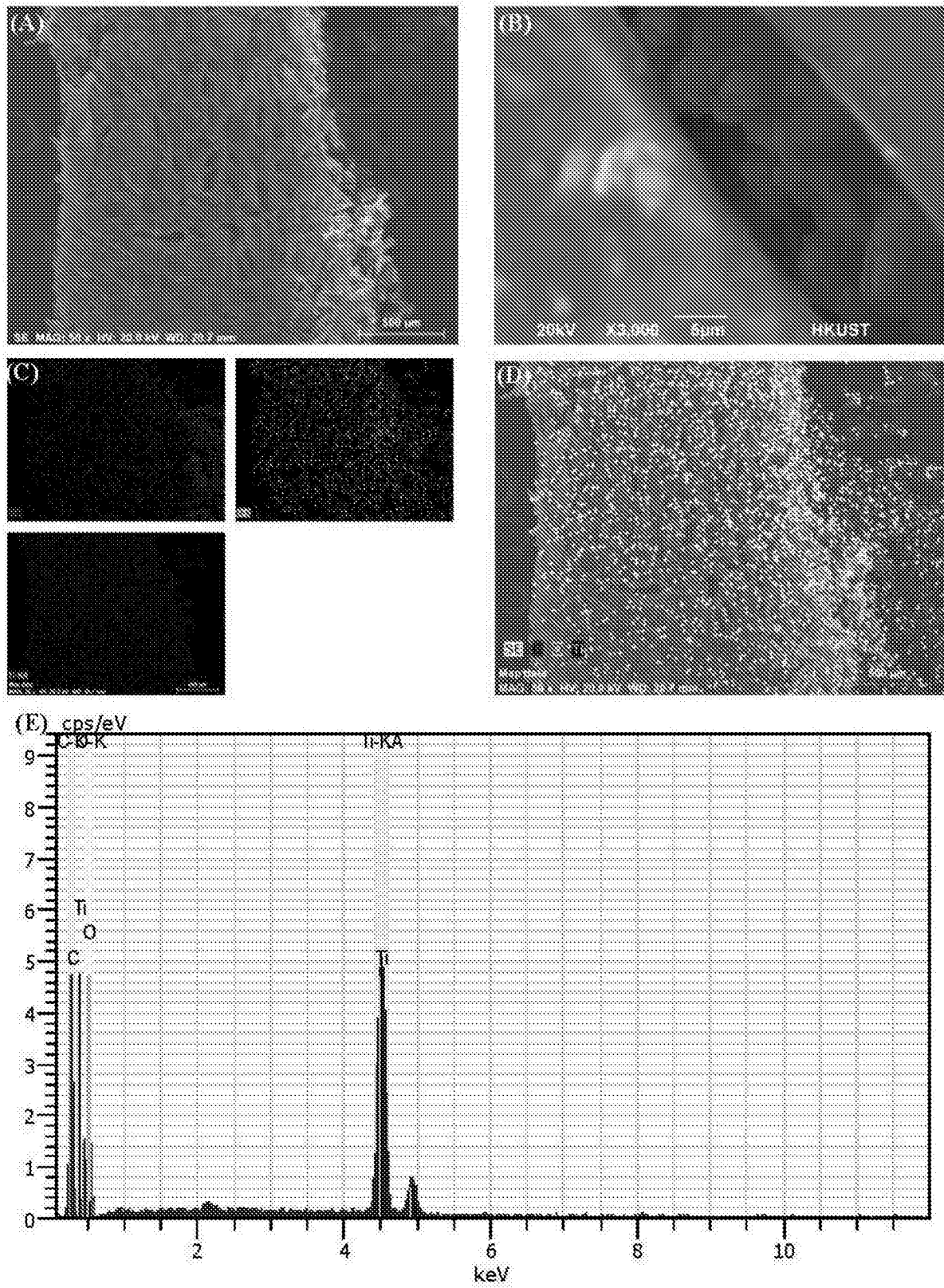


图9

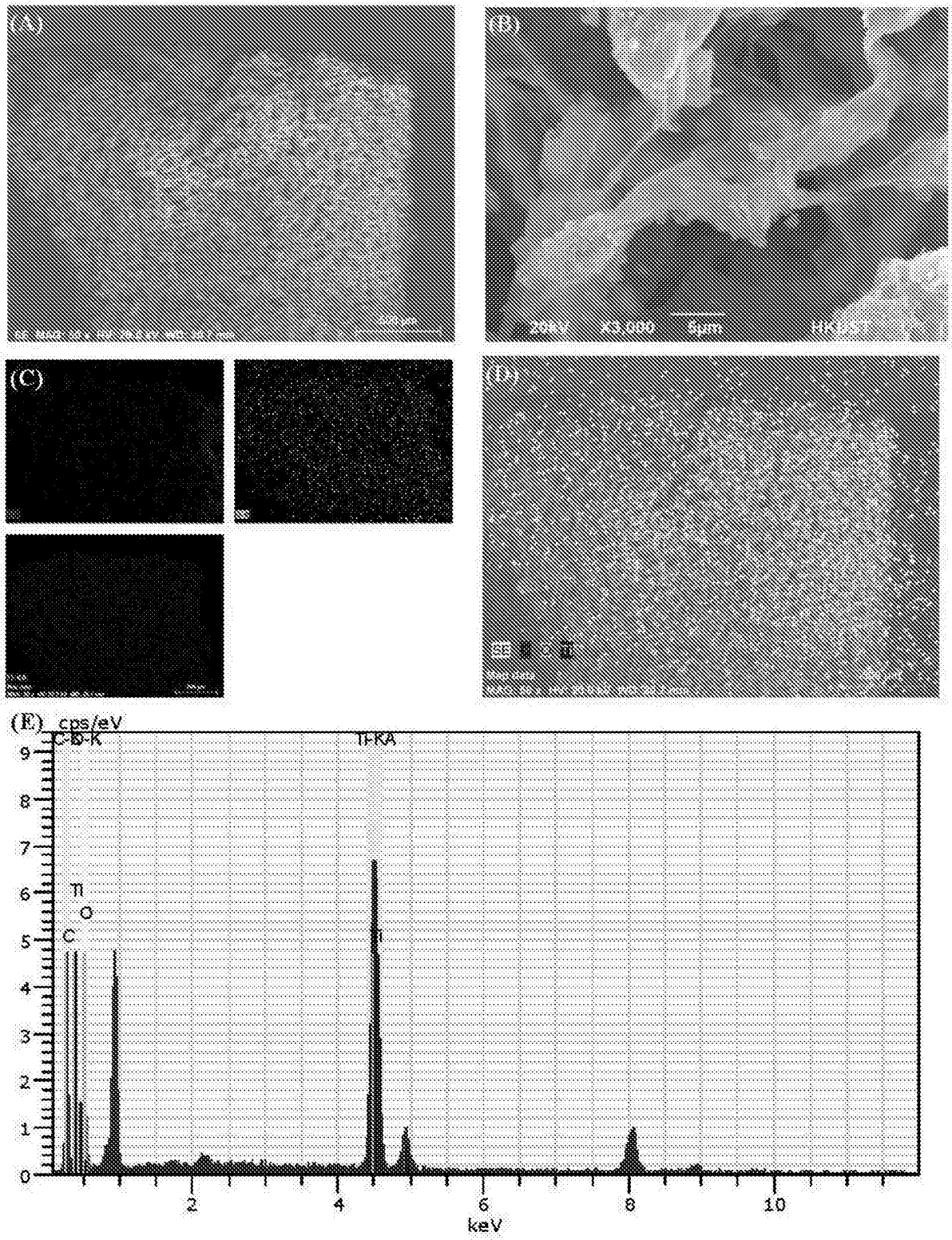


图10