

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201890994** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.12.28

(22) Дата подачи заявки
2016.11.25

(51) Int. Cl. **B01J 13/00** (2006.01)
B01J 13/06 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
B01J 20/285 (2006.01)
B01J 20/288 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

**(54) ПОРИСТЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СВЯЗЫВАНИЯ
МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ИОНОВ ИЛИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ**

(31) **10 2015 015 220.3; 16176161.4**

(32) **2015.11.27; 2016.06.24**

(33) **DE; EP**

(86) **PCT/EP2016/078787**

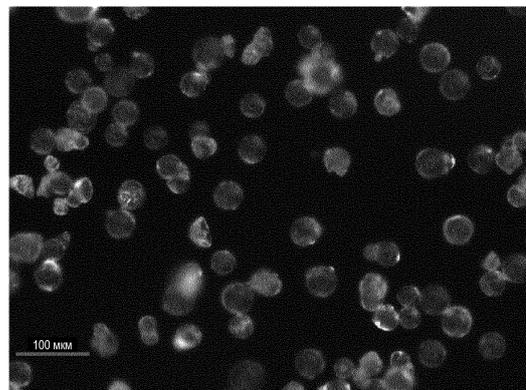
(87) **WO 2017/089523 2017.06.01**

(71) Заявитель:
ИНСТРАКЦИОН ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
**Вельтер Мартин, Мейер Кристиан,
Лунгфиль Кристиан, Шварц Томас
(DE)**

(74) Представитель:
**Поликарпов А.В., Соколова М.В.,
Путинцев А.И., Черкас Д.А., Игнатьев
А.В. (RU)**

(57) Изобретение относится к способу получения пористых частиц из сшитого полимера и к пористым частицам, которые можно получить согласно способу по изобретению. Изобретение также относится к пористым частицам из сшитого полимера, содержащего гидроксид- или аминогруппы, имеющего относительно низкую набухаемость. Изобретение также относится к композиционному материалу, в котором пористые частицы по изобретению диспергированы в непрерывной водной фазе. Изобретение также относится к способу получения композиционного материала по изобретению. Пористые частицы по изобретению или композиционный материал по изобретению используют для очистки органических молекул и для связывания металлов из растворов. Изобретение также относится к фильтрующему элементу (картриджу), к пористым частицам по изобретению из сшитого полимера или к композиционному материалу по изобретению.



201890994 **A1**

201890994 **A1**

**Пористый полимерный материал для связывания металлсодержащих ионов
или для очистки органических молекул**

Данное изобретение относится к способу получения пористых частиц из сшитого полимера и к самим пористым частицам, которые можно получить по изобретению. Кроме того, данное изобретение также относится к пористым частицам из сшитого полимера, содержащего гидроксильные или аминогруппы, и с относительно небольшой набухаемостью. Данное изобретение также относится к композиционному материалу, в котором пористые частицы по изобретению диспергированы в непрерывной водной фазе. Другая цель изобретения также относится к способу получения композиционного материала по изобретению. Пористые частицы по изобретению и композиционный материал по изобретению используют для очистки органических молекул, а также связывания металлсодержащих ионов из растворов. Данное изобретение также относится к фильтрующему элементу, который содержит пористые частицы по изобретению из сшитого полимера или композиционный материал по изобретению.

Удаление и экстракция, соответственно, или извлечение металлсодержащих ионов, в частности содержащих тяжелые металлы ионов, из промышленных сточных вод, например, от гальванических цехов, из каталитических остатков из нефтехимической или фармацевтической промышленности, из шахтной воды и фильтрационной воды, например, из шахт, ренатурация загрязненных тяжелыми металлами почв и т. п. является задачей возрастающей важности, потому что ионы, содержащие тяжелые металлы, в частности, оказывают вредное воздействие на окружающую среду, а их извлечение также представляет финансовый интерес, в том числе с точки зрения редких или экономически важных металлов. Это означает, что экологические аспекты, с одной стороны, обладают приоритетом, однако, с другой стороны, снабжение благородными металлами, доступность которых становится все более и более неопределенной, и стоимость, соответственно, возрастает, также представляет большой интерес. Другой важной областью применения сорбентов для удаления и экстракции, соответственно, или извлечения металлсодержащих ионов и содержащих тяжелые металлы ионов, соответственно, является их отделение в области очистки питьевой воды и опреснения морской воды. Отделение содержащих тяжелые металлы ионов из концентрированных

солевых растворов, таких как те, которые используют для хлор-щелочного электролиза или подобных способов, также представляет большой интерес.

Известные в настоящее время фазы/сорбенты часто не обладают достаточной связывающей способностью для связывания металлсодержащих ионов, подлежащих связыванию в существенной степени, для упомянутых областей применения, например, из сильно концентрированных и слабо концентрированных растворов, соответственно, или сильноокислых растворов, в частности, также в присутствии ионов щелочных или щелочноземельных металлов. Основанием для этого часто является то, что не существует достаточного числа связывающих центров для металлсодержащих ионов и то, что сорбенты доступны для металлов только с одной стороны, соответственно. Кроме того, известные в настоящее время фазы не показывают стабильности во всем интервале рН от 0 до 14. Это применимо, в частности, для сорбентов на основе силикагеля. Другие недостатки многих известных в настоящее время фаз состоят в том, что соответствующий металлсодержащий ион можно связать, но нельзя легко извлечь или вовсе извлечь из используемого сорбента. Связывающая способность известных сорбентов/фаз, которая не является удовлетворительной в большинстве случаев, часто требует большого объема сорбента/фазы, в результате чего способы связывания металлсодержащих ионов являются очень затратными по времени и неэкономичными. Кроме того, обычно небольшая связывающая способность известных связывающих сорбентов для металлсодержащих ионов часто требует более частой регенерации сорбентов.

Нечто подобное также применимо к сорбентам, которые используют в качестве хроматографического материала для разделения. Здесь часто используют сорбенты, которые состоят из пористого материала-носителя и покрытия, совместно осажденного на него, из селективного связывающего полимера. Связывающая способность таких сорбентов в основном ограничена, потому что только некоторую процентную долю объема пор материала-носителя можно покрыть селективным связывающим полимером, чтобы поддержать доступность неподвижной фазы. Кроме того, существуют взаимодействия между материалом-носителем, покрытием и целевой молекулой. Эти взаимодействия приводят к пониженной связывающей способности и могут быть очень разрушительными для некоторых применений в хроматографии (фильтрации). По этой причине было бы предпочтительным предложить хроматографический сорбент, который не имеет вышеупомянутых недостатков и который обладает улучшенной связывающей способностью, соответственно.

По этой причине целью данного изобретения было создание нового сорбента, который не имеет части или всех вышеупомянутых недостатков. В частности, одной целью данного изобретения является создание сорбента с высокой связывающей способностью для металлсодержащих ионов и органических молекул, соответственно. Предпочтительно должно быть возможным очищать сорбент гидроксидом натрия и легко извлекать металлсодержащие ионы и органические молекулы, соответственно. Другой целью данного изобретения является создание сорбента, который все еще имеет относительно высокую связывающую способность для металлов даже при кислых условиях.

Кроме того, объем сорбента, используемого для связывания целевых молекул, необходимо уменьшить по сравнению со связывающими металл сорбентами и хроматографическими сорбентами, соответственно, известными из уровня техники.

Цели данного изобретения достигаются с помощью способа получения пористых частиц из сшитого полимера, при этом способ включает следующие стадии:

- (a) нанесение органического полимера на пористый неорганический материал-носитель в форме частиц,
- (b) сшивание органического полимера в порах неорганического материала-носителя, и
- (c) растворение неорганического материала-носителя с получением пористых частиц из сшитого органического полимера.

Органический полимер, используемый на стадии (a), ниже просто называют «полимером».

Согласно изобретению пористые частицы из сшитого полимера также можно называть сорбентом в описанном выше смысле.

Пористый неорганический материал-носитель в виде частиц предпочтительно является мезопористым или микропористым материалом-носителем. Средний размер пор пористого материала-носителя предпочтительно находится в интервале от 6 нм до 400 нм, более предпочтительно в интервале от 8 до 300 нм и наиболее предпочтительно в интервале от 10 до 150 нм. Кроме того, пористый материал-носитель предпочтительно имеет объем пор в интервале от 30 об.% до 90 об.%, более предпочтительно от 40 до 80 об.% и наиболее предпочтительно от 60 до 70 об.% по отношению к полному объему пористого материала-носителя в каждом случае. Средний размер пор и объем пор

пористого материала-носителя можно определить с помощью способа заполнения пор ртутью согласно DIN 66133.

Пористый неорганический материал является материалом, который предпочтительно может растворяться при водно-щелочных условиях при pH более 10, более предпочтительно при pH более 11 и наиболее предпочтительно при pH более 12. Другими словами, стадию (с) растворения неорганического материала-носителя выполняют с получением пористых частиц из сшитого полимера в вышеупомянутых водно-щелочных условиях. Пористый неорганический материал предпочтительно является материалом на основе диоксида кремния и силикагеля, соответственно, и состоит из них, соответственно.

Пористый неорганический материал-носитель предпочтительно является материалом в виде частиц со средним размером частиц в интервале от 5 мкм до 2000 мкм, более предпочтительно в интервале от 10 мкм до 1000 мкм. Форма частиц может быть шарообразной (сферической), палочковидной, линзообразной, тороидальной, эллиптической или даже нерегулярной, при этом шарообразные частицы являются предпочтительными.

Доля полимера, используемого на стадии (а), находится в интервале от 5 масс.% до 50 масс.%, более предпочтительно от 10 до 45 масс.% и еще более предпочтительно от 20 до 40 масс.% по отношению к массе пористого неорганического материала-носителя без полимера в каждом случае.

Нанесение полимера на пористый неорганический материал-носитель в форме частиц на стадии (а) способа по изобретению можно выполнять несколькими способами, такими как способы пропитки, или способ заполнения пор, при этом способ заполнения пор является предпочтительным. По сравнению с обычными способами пропитки способ заполнения пор обладает преимуществом, состоящим в том, что большее количество растворенного полимера можно нанести на пористый неорганический материал-носитель в целом за одну стадию, что повышает связывающую способность.

Для всех возможных способов на стадии (а) полимер должен растворяться в растворителе. В качестве растворителя для полимера, нанесенного на стадии (а), предпочтительно используют растворитель, в котором может растворяться полимер. Концентрация полимера для нанесения на пористый неорганический материал-носитель предпочтительно находится в интервале от 5 г/л до 200 г/л, более предпочтительно в интервале от 10 г/л до 180 г/л, наиболее предпочтительно в интервале от 30 до 160 г/л.

В общем, авторы представляют себе специальный способ нанесения покрытия, в течение которого раствор, который содержит наносимый полимер, наносят на пористый неорганический материал-носитель в количестве, которое равно общему объему пор пористого материала-носителя, с помощью способа заполнения пор. Общий объем пор (V) пористого неорганического материала-носителя можно определить на основе адсорбционной способности растворителя (адсорбционной способности по воде, АСВ) пористого неорганического материала-носителя. Также можно определить относительный объем пор (об.%). Он представляет собой объем свободно доступных пор материала-носителя в каждом случае, потому что только его можно определить на основе адсорбционной способности растворителя. Адсорбционная способность растворителя показывает объем растворителя, который требуется для полного заполнения пространства пор в одном грамме сухого сорбента (предпочтительно неподвижная фаза). Здесь в качестве растворителей можно использовать чистую воду или водную среду, а также органические растворители, такие как диметилформамид. Если объем сорбента увеличивается при увлажнении (набухание), объем растворителя, используемого для этого, автоматически регистрируют. Чтобы измерить АСВ, точно взвешенное количество пористого неорганического материала-носителя пропитывают с избытком хорошо смачивающим растворителем, и избыточный растворитель удаляют из объема между частицами в центрифуге с помощью вращения. Растворитель в порах сорбента остается в порах из-за капиллярных сил. Массу удержанного растворителя определяют путем взвешивания и пересчитывают в объем на основе плотности растворителя. АСВ сорбента определяют как объем на грамм сухого сорбента (мл/г).

После стадии (а), но предпочтительно перед стадией (b), растворитель, в котором полимер наносят на пористый неорганический материал-носитель, предпочтительно удаляют путем сушки материала при температурах в интервале от 40°C до 100°C , более предпочтительно в интервале от 50°C до 90°C и наиболее предпочтительно в интервале от 50°C до 75°C . В частности, сушку здесь выполняют с давлением в интервале от 1 кПа до 100 кПа (от 0,01 до 1 бар), более предпочтительно с давлением в интервале от 1 кПа до 50 кПа (от 0,01 до 0,5 бар).

Упомянутую стадию (а) нанесения полимера на пористый неорганический материал-носитель в форме частиц согласно способу заполнения пор и последующую стадию сушки можно повторять один или несколько раз перед стадией (b) сшивания полимера. Если в повторных стадиях снова используют способ заполнения пор, общий

объем пор определяют с помощью отдельного взвешивания влажного материала и сухого материала после стадии (а), полученного при повторяющемся нанесении полимера на пористый неорганический материал-носитель.

Соответствующее удаление растворителя, используемого в способе заполнения пор, предпочтительно осуществляют посредством сушки в лемеховой сушилке, потому что таким образом можно значительно ускорить эту стадию.

В качестве альтернативы повторяющемуся нанесению полимера, после стадии (а) или после стадии (b) также можно выполнять стадию, в течение которой наносят другой слой полимера посредством реакции конденсации органического соединения с по меньшей мере 2 аминогруппами и органического соединения, способного образовывать ковалентную связь с по меньшей мере 2 атомами азота аминогрупп. Органическое соединение с по меньшей мере 2 аминогруппами предпочтительно является соединением, которое содержит аминогруппы в такой степени, что отношение азота и углерода (N/C) находится в интервале от 0,1 до 1,1, более предпочтительно в интервале от 0,4 до 1. Органическое соединение с по меньшей мере 2 аминогруппами может быть диамином, триамином, тетраамином или любым полиамином. Примером этих соединений является этилендиамин. Органическое соединение, которое может образовывать ковалентную связь с по меньшей мере 2 атомами азота аминогрупп, может быть сшивающим агентом, подобно тем, которые упомянуты ниже в связи с сшиванием органического полимера. Здесь особенно предпочтительно применение эпихлоргидрина.

После стадии нанесения полимера и после сушки полимера, нанесенного на пористый неорганический материал-носитель, соответственно, выполняют сшивание полимера в порах неорганического материала-носителя на стадии (b).

Сшивание полимера в порах неорганического материала-носителя на стадии (b) способа по изобретению предпочтительно выполняют таким образом, что степень сшивания полимера составляет по меньшей мере 10% по отношению к общему числу групп полимера, которые можно сшить. Степень сшивания можно настроить путем использования соответствующего требуемого количества сшивающего агента. Здесь полагают, что 100 мол.% сшивающего агента реагируют и образуют поперечные связи. Это можно подтвердить с помощью аналитических способов, таких как спектроскопия ЯМР при вращении образца под магическим углом и количественное определение количества сшивающего агента по отношению к количеству используемого полимера. Согласно изобретению этот способ должен быть предпочтительным. Однако, степень

сшивания также можно определить с помощью ИК-спектроскопии, например, по отношению к колебаниям С-О-С или ОН с использованием калибровочной кривой. Оба способа являются стандартными аналитическими способами для специалиста в данной области. Максимальная степень сшивания предпочтительно составляет 60%, более предпочтительно 50% и наиболее предпочтительно 40%. Если степень сшивания выше указанного выше верхнего предела, полимерное покрытие из полимера, содержащего аминогруппы, не является достаточно гибким, и это приводит к пониженной связывающей способности для металлсодержащих ионов. Если степень сшивания ниже указанного выше нижнего предела, получающиеся пористые частицы из сшитого полимера являются недостаточно жесткими для их использования, например, в качестве частиц хроматографической фазы, в которой частично также применяют более высокие давления. Если получающиеся пористые частицы из сшитого полимера непосредственно используют в качестве материала для хроматографической фазы, степень сшивания полимера предпочтительно составляет по меньшей мере 20%.

Сшивающий агент, используемый для сшивания, предпочтительно содержит две, три или более функциональных групп, посредством связывания которых с полимером осуществляют сшивание. Сшивающий агент, который используют для сшивания нанесенного на стадии (а) полимера, предпочтительно выбирают из группы, включающей дикарбоновые кислоты, трикарбоновые кислоты, мочевины, бис-эпоксиды и трис-эпоксиды, диизоцианаты или триизоцианаты, дигалогеналкилены или тригалогеналкилы и галогенэпоксиды, при этом предпочтительными являются дикарбоновые кислоты, бис-эпоксиды и галогенэпоксиды, такие как терефталевая кислота, бифенилдикарбоновая кислота, этиленгликольдиглицидиловый эфир, 1,12-бис-(5-норборнен-2,3-дикарбоксимидо)декандикарбоновая кислота и эпихлоргидрин, при этом более предпочтительными являются этиленгликольдиглицидиловый эфир, 1,12-бис-(5-норборнен-2,3-дикарбоксимидо)декандикарбоновая кислота и эпихлоргидрин. В одном воплощении данного изобретения сшивающий агент предпочтительно является линейной молекулой длиной от 3 до 20 атомов.

Используемый на стадии (а) полимер предпочтительно представляет собой полимер, который содержит гидроксильные или аминогруппы, и предпочтительно одну гидроксильную группу или аминогруппу на повторяющееся звено. Повторяющееся звено является наименьшим звеном полимера, которое повторяется на периодических расстояниях вдоль полимерной цепи. Примером такого полимера, содержащего

гидроксильные группы, является поливиниловый спирт. Содержащие аминогруппы полимеры предпочтительно представляют собой полимеры, которые содержат первичные и/или вторичные аминогруппы. Это может быть полимер, составленный из одинаковых повторяющихся звеньев, однако это также может быть сополимер, который предпочтительно содержит простые алкеновые мономеры или полярные инертные мономеры, такие как винилпирролидон, в качестве сомономеров.

Примеры содержащих аминогруппы полимеров являются следующими: полиамины, такие как любые полиалкиламины, например, поливиниламин, полиалкиламин, полиэтиленимин и полилизин и т. п. Из них предпочтительными являются полиалкиламины, еще более предпочтительными являются поливиниламин и полиаллиламин, при этом поливиниламин является особенно предпочтительным.

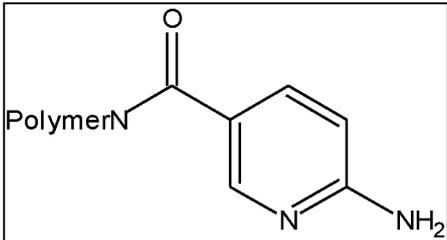
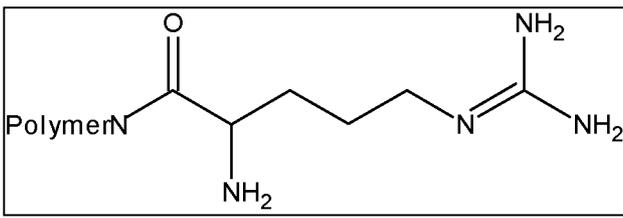
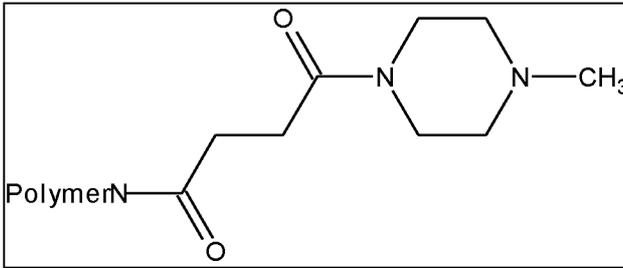
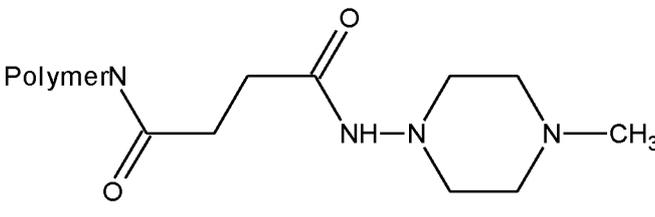
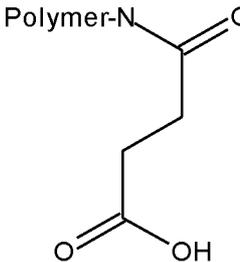
Предпочтительная молекулярная масса полимера, используемого на стадии (а) данного изобретения, предпочтительно находится в интервале от 5000 до 50000 г/моль, что, в частности, справедливо для указанного поливиниламина.

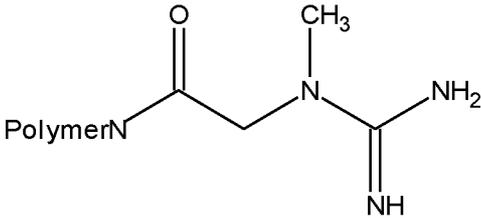
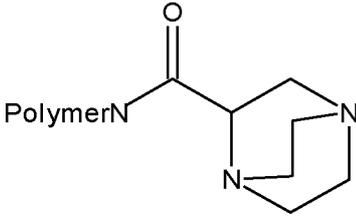
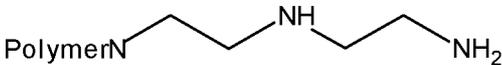
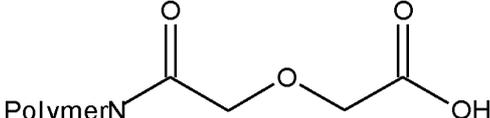
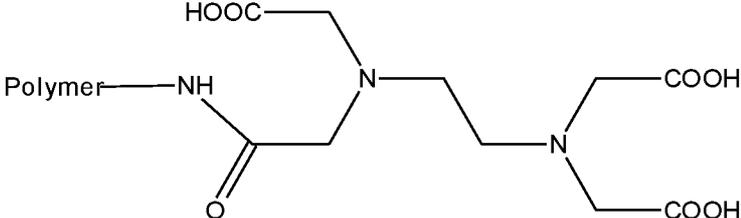
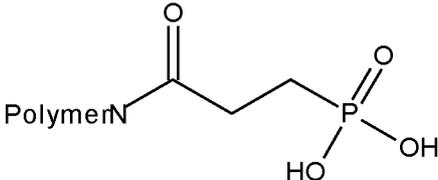
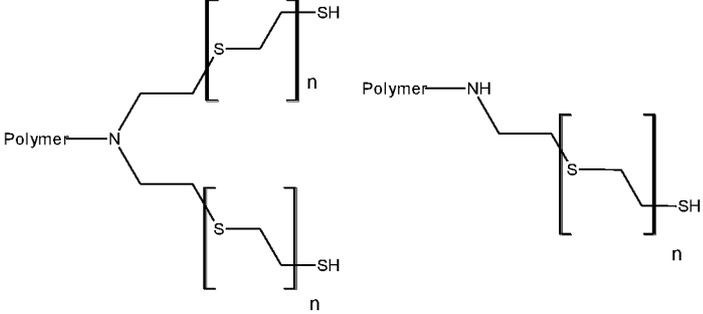
Растворение неорганического материала-носителя на стадии (с) означает, что неорганический материал-носитель удаляют из композиционных частиц, состоящих из пористого неорганического материала-носителя и нанесенного полимера, полученного после стадии (b). Стадию (с) растворения неорганического материала-носителя с получением пористых частиц из сшитого полимера предпочтительно выполняют в водном щелочном растворе с рН более 10, более предпочтительно с рН более 11, еще более предпочтительно с рН более 12. Здесь в качестве основания предпочтительно используют гидроксид щелочного металла, более предпочтительно гидроксид калия или гидроксид натрия, еще более предпочтительно гидроксид натрия. Здесь предпочтительно, что концентрация гидроксида щелочи в водном растворе составляет по меньшей мере 10 масс.%, еще более предпочтительно 25 масс.% по отношению к общей массе раствора. В данном способе полученные на стадии (b) частицы приводят в контакт с соответствующим водным щелочным раствором в течение нескольких часов на стадии (с) способа по изобретению. Затем растворенный неорганический материал-носитель вымывают водой из пористых частиц из сшитого полимера, так что неорганический материал-носитель по большей части более не содержится в продукте. Преимущество этого состоит в том, что при применении пористых частиц, полученных по изобретению из сшитого полимера, например, в качестве связывающего металлы материала, он состоит

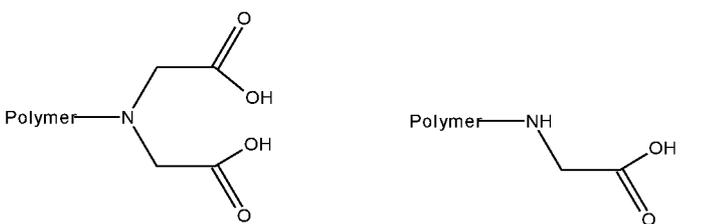
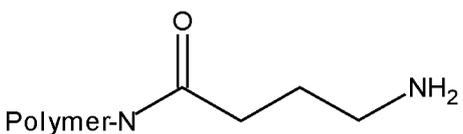
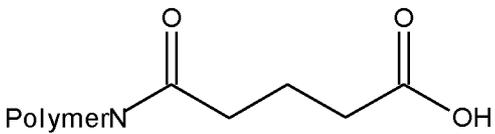
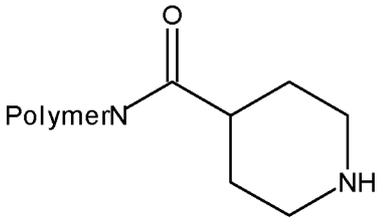
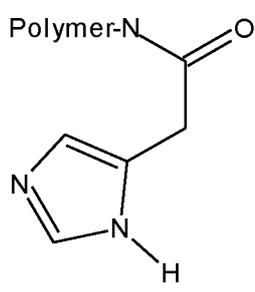
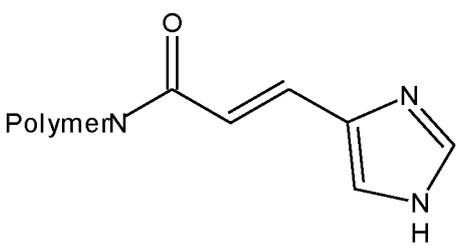
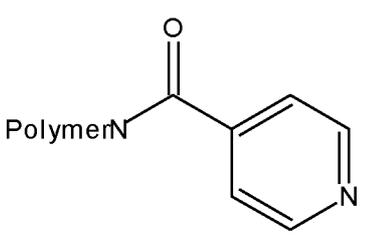
только из органического материала и поэтому его можно сжечь полностью и без остатка, соответственно, при этом металлы сохраняются и их извлекают, соответственно.

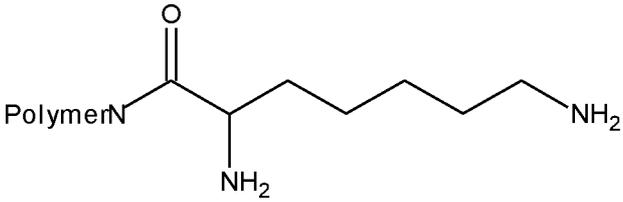
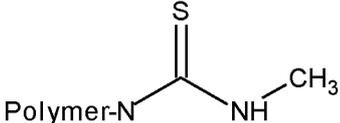
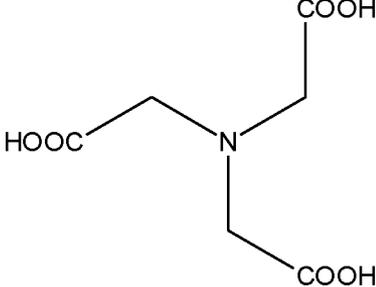
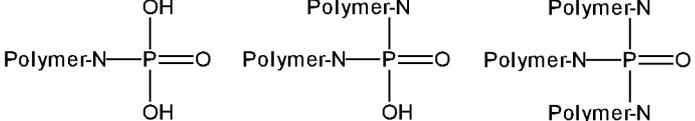
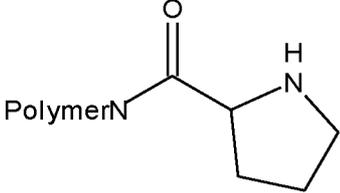
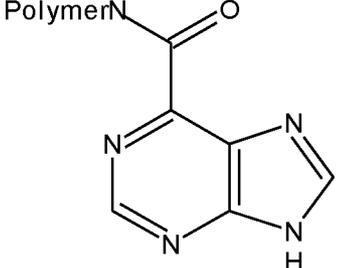
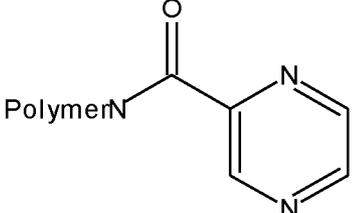
Более того, сшитый полимер можно дериватизировать в его боковых группах после стадии (с). Органическую группу предпочтительно связывают с обрабатываемым полимером. Эта группа может быть любой возможной группой, такой как алифатическая или ароматическая группа, которая также может содержать гетероатомы. Эти группы также могут быть замещены анионными или катионными группами и группами, которые можно протонировать или депротонировать, соответственно. Если сшитый пористый полимер, полученный согласно способу по изобретению, используют для связывания металлов из растворов, группа, с которой дериватизируют боковые группы полимера, является группой, которая обладает характеристиками основания Льюиса. Органические группы с характеристиками основания Льюиса являются, в частности, группами, которые образуют комплексную связь со связываемым металлом. Органические группы, которые содержат основание Льюиса, являются, например, группами, которые содержат гетероатомы со свободными электронными парами, такие как N, O, P, As или S.

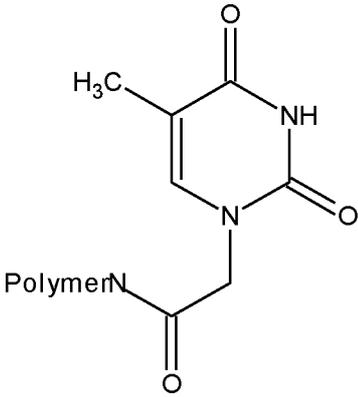
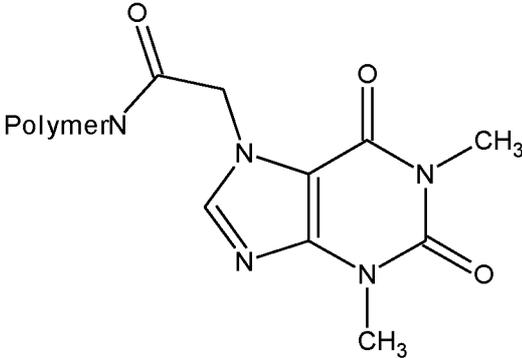
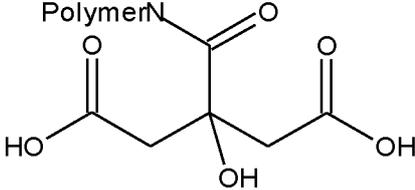
Предпочтительные органические группы для дериватизации полимера являются следующими представленными ниже лигандами.

Наименование	Структура лиганда на полимере
Группы 6-амино-никотиновой кислоты	
Группы аргинина	
Янтарная кислота-N-метилпиперазин	
Группы 4-[(4-аминопиперазин-1-ил)амино]-4-кетомасляной кислоты	
Группы янтарной кислоты	

Группы креатина	
Диаминобициклооктан-карбоновая кислота	
Диэтилентриамин	
Группы дигликолевой кислоты	
Группы этилендиамин-тетрауксусной кислоты Возможно связывание с 1 – 4 кислыми группами	
Этилфосфонилкарбонильная группа	
N-этангиольные группы	 <p>$n \geq 0$</p>

<p>Группы N,N-диуксусной кислоты</p> <p>Хлоруксусная кислота может моно- или ди-замещать аминогруппу</p>	
<p>Группы 4-аминомасляной кислоты</p>	
<p>Группы глутаровой кислоты</p>	
<p>Группы 4-пиперидин-карбоновой кислоты</p>	
<p>4-имидазолилацетильные группы</p>	
<p>Группы 4-имидазолил-акриловой кислоты</p>	
<p>Группы изоникотиновой кислоты</p>	

Группы лизиновой кислоты	
Группы метилтиомочевины	
Нитрилотриуксусная кислота Связывание достигается посредством 1 – 3 групп карбоновой кислоты	
Группа фосфорной кислоты Может оказывать сшивающее воздействие	
Пролин	
Группы пурин-6-карбоновой кислоты	
Группы пиразин-2-карбоновой кислоты	

Группы тимин-N-уксусной кислоты	
Группы теofilлин-7-уксусной кислоты	
Группы лимонной кислоты	

Лиганды PVA, то есть аминогруппы PVA, NTA, EtSH, MeSH, EDTA и iNic или их сочетания являются особенно предпочтительными. Например, особенно предпочтительным является сочетание PVA с NTA или EtSH.

Использование поливиниламина в качестве полимера в способе по изобретению является особенно предпочтительным, потому что аминогруппы поливиниламина сами являются основаниями Льюиса и, кроме того, могут легко соединяться с молекулой с электрофильным центром в силу их свойства нуклеофильных групп. Здесь предпочтительно используют реакции соединения, в течение которых образуется вторичный амин, а не амид, поскольку основность Льюиса не теряется полностью при образовании вторичного амина.

Данное изобретение также относится к пористым частицам из сшитого полимера, которые можно получить посредством указанного выше способа по изобретению. Здесь предпочтительно, частицы, полученные согласно способу по изобретению, обладают

максимальной набухаемостью в воде, составляющей 300%, полагая, что значение 100% соответствует сухим частицам. Другими словами, частицы по изобретению могут увеличивать свою массу в воде максимум в три раза.

Другая цель данного изобретения также включает пористые частицы из сшитого полимера, содержащего гидроксильные или аминокгруппы, при этом эти частицы также обладают максимальной набухаемостью 300%, считая, что процентная доля сухих частиц составляет 100%. Другими словами, эти пористые частицы по изобретению также могут увеличивать свой объем при набухании в воде максимум в три раза.

Однако, еще более предпочтительно, частицы, полученные согласно способу по изобретению, и частицы по изобретению, соответственно, обладают максимальной набухаемостью в воде 250%, еще более предпочтительно 200% и наиболее предпочтительно 150%, потому что в противном случае жесткость полученных частиц недостаточно большая по крайней мере для хроматографических применений под давлением.

Пористые частицы, полученные согласно способу по изобретению, и пористые частицы по изобретению предпочтительно состоят из сшитого полимера, который содержит аминокгруппы. Полимер, который содержит аминокгруппы, и состоящие из него пористые частицы, соответственно, предпочтительно имеют концентрацию, определенную с помощью титрования аминокгрупп, по меньшей мере 800 мкмоль/мл, более предпочтительно по меньшей мере 1000 мкмоль/мл и еще более предпочтительно по меньшей мере 1200 мкмоль/мл. Концентрация, определенная с помощью титрования аминокгрупп, представляет собой концентрацию, которую получают согласно аналитическим способам, указанным в примерах этого изобретения, посредством измерения проскока с 4-толуолсульфоновой кислотой.

Частицы, полученные по изобретению, и частицы по изобретению, соответственно, предпочтительно имеют сухую объемную плотность в интервале от 0,25 г/мл до 0,8 г/мл, более предпочтительно от 0,3 г/мл до 0,7 г/мл. Другими словами, пористые частицы в целом являются чрезвычайно легкими частицами, что обеспечивается полученной высокой пористостью. Несмотря на высокую пористость и небольшую массу частиц, они обладают относительно большой механической прочностью и жесткостью, соответственно, и их также можно использовать в хроматографических применениях в качестве фаз под давлением.

Средний размер пор пористых частиц, полученных по изобретению, или пористых частиц по изобретению, определенный с помощью обратной эксклюзионной хроматографии, предпочтительно находится в интервале от 1 нм до 100 нм, более предпочтительно от 2 нм до 80 нм.

Пористые частицы, полученные по изобретению, и пористые частицы по изобретению, соответственно, предпочтительно являются частицами, которые имеют форму, подобную форме, которую имел экстрагированный пористый неорганический материал-носитель, но при условии, что пористые частицы по изобретению и пористые частицы, полученные по изобретению, соответственно, отражают в своем материале по большей части пористую систему экстрагированного пористого неорганического материала-носителя, то есть они представляют собой обратный пористый образ использованного пористого неорганического материала-носителя в случае идеального заполнения пор на стадии (b) способа по изобретению. Пористые частицы по изобретению и пористые частицы, полученные по изобретению, соответственно, предпочтительно имеют по большей части сферическую форму. Их средний размер частиц предпочтительно находится в интервале от 5 мкм до 100 мкм, более предпочтительно в интервале от 20 мкм до 300 мкм.

Более того, пористые частицы, полученные по изобретению, и пористые частицы по изобретению, соответственно, из сшитого полимера отличаются тем, что они по большей части состоят из сшитого полимера. В этом случае «по большей части» означает, что в пористых частицах могут все еще содержаться только неизбежные остатки, например, неорганического материала-носителя, однако, доля их предпочтительно составляет менее 2000 частей на млн., еще более предпочтительно 1000 частей на млн. и наиболее предпочтительно 500 частей на млн. Другими словами, предпочтительно, что пористые частицы по изобретению и пористые частицы, полученные по изобретению, из сшитого полимера в наибольшей части не содержат неорганического материала, такого как материал неорганического материала-носителя. Это также подразумевается выше в связи со стадией (c) способа по изобретению, когда обсуждается, что неорганический материал-носитель по большей части более не содержится в продукте.

Данное изобретение также относится к композиционному материалу, который содержит пористые частицы по изобретению и полученные по изобретению, соответственно, диспергированные в непрерывной водной фазе, при этом непрерывная

водная фаза внедрена в гидрогель и/или является частью гидрогеля и/или окружена нерастворимой в воде, проницаемой для ионов оболочкой.

Композиционный материал по изобретению предпочтительно существует таким образом, что пористые частицы по изобретению и пористые частицы, полученные по изобретению, соответственно, присутствуют в непрерывной водной фазе, внедренной в гидрогель.

В данном случае под гидрогелем понимают полимер, который содержит растворитель (предпочтительно воду), но является растворимым в растворителе, и молекулы которого соединены химически, например, посредством ковалентных или ионных связей, или физически, например, посредством образования петель полимерных цепей, в трехмерную сеть. Ввиду объединенных полярных (предпочтительно гидрофильных) полимерных компонентов, они набухают в растворителе (предпочтительно воде), что приводит к значительному увеличению объема, но без потери их когезии с точки зрения вещества.

Композиционный материал по изобретению предпочтительно имеет форму частиц, которая может быть сферической, линзообразной или палочковидной, при этом линзовидные частицы являются предпочтительными. Линзовидные частицы предпочтительно имеют средний диаметр в интервале от 1 мм до 10 мм в поперечном направлении и среднюю высоту в интервале от 100 мкм до 1000 мкм.

Гидрогель, который содержит непрерывную водную фазу пористых частиц по изобретению и пористых частиц, полученных по изобретению, соответственно, может быть любым возможным гидрогелем, при этом гидрогель на основе органического полимера является предпочтительным. Органический полимер, из которого состоит гидрогель, предпочтительно является полимером, который содержит множество гидроксильных групп. В особенно специальном воплощении изобретения гидрогель образован полимером на основе поливинилового спирта.

Композиционный материал по изобретению предпочтительно получают способом, который включает следующие стадии:

(а) получение водного раствора, который содержит полимер, способный образовывать гидрогель, и сопутствующее вещество,

(б) добавление пористых частиц по изобретению и пористых частиц, полученных по изобретению, соответственно, к водному раствору,

(с) извлечение воды из водного раствора стадии (b) до содержания воды максимум 50 масс.% по отношению к общему количеству водного раствора после извлечения воды, при этом осуществляют фазовое разделение на водную фазу, содержащую сопутствующее вещество, и фазу, содержащую полимер, способный образовывать гидрогель, в форме гидрогеля, причем гидрогель содержит пористые частицы, и

(d) разделение двух фаз с получением композиционного материала.

Полимер, способный образовывать гидрогель, предпочтительно является органическим полимером, который содержит множество гидроксильных групп. Здесь особенно предпочтительным является использование поливинилового спирта.

Концентрация полимера, способного образовывать гидрогель, в водном растворе на стадии (a) предпочтительно находится в интервале от 4 до 30 масс.%, более предпочтительно от 6 до 18 масс.% по отношению к общей массе водного раствора.

Сопутствующее вещество, используемое на стадии (a), предпочтительно представляет собой вещество, у которого сродство к воде по меньшей мере сравнимо со сродством к воде полимера, способного образовывать гидрогель. Примерами сопутствующего вещества, используемого на стадии (a) способа по изобретению, являются сложные эфиры целлюлозы, простые эфиры целлюлозы, сложные эфиры крахмала, простые эфиры крахмала, простой эфир полиалкиленгликоля, полиалкиленгликоли, длинноцепочечные спирты ($n \geq 8$), сложные эфиры сахарозы и простые эфиры сахарозы, при этом предпочтительным в качестве сопутствующего вещества является полиэтиленгликоль.

Сопутствующее вещество, используемое на стадии (a) способа по изобретению, предпочтительно используют в концентрации в интервале от 4 до 20 масс.%, более предпочтительно от 6 до 10 масс.% по отношению к общей массе водного раствора.

В предпочтительном варианте извлечение воды (стадию с) также можно осуществлять до остаточного содержания воды от 10 до 30 масс.%. Извлечение воды из водного раствора предпочтительно осуществляют после наливания раствора в форму, которая предпочтительно точно содержит требуемую форму получаемых композиционных материалов.

После разделения двух фаз на стадии (d) получают композиционный материал, который затем оставляют снова набухать предпочтительно в водопроводной воде или солевом растворе.

В качестве альтернативы вышеупомянутому способу по изобретению для получения композиционного материала, его также можно получать с использованием альтернативного способа со следующими стадиями:

(a) диспергирование пористых частиц по изобретению и пористых частиц, полученных по изобретению, соответственно, в водной фазе, содержащей сшивающий агент, предшественник гидрогеля, который можно сшить сшивающим агентом, или предшественник гидрогеля, который можно сшить термически, с получением дисперсии,

(b) создание композиционного материала из дисперсии, полученной из (a), при этом

(b1) дисперсию, содержащую сшивающий агент, для заключения в преимущественно нерастворимую в воде, проницаемую для ионов оболочку вводят в раствор, содержащий предшественник геля, который можно сшить сшивающим агентом, нерастворимого в воде, проницаемого для ионов материала оболочки, или

(b2) дисперсию, содержащую предшественник гидрогеля, который можно термически сшить теплом или холодом, вводят для образования отдельных частиц геля в жидкую фазу, которая имеет температуру, которая является достаточно высокой или низкой для термического сшивания предшественника геля, или

(b3) дисперсию, содержащую предшественник гидрогеля, который можно сшить сшивающим агентом, вводят в раствор, содержащий сшивающий агент, или сшивающий агент внедряют в дисперсию.

Другое воплощение данного изобретения относится к применению пористых частиц по изобретению и пористых частиц, полученных по изобретению, соответственно, а также композиционного материала по изобретению для очистки органических молекул или отделения металлсодержащих ионов от растворов. Здесь пористые частицы по изобретению и пористые частицы, полученные по изобретению, соответственно, предпочтительно используют в хроматографических способах, которые обеспечивают очистку органических молекул или отделение металлсодержащих ионов от растворов, более предпочтительно очистку органических молекул. Композиционный материал по изобретению предпочтительно используют для отделения металлсодержащих ионов от растворов и его можно, например, легко использовать в смесительном баке в применении «псевдооживленного слоя», соответственно, в области, в которой композиционный материал просто добавляют в металлсодержащий раствор и перемешивают в течение

некоторого периода времени, при этом металлсодержащие ионы из раствора осаждаются в композиционном материале.

В области применения по изобретению может быть дополнительно предпочтительным, что композиционный материал, состоящий лишь из органического материала и пористых частиц, соответственно, сжигают без остатка после его использования для связывания металлов для извлечения металлов, так что металлы можно извлечь таким образом.

Другими словами, данное изобретение также относится к способу очистки органических молекул или отделения металлсодержащих ионов из растворов, при котором раствор приводят в контакт с пористыми частицами по изобретению и пористыми частицами, полученными по изобретению, соответственно, или с композиционным материалом по изобретению.

Согласно изобретению растворы, из которых связывают металлсодержащие ионы, могут быть концентрированными или разбавленными водными или неводными, кислыми, щелочными или нейтральными растворами.

Металлсодержащие ионы, которые извлекают и связывают, соответственно, из этих растворов, по изобретению предпочтительно являются металлами, которые присутствуют в вышеупомянутых растворах в ионной форме (ионы металлов), а также в виде координационных соединений металл - лиганд в ионной форме, соответственно. Металлы предпочтительно являются образующими комплекс металлами, то есть металлами, которые могут образовывать координационную связь металл – лиганд. Переходные металлы и редкоземельные металлы, соответственно, являются наиболее предпочтительными, еще более предпочтительными являются благородные металлы и редкоземельные металлы, соответственно. Наиболее предпочтительными металлами являются медь, никель и хром.

В другом воплощении применения по изобретению растворы, из которых связывают металлсодержащие ионы, являются растворами, которые имеют солесодержание щелочных ионов по меньшей мере 5 г/л.

Кроме того, растворы, из которых связывают металлсодержащие ионы, предпочтительно являются водными растворами, в частности, также кислым водным раствором со значением $pH \leq 5$, более предпочтительно ≤ 4 и еще более предпочтительно ≤ 3 .

Данное изобретение также относится к фильтрующему элементу (картриджу), например, для очистки питьевой воды, который содержит пористые частицы по изобретению из сшитого полимера или композиционный материал по изобретению. Однако, фильтрующий элемент по изобретению предпочтительно содержит композиционный материал по изобретению. Фильтрующий элемент предпочтительно выполнен таким образом, что очищаемая питьевая вода может проходить через элемент и приходить в контакт внутри него с пористыми частицами по изобретению из сшитого полимера или композиционным материалом по изобретению, при этом металлсодержащие ионы удаляются из воды.

Кроме того, фильтрующий элемент может содержать материал для удаления микрзагрязнителей. Для этого предпочтительно используют активированный уголь. Здесь внутри фильтрующего элемента можно расположить различные материалы в отдельных зонах или в виде смеси двух материалов.

Фильтрующий элемент можно сконструировать с любыми возможными размерами. Например, можно сконструировать фильтрующий элемент с размером, который достаточен для суточной потребности в питьевой воде одного домохозяйства. Однако, фильтрующий элемент также может иметь размер, который позволять покрыть потребность в питьевой воде нескольких домохозяйств, то есть потребность, например, более 5 литров в сутки.

Чтобы обеспечить удаление из воды взвешенного вещества помимо металлсодержащих ионов и микропримесей, фильтрующий элемент также может содержать мембрану, которая фильтрует взвешенное вещество.

Ниже данное изобретение иллюстрируют на основе следующих чертежей и примеров, которые, однако, нужно считать только примерными.

Изображения на чертежах:

На Фиг. 1 показано фотографическое изображение пористых частиц из сшитого полимера по изобретению.

На Фиг. 2 показана изотерма со связанным количеством Cu^{2+} в зависимости от концентрации Cu^{2+} в растворе.

Кроме того, на Фиг. 3 – 10 показаны результаты измерений из испытаний по изобретению.

Примеры

Аналитические способы

Определение концентрации аминогрупп в сорбенте с измерением проскока с 4-толуолсульфоновой кислотой (титровальный анализ)

Динамическую анионообменную способность определяют с помощью колонны неподвижной испытываемой фазы. Для этого все способные к обмену анионы в колонне сначала обменивают с трифторацетатом. Затем колонну промывают водным раствором реагента толуол-4-сульфоновой кислоты до тех пор, пока этот раствор не выйдет в такой же концентрации в конце колонны (проскок). Количество толуол-4-сульфоновой кислоты, связанной колонной, вычисляют из концентрации толуол-4-сульфоновой кислоты, расхода и площади проскока в хроматограмме. Количество толуол-4-сульфоновой кислоты, определенное таким образом, показывает концентрацию аминогрупп в сорбенте.

Динамическую способность к замене аниона для толуол-4-сульфоновой кислоты в воде относят к объему фазы и указывают в ммоль на литр (ммМ/л).

Пример 1. Получение пористых частиц из сшитого полимера по изобретению

Сначала носитель из силикагеля наносят с поливиниламином несколько раз следующим образом:

1-е нанесение покрытия

5000 г силикагеля M.S Gel D50-120A (АСВ 1,08 мл/г) вливают в 20-литровый барабан лемехового смесителя Lödige VT 20. Параллельно этому приготавливают раствор поливиниламинового полимера. Для этого отвешивают 4946 г 10,1% водного раствора поливиниламина (раствора PVA). Путем добавления 245 г 32%-ной соляной кислоты значение рН этого раствора полимера настраивают на 9,5. Затем добавляют 243 г воды. Этот раствор PVA медленно добавляют к силикагелю в смесительном барабане (скорость вращения смесительного устройства 120 об/мин) в течение 30 минут. Затем силикагель с покрытием перемешивают в течение еще 30 минут. Полимерный адсорбат с покрытием хранят при комнатной температуре в течение 24 часов. Барабан лемехового смесителя нагревают до 60⁰С. Затем растворитель сушат в сушилке Lödige при 3 кПа (30 мбар) до постоянной массы. Выход составляет 5573 г полимерного адсорбата.

2-е нанесение покрытия

Высушенный полимерный адсорбат (5573 г) покрывают в смесительном барабане лемехового смесителя Lödige VT 20 второй раз. Для приготовления полимерного раствора

для нанесения покрытия отвешивают 3956 г 12,6% раствора PVA и рН раствора настраивают на 9,5 путем добавления 278 г 32%-ной соляной кислоты. Затем добавляют 704 г воды. Покрывающий раствор добавляют к полимерному адсорбату в барабан лемехового смесителя (скорость вращения 120 об/мин) с помощью шлангового насоса в течение 30 минут. Полимерный адсорбат перемешивают в течение 30 минут и затем хранят в течение 24 часов. Барабан лемехового смесителя нагревают до 60⁰С. Влажный полимерный адсорбат сушат в сушилке Lödige при пониженном давлении (3 – 5 кПа (30 – 50 мбар)) до постоянной массы. Выход составляет 6115 г полимерного адсорбата.

3-е нанесение покрытия

Высушенный полимерный адсорбат (6115 г) покрывают в смесительном барабане лемехового смесителя Lödige VT 20 еще раз. Для приготовления полимерного раствора для нанесения покрытия отвешивают 3967 г 12,6% раствора полимера PVA и значение рН раствора настраивают на 9,5 путем добавления 264 г 32%-ной соляной кислоты. Затем добавляют 204 г воды. Покрывающий раствор добавляют к полимерному адсорбату в барабан лемехового смесителя (скорость вращения 120 об/мин) с помощью шлангового насоса в течение 30 минут. Полимерный адсорбат перемешивают в течение 30 минут и затем хранят в течение 24 часов. Барабан лемехового смесителя нагревают до 60⁰С. Влажный полимерный адсорбат сушат в сушилке Lödige при пониженном давлении (3 – 5 кПа (30 – 50 мбар)) до постоянной массы. Выход составляет 6670 г полимерного адсорбата.

Сшивание полимера и растворение носителя

500 г полимерного адсорбата отвешивают в 2-литровый сосуд. Затем добавляют 129 г эпихлоргидрина, растворенного в 200 мл 2-пропанола, и порошок перемешивают при 60⁰С в течение 24 часов. Затем добавляют 1 л 25%-ного раствора гидроксида натрия и суспензию перемешивают в течение 4 часов. Полученную суспензию промывают на фильтре из фритты следующими растворителями: 2 л 1 М раствора гидроксида натрия, 2 л очищенной воды, 2 л 2 М соляной кислоты в воде, 2 л очищенной воды, 4 л 1 М раствора гидроксида натрия, 4 л воды.

Выход: 1 л калибровочной фазы (MetCap Т-фаза, PVA фаза)

Анионообменная способность: 1808 мМ/мл

На Фиг. 1 показано фотографическое изображение пористого сшитого полимера по изобретению в форме частиц диаметром от 10 до 50 мкм.

Пример 2. Получение композиционного материала по изобретению

Получают линзообразные гелевые элементы согласно DE 19827552 C1, которые содержат сшитый пористый полимер согласно примеру 1.

Пример 3. Применение композиционного материала по изобретению для отделения металлов из растворов

Для уменьшения содержания Cu^{2+} в водном растворе 1 мл суспензии, которая содержит 50 мг линзообразных гелевых элементов согласно примеру 2, выдерживают с 2,5 мл водного раствора Cu^{2+} в течение 24 часов. Надосадочную жидкость раствора удаляют и анализируют с помощью пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. В таблице 1 показано количество связанного Cu^{2+} . На Фиг. 2 показана изотерма количества связанного Cu^{2+} в зависимости от концентрации Cu^{2+} в растворе.

Таблица 1

Концентрация Cu^{2+} в растворе [мг/л]	Концентрация связанного Cu^{2+} [мг/л]	Количество связанного Cu^{2+} [%]
16,15	2,4	99,1
34,66	4,1	77,5
70,34	5,0	47,3
135,72	7,0	34,2
262,40	7,1	17,9
531,78		15,9
527,77	11,0	13,8
2099,82	11,4	3,6
4230,69		
8434,54	16,7	1,3

Примеры A1 – A11 на применение

Пример A1. Применение для питьевой воды/сочетание различных типов фаз в фильтрующем элементе

(Источник HV 16012)

Для очистки питьевой воды объединяют несколько типов MetCap Т-фаз (по меньшей мере 2, фаза на основе PVA и NTA), чтобы эффективно и надежно покрыть настолько широкий диапазон спектра тяжелых металлов, насколько это возможно.

Экспериментальная схема

98 мг $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$ и 101 мг $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{H}_2\text{O}$ добавляют в 50 л питьевой воды и интенсивно перемешивают для достижения концентрации 5 частей на млн. каждого из тяжелых металлов. С расходом 45 мл/мин (2,7 л/ч, 10 объемов слоя/час) раствор затем прокачивают через фильтрующий элемент (4,4 x 18 см, слегка конический, объем \approx 274 мл), который содержит MetCap T-фазу на амино-основе и MetCap T-NTA фазу. Элюат собирают по фракциям. Фракции анализируют на содержание тяжелых металлов с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) или с помощью испытания Nach-Lange в кювете.

Испытания Nach-Lange:

Медь, LCK 529, 0,01 – 1,0 Cu

Никель, LCK 537, 0,05 – 1,0 мг/л Ni

Медь дополнительно анализируют с помощью ААС.

Результаты анализов показаны на Фиг. 3 и 4.

Содержание меди, а также никеля, с начальной концентрацией 0,5 частей на млн. каждый в водопроводной воде значительно снижаются по всему полному периоду наблюдения, частично ниже порога обнаружения аналитическими способами.

Пример А2. Применение для питьевой воды/сочетание различных типов фаз в фильтрующем элементе

Определение емкости фильтрующего элемента для питьевой воды с концентрированным раствором меди показывает очень высокую способность к загрузке на мл, а также работу с различными расходами. Не наблюдается уменьшение емкости с увеличением расхода.

Экспериментальная схема

Раствор 800 частей на млн. меди (в виде $\text{CuSO}_4 \times 5 \text{H}_2\text{O}$) прокачивают через фильтрующий элемент (4,4 x 18 см, слегка конический, объем \approx 274 мл), который содержит MetCap T-фазу на амино-основе и MetCap T-NTA фазу при различных расходах (10 – 100 объемов слоя в час, ОС/ч). Элюат собирают по фракциям. Фракции анализируют на содержание меди с помощью ААС.

На Фиг. 5 показана кривая концентрации меди в элюате при различных расходах от 10 до 100 объемов слоя в час (ОС/ч), соответственно.

Две кривые пересекаются приблизительно на уровне точки возврата. Это означает, что емкость загрузки не зависит от расхода. 1% просок при расходе 100 ОС/ч иногда обгоняет 1% просок при расходе 10 ОС/ч. Для этого могут быть критическими кинетические причины. Тем не менее, абсолютная емкость системы остается неизменной.

Пример А3. Универсальность

Источник HV 15091

MetCap Т-фаза, как амино-фаза, так и дериватизированные специальные фазы, отличаются огромной шириной применения. Все тяжелые металлы могут образовывать химические комплексы. MetCap Т-фазы поставляют лиганды для этих химических комплексов, и поэтому их можно использовать для всех тяжелых металлов. Так как щелочные металлы и щелочноземельные металлы, как правило, образуют только очень слабые химические комплексы, они обычно не связываются. Это представляет собой существенное отличие по сравнению с ионообменными веществами, которые связывают все типами заряженных частиц и, соответственно, являются менее селективными.

Следующие данные показывают неограниченную широту применения для этого типа элементов Периодической системы на основе 12 представителей тяжелых металлов.

Экспериментальная схема

Отвешивают 100 мг соответствующих фаз, смешивают с 5 мл водного раствора соответствующей соли металла - 10 частей на млн., 100 частей на млн. и 1000 частей на млн. и перемешивают при 20⁰С в течение 24 часов. Затем концентрацию тяжелого металла в надосадочной жидкости определяют с помощью ААС.

Таблица 2

HV 15091	Концентрация [частей на млн.]	Pd	Au	Ag	Cu	Pb	Zn	Pt
MetCap Т [BV 15047]	10	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0
	100	1,6	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	1000	17,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0

Остаточная концентрация металлов в надосадочной жидкости более не обнаруживается с помощью ААС в большинстве случаев. Малые остаточные концентрации обнаруживают только для палладия и цинка. MetCap Т-фаза показывает

полное связывание, в частности, для ценных благородных металлов: золота, серебра, меди, свинца и платины, даже с предложенной концентрацией 1000 частей на млн.

Источник HV 16009

Экспериментальная схема

100 мг соответствующих фаз отвешивают и смешивают с 5 мл водным раствором 10 частей на млн. и 100 частей на млн. соответствующей соли и перемешивают при 20⁰С в течение 24 часов. Затем определяют концентрацию тяжелого металла в надосадочной жидкости с помощью ААС.

Таблица 3

HV 16009	Фаза	Начальная концентрация	Cd	Cr	Pb	Hg	As
EP 16001	TP 214	10 ч/млн.	0,0	9,8	2,9	-	8,3
		100 ч/млн.	4,7	102,0	12,4	0	91,8
BV 15069	MetCap T	10 ч/млн.	0,3	6,0	2,1	-	-1,7
		100 ч/млн.	1,1	29,9	0,8	0	8,8

TP 214: Lewatit® MonoPlus TP 214 - монодисперсная, макропористая хелатообразующая смола с группами тиомочевины (произведено Lanxess)

BV 15069: MetCap T

В таблице показано сравнение уменьшения содержания токсичных тяжелых металлов в MetCap T-фазе и в промышленной сравнительной фазе конкурентов (выдерживание при комнатной температуре).

Во всех случаях (за исключением ртути, где обе фазы действуют очень хорошо) обнаружимое остающееся количество токсичного тяжелого металла меньше в случае MetCap T-фазы по сравнению с промышленным сравнительным гелем.

Пример А4. Динамическое связывание никеля при высоких концентрациях

Источник AL 16001

Экспериментальная схема

Водный раствор 500 частей на млн. никеля (рН 4) прокачивают через колонну, заполненную соответствующей фазой (33,5 x 4 мм), с расходом 1 мл/мин. Элюат анализируют в проточной кювете.

Результаты измерений показаны в таблице 4 ниже.

Таблица 4

	Сравнительные фазы на основе полистирола (ПС)		MetCap Т-фазы		
	NH2	NTA	NH2	EtSH	NTA
AL 16001	PV 150002	PV 160116	PV160097	PV 160129	PV 160130
Никель	BV 14171	ND 160036	BV 16016	ND 160035	ND 160037
500 ч/млн. рН 4	типа полистирол амино	типа полистирол нитрилотриуксусная кислота	MetCap Т амино типа	MetCap Т типа этантол	MetCap Т типа нитрилотриуксусная кислота
DBC мг/мл	11,34	10,19	26,86	27,15	32,16

MetCap Т-фазы показывают емкость для никеля, которая в два или три раза выше, чем емкость для никеля сравнимых фаз на основе полистирола (ПС).

Пример А5. Динамическое связывание меди при высоких концентрациях

Источник HV 15090

Особенность: Способ приготовления основной фазы, а также дериватизации оказывают большое влияние на связывающие свойства MetCap Т-фаз.

Экспериментальная схема

Водный раствор 800 частей на млн. меди (рН 5) прокачивают через колонну, заполненную соответствующей фазой (33,5 x 4 мм), с расходом 1 мл/мин. Элюат анализируют в проточной кювете при 790 нм.

Таблица 5

Cu	PV 150679	PV 150710	PV 150711	PV 150737
800 ч/млн.	BV 15062	BV 15065	BV 15067	ND 150196
рН 5 1 мл/мин	MetCap Т амино типа	MetCap Т амино типа	MetCap Т амино- типа	MetCap Т типа метилтиомочевина
DBC мг/мл	57,14	63,54	49,31	21,66

Cu	PV 150738	PV 150739	PV 150759	PV 150760
800 ч/млн.	ND 150197	ND 150198	ND 150202	ND 150203
рН 5 1 мл/мин	MetCap Т типа нитрилотриуксусная кислота	MetCap Т типа изоникотиновая кислота	MetCap Т типа этантол	MetCap Т типа метилтиомочевина
DBC мг/мл	25,78	26,36	30,55	30,54

Cu	PV 150761	PV 150762	PV 160007
800 ч/млн.	ND 150204	ND 150205	BV 15083
pH 5 1 мл/мин	MetCap T типа нитрилотриуксусная кислота	MetCap T типа изоникотиновая кислота	MetCap T амино- типа
DBC мг/мл	45,95	48,23	53,24

Источник HV 15106

Особенность: Введение некоторых лигандов/связывающих групп значительно увеличивает связывающую способность для никеля из водного раствора.

Дериватизация группами EtSH, NTA и MeSHAg, соответственно, приводит к увеличению способности к загрузке на 64%, 81% и 55%.

Таблица 6

HV 15106	PV 150723	PV 150759	PV 150761	PV 150760
	BV 15068	ND 150202	ND 150204	ND 150203
500 ч/млн. 1 мл/мин	MetCap T амино-типа	MetCap T этантиол-типа	MetCap T типа нитрилотриуксусная кислота	MetCap T типа метилтиомочевина
DBC мг/мл	9,76	16,15	17,63	15,09

По этой причине данную технологию считают технологической платформой, которая обеспечивает приспособление свойств фаз к определенным задачам. Например, если необходимо связать никель из водного раствора, дериватизированные фазы являются предпочтительными по сравнению с фазами только на основе аминогрупп.

Пример А6. Связывание палладия при статических условиях из водно-органического раствора

Источник HV 15097 – кинетика по сравнению с EP 14043

Lewatit TP 207 (изготовитель Lanxess, носитель полистирол, лиганд иминодиуксусная кислота)

Особенность

В силу их преимущественных характеристик расхода и оптимизированных путей диффузии, адсорбцию металлов завершают намного быстрее с MetCap T-фазами, чем с обычными материалами.

Экспериментальная схема

Раствор 320 частей на млн. палладия в воде/ацетонитриле/изопропанолe выдерживают 9 раз со 100 мг каждой фазы. Надосадочную жидкость удаляют спустя 10 мин, 30 мин, 1 час, 2 часа, 3 часа, 4 часа, 5 часов, 6 часов и 24 часа и определяют концентрацию палладия с помощью ААС.

Результат анализа показан на Фиг. 6.

BV 15065 VPVA120/50-20-ECH

EP 14043 Lewatit TP 207 (иминодиуксусная кислота)

Спустя приблизительно 10 минут концентрация палладия уменьшалась до приблизительно 50% от начального значения в случае серии выдерживаний с MetCap T. Спустя приблизительно 100 минут концентрация уменьшалась ниже порога обнаружения ААС в этой серии (предел обнаружения ААС 0,025 частей на млн.). В случае фазы конкурентов концентрация уменьшается намного более медленно (период полувыведения приблизительно 3 часа) и достигает, даже спустя 24 часа, только намного более высокого значения, что указывает на неполное связывание за конечный период времени.

Данный результат показывает, что использование смол instrAction MetCap не ограничено только водными системами.

Пример А7. Динамическое связывание металлов, таких как платина, свинец, родий
Источник HV 15088, платиновый просок

Особенность

Очень сильное связывание платины (при pH 1,1) является в основном обратимым. Таким образом фазу можно повторно использовать снова и снова. Извлечение платины возможно без сжигания. Из-за очень сильного связывания также можно эффективно обрабатывать растворы с очень низкой концентрацией и с высоким выходом (100%).

Экспериментальная схема

Колонку Пика (Реек) формата 30 x 4,6 мм (0,5 мл) заполняют MetCap T (партия BV 15047) и промывают раствором приблизительно 60 частей на млн. платиновой воды (pH 1,1) с расходом 1 мл/мин. Элюат собирают и анализируют на содержание платины с помощью ААС. Результат показан на Фиг. 7.

По всему объему проскока, составляющему приблизительно 350 мл, не обнаружено никакой платины в растворе (предел обнаружения ААС 5 частей на млн.). Следовательно, приблизительно 35 мг платины было абсорбировано колонной. Это равно > 75 мг

палладия/мл фазы. Абсорбционная способность фазы в этом эксперименте не достигалась. 77% связанной платины извлекали с помощью элюирования 50 мл 1М HNO₃.

Проскок свинца

Источник HV 15088

Экспериментальная схема

Колонну Пика формата 30 x 4,6 мм (0,5 мл) заполняют MetCap T (партия BV 15047) и промывают раствором приблизительно 80 частей на млн. свинца в воде (pH 5) с расходом 1 мл/мин. Элюат собирают и анализируют на содержание свинца с помощью ААС. Результат показан на Фиг. 8.

В первых приблизительно 110 мл не обнаруживают никакого свинца (предел обнаружения ААС 0,5 частей на млн.). Затем начинается медленно нарастающий проскок. Начальная концентрация приблизительно 80 частей на млн. достигается только после приблизительно 400 мл (800 объемов слоя).

Связанный свинец невозможно элюировать из фазы с помощью 1М HNO₃.

Это показывает, что данную технологию можно использовать не только для элементов боковых групп и благородных металлов, но также для всех элементов, которые способны образовывать комплекс.

Проскок родия, источник HV 15088

Колонну Пика формата 30 x 4,6 мм (0,5 мл) заполняют MetCap T (партия BV 15047) и промывают раствором приблизительно 60 частей на млн. родия в воде (pH 5) с расходом 1 мл/мин. Элюат собирают и анализируют на содержание родия с помощью ААС. Результат показан на Фиг. 9.

В первых приблизительно 110 мл (220 объемах слоя) не обнаруживают никакого родия (предел обнаружения ААС 0,5 частей на млн.). Затем начинается медленно нарастающий проскок. После приблизительно 150 мл (300 объемов слоя) достигается начальная концентрация приблизительно 60 частей на млн.

Никакой родий невозможно элюировать из фазы с помощью 1М HNO₃.

Пример А8. Серебро из водного раствора в каскаде емкостей с перемешиванием

Источник HV 15078

К 100 мг отдельной фазы добавляют 5 мл водного раствора нитрата серебра (концентрация 74,2 частей на млн.) и перемешивают при 20⁰С в течение 24 часов. Затем

удаляют надосадочную жидкость и определяют концентрацию серебра с помощью ААС. Остаток надосадочной жидкости снова выдерживают со 100 мг свежей фазы. Этот способ в общей сложности выполняют четыре раза (каскады от 1-ого до 4-ого). Результаты измерений ААС суммируют в таблице ниже.

Таблица 7

HV 15078	ND 150125	PRC 15026	PRC 14035	ND 150091	BV 15047
Материал-носитель	PSS	PSS	PSS	PSS	MetCap T амино-типа
Размер частиц, мкм	500	500	35	35	50
Количество PVA, %	25	25	37,5	15	--
Концентрация Ag	ч/млн.	ч/млн.	ч/млн.	ч/млн.	ч/млн.
Начало	74,2	74,2	74,2	74,2	74,2
1-ый каскад	47,2	61,0	45,8	61,9	22,4
2-ой каскад	32,8	31,4	21,3	39,2	2,4
3-ий каскад	22,3	25,1	9,9	24,1	0,0
4-ый каскад	18,9	14,6	6,9	16,1	0,0
После 96 ч без обмена	30,7	37,6	43,2	69,4	24,3

В таблице 7 показано, что MetCap T-фаза (последняя колонка) является единственной из анализируемых фаз, которая может полностью уменьшить содержание серебра ниже предела обнаружения ААС за три каскада. После только второго каскада связано > 97% серебра. Это показывает превосходство MetCap T-материалов по сравнению с фазами на основе полистирола: даже 35 мкм частицы (колонки 3 и 4) показывали более медленную кинетику и меньшую абсолютную способность, чем 50 мкм MetCap T-фаза.

Пример А9. Медь в присутствии фосфата

Источник HV 15094

К 100 мг отдельных фаз добавляют 5 мл каждого из водного 10% раствора фосфорной кислоты, предварительно доведенного до рН 3 раствором гидроксида натрия, и 10 и 100 частей на млн. каждого из железа и алюминия, соответственно, и перемешивают при 20⁰С в течение 24 часов. Затем определяют концентрацию металла в надосадочной жидкости с помощью ААС.

Таблица 8

HV 15094	Начальная концентрация	Fe	Al
MetCap T amino типа	[ч/млн.]	[ч/млн.]	[ч/млн.]
10% H ₃ PO ₄ , pH 3	10	0	2,1
10% H ₃ PO ₄ , pH 3	100	0	11,3

Уменьшение содержания железа в содержащем фосфат водном растворе является, независимо от концентрации, полным, ниже предела обнаружения (0,5 частей на млн.), за одну стадию. Для алюминия за одну стадию обнаруживают уменьшение содержания ~ 80 – 90%.

Пример A10. Марганец, никель, алюминий в водном концентрированном солевом растворе (0 – 2 М NaCl)

Особенность

Удаление критических тяжелых металлов из концентрированных солевых растворов является очень успешным с помощью MetCap фазы. Это открывает широкие области применения, такие как опреснение морской воды и хлор-щелочной электролиз, соответственно. В обоих случаях основной выгодой является удаление тяжелых металлов, которые повреждают чувствительные мембраны, используемые в обоих способах.

Источник HV 15095

Экспериментальная схема

Три раствора, с содержанием марганца (10 частей на млн.), алюминия (100 частей на млн.) и никеля (10 частей на млн.) приготавливают в 0 М, 1 М и 2 М растворе NaCl (в общем 9 растворов). По 5 мл каждого из этих растворов перемешивают со 100 мл MetCap T при 20⁰С в течение 24 часов. Затем надосадочную жидкость удаляют и определяют концентрацию металла в надосадочной жидкости с помощью ААС.

Таблица 9

NaCl	Марганец	Алюминий	Никель
Начальная концентрация	ч/млн.	ч/млн.	ч/млн.
10	10	100	10
0 М	--	2	0
1 М	0	5	0
2 М	0	14	0

В таблице показано, что марганец и никель удаляют полностью из растворов, независимо от их концентрации соли, ниже порога обнаружения ААС (порог обнаружения для марганца 0,1 частей на млн., для никеля 0,1 частей на млн.). Концентрация алюминия сильно уменьшается, на 86 – 98%.

Таким образом, MetCap Т-фаза связывает тяжелые металлы независимо от содержания соли. Легкие металлы, такие как алюминий, связываются или частично связываются при этих условиях на 86 – 98%, соответственно.

Пример А11. Способность к регенерации

Особенность

MetCap Т-фазы можно повторно использовать в большом числе применений без уменьшения емкости и селективности или изменения других свойств (таких как обратное давление).

Источник HV 16025

Экспериментальная схема

Водный раствор 500 частей на млн. никеля (рН 4) прокачивают через колонку, заполненную соответствующей фазой (33,5 x 4 мм) с расходом 1 мл/мин. Элюат анализируют при 720 нм в проточной кювете. Регенерация: 80 мл 0,5 М HCl, затем 80 мл NaOH.

На Фиг. 10 три проскока, полученные описанным выше образом, наложены поверх друг друга.

Характерные точки на хроматограмме (0%, 50%, 100% проскока) показывают неизменную емкость и одинаковое поведение регенерированной фазы. Абсолютное количество абсорбции обусловлено изменениями на датчике.

1-м аспектом данного изобретения является способ получения пористых частиц из сшитого полимера, который включает следующие стадии:

- (а) нанесение органического полимера на пористый неорганический материал-носитель в форме частиц,
- (b) сшивание полимера в порах неорганического материала-носителя, и
- (c) растворение неорганического материала-носителя с получением пористых частиц из сшитого органического полимера.

2-м аспектом данного изобретения является способ по аспекту 1, в котором на стадии (а) доля полимера составляет по меньшей мере 5 масс.% по отношению к массе пористого неорганического материала-носителя без полимера.

3-м аспектом данного изобретения является способ по аспекту 1 или 2, в котором на стадии (b) полимер сшивают до степени сшивания, составляющей по меньшей мере 10% по отношению к общему числу сшиваемых групп полимера.

4-м аспектом данного изобретения является способ по одному из аспектов 1 – 3, в котором пористый неорганический материал-носитель является материалом, который можно растворить при водно-щелочных условиях при $pH > 10$.

5-м аспектом данного изобретения является способ по одному из аспектов 1 – 4, в котором пористый неорганический материал является материалом на основе силикагеля.

6-м аспектом данного изобретения является способ по одному из аспектов 1 – 5, в котором полимер на стадии (а) является полимером, содержащим гидроксильные или аминогруппы.

7-м аспектом данного изобретения является способ по одному из аспектов 1 – 6, в котором сшитый полимер дериватизирован в его боковых группах согласно стадии (с).

8-й аспект данного изобретения состоит из пористых частиц из сшитого полимера, который можно получить согласно способу по одному из аспектов 1 – 7.

9-й аспект данного изобретения состоит из пористых частиц по аспекту 8, где частицы обладают максимальной набухаемостью в воде 300%, исходя из 100% для сухих частиц.

10-й аспект данного изобретения состоит из пористых частиц из сшитого полимера, содержащего гидроксильные или аминогруппы, где частицы обладают максимальной набухаемостью в воде 300%, исходя из 100% для сухих частиц.

11-й аспект данного изобретения состоит из пористых частиц по одному из аспектов 8 – 10, где сухая объемная плотность находится в интервале от 0,25 г/мл до 0,8 г/мл.

12-й аспект данного изобретения состоит из пористых частиц по одному из аспектов 8 – 11, где средний размер пор частиц находится в интервале от 1 до 100 нм, определенный с помощью обратной эксклюзионной хроматографии.

13-й аспект данного изобретения состоит из пористых частиц по одному из аспектов 8 – 12, где средний размер частиц находится в интервале от 5 мкм до 1000 мкм.

14-й аспект данного изобретения представляет собой композиционный материал, который содержит пористые частицы по одному из аспектов 8 – 13, диспергированные в непрерывной водной фазе, при этом непрерывная водная фаза внедрена в гидрогель, и/или является частью гидрогеля, и/или окружена нерастворимой в воде, проницаемой для ионов оболочкой.

15-й аспект данного изобретения представляет собой композиционный материал по аспекту 14, который имеет форму частиц.

16-й аспект данного изобретения представляет собой композиционный материал по аспекту 15, где частицы имеют сферическую, линзообразную или палочковидную форму.

17-й аспект данного изобретения представляет собой композиционный материал по аспекту 16, где частицы имеют линзообразную форму и имеют средний диаметр в интервале от 1 мм до 10 мм в поперечном направлении и среднюю высоту в интервале от 100 мкм до 1000 мкм.

18-й аспект данного изобретения представляет собой композиционный материал по одному из аспектов 14 - 17, где гидрогель является гидрогелем на основе полимера, который содержит гидроксильные группы.

19-й аспект данного изобретения представляет собой композиционный материал по одному из аспектов 14 - 18, где гидрогель изготовлен из полимера на основе поливинилового спирта.

20-й аспект данного изобретения представляет собой способ получения композиционного материала по одному из аспектов 14 - 19, который включает следующие стадии:

(а) получение водного раствора, который содержит полимер, способный образовывать гидрогель, и сопутствующее вещество,

(b) добавление пористых частиц по одному из аспектов 8 - 13 к водному раствору,

(с) извлечение воды из водного раствора стадии (b) до содержания воды максимум 50 масс.% по отношению к общему количеству водного раствора после извлечения воды, при этом осуществляют фазовое разделение на водную фазу, содержащую сопутствующее вещество, и фазу, содержащую полимер, способный образовывать гидрогель, в форме гидрогеля, и гидрогель содержит пористые частицы, и

(d) разделение двух фаз с получением композиционного материала.

21-й аспект данного изобретения представляет собой способ получения композиционного материала по одному из аспектов 14 – 19, который включает следующие стадии:

(а) диспергирование пористых частиц по одному из аспектов 8 - 13 в водной фазе, содержащей сшивающий агент, предшественник гидрогеля, который можно сшить сшивающим агентом, или предшественник гидрогеля, который можно сшить термически, с получением дисперсии,

(b) создание композиционного материала из дисперсии, полученной из (а), при этом

(b1) дисперсию, содержащую сшивающий агент, для заключения в преимущественно нерастворимую в воде, проницаемую для ионов оболочку, вводят в раствор, содержащий предшественник геля, который можно сшить сшивающим агентом, нерастворимого в воде, проницаемого для ионов материала оболочки, или

(b2) дисперсию, содержащую предшественник гидрогеля, который можно термически сшить теплом или холодом, вводят для образования отдельных элементов геля в жидкую фазу, которая имеет температуру, которая является достаточно высокой или низкой для термического сшивания предшественника геля, или

(b3) дисперсию, содержащую предшественник гидрогеля, который можно сшить сшивающим агентом, вводят в раствор, содержащий сшивающий агент, или сшивающий агент внедряют в дисперсию.

22-й аспект данного изобретения представляет собой применение пористых частиц по одному из аспектов 8 – 13 или композиционного материала по одному из аспектов 14 – 19 для очистки органических молекул или отделения металлов из растворов.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения пористых частиц из сшитого полимера, который включает следующие стадии:

(а) нанесение органического полимера на пористый неорганический материал-носитель в форме частиц,

(б) сшивание органического полимера в порах неорганического материала-носителя, и

(с) растворение неорганического материала-носителя с получением пористых частиц из сшитого органического полимера.

2. Способ по п. 1, в котором пористый неорганический материал-носитель является материалом, который можно растворить в водно-щелочных условиях при $\text{pH} > 10$.

3. Способ по п. 1 или 2, в котором органический полимер стадии (а) является полимером, содержащим гидроксильные или аминогруппы.

4. Способ по одному из пп. 1 – 3, в котором сшитый органический полимер стадии (с) дериватизирован на его боковых группах.

5. Пористые частицы из сшитого полимера, которые можно получить согласно способу по одному из пп. 1 – 4.

6. Пористые частицы по п. 5, где частицы обладают максимальной набухаемостью в воде 300%, исходя из 100% для сухих частиц.

7. Пористые частицы из сшитого полимера, содержащего гидроксильные или аминогруппы, где частицы обладают максимальной набухаемостью в воде 300%, исходя из 100% для сухих частиц.

8. Пористые частицы по одному из пп. 5 - 7, где сухая объемная плотность находится в интервале от 0,25 г/мл до 0,8 г/мл.

9. Композиционный материал, который содержит пористые частицы по одному из пп. 5 - 8, диспергированные в непрерывной водной фазе, при этом непрерывная водная фаза внедрена в гидрогель и/или является частью гидрогеля и/или окружена нерастворимой в воде, проницаемой для ионов оболочкой.

10. Композиционный материал по п. 9, который имеет форму частиц.

11. Композиционный материал по п. 10, где частицы имеют сферическую, линзообразную или палочковидную форму.

12. Способ получения композиционного материала по одному из пп. 9 - 11, который включает следующие стадии:

(e) приготовление водного раствора, который содержит полимер, способный образовывать гидрогель, и сопутствующее вещество,

(f) добавление к водному раствору пористых частиц по одному из пп. 5 - 8,

(g) извлечение воды из водного раствора стадии (b) до содержания воды максимум 50 масс.% по отношению к общему количеству водного раствора после извлечения воды, при этом осуществляют фазовое разделение на водную фазу, содержащую сопутствующее вещество, и фазу, содержащую полимер, способный образовывать гидрогель, в форме гидрогеля, причем гидрогель содержит пористые частицы, и

(h) разделение двух фаз с получением композиционного материала.

13. Способ получения композиционного материала по одному из пп. 9 - 11, который включает следующие стадии:

(c) диспергирование пористых частиц по одному из пп. 5 - 8 в водной фазе, содержащей сшивающий агент, предшественник гидрогеля, который можно сшить сшивающим агентом, или предшественник гидрогеля, который можно сшить термически, с получением дисперсии,

(d) образование композиционного материала из дисперсии, полученной из (a), при этом

(b1) дисперсию, которая содержит сшивающий агент, для заключения в преимущественно нерастворимую в воде, проницаемую для ионов оболочку, вводят в

раствор, содержащий предшественник геля, который можно сшить сшивающим агентом, нерастворимого в воде, проницаемого для ионов материала оболочки, или

(b2) дисперсию, которая содержит предшественник гидрогеля, который можно термически сшить теплом или холодом, вводят для образования отдельных элементов геля в жидкую фазу, которая имеет температуру, которая является достаточно высокой или низкой для термического сшивания предшественника геля, или

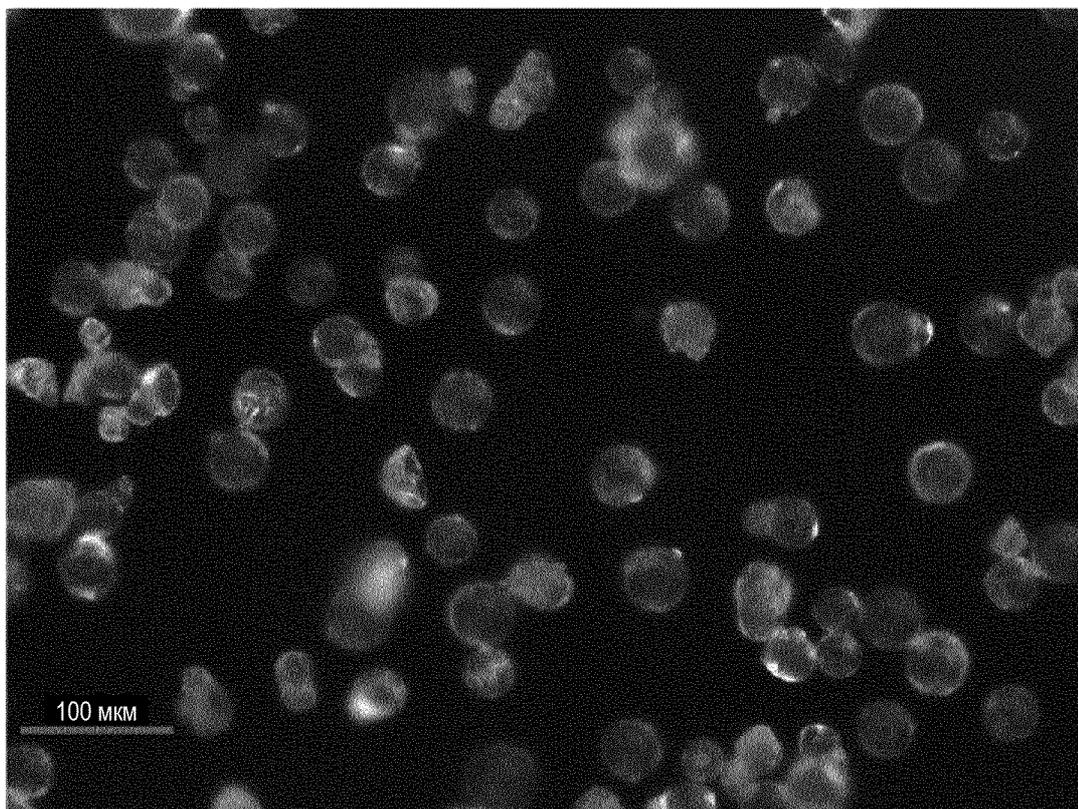
(b3) дисперсию, которая содержит предшественник гидрогеля, который можно сшить сшивающим агентом, вводят в раствор, который содержит сшивающий агент, или сшивающий агент внедряют в дисперсию.

14. Применение пористых частиц по одному из пп. 5 - 8 или композиционного материала по одному из пп. 9 - 11 для очистки органических молекул или для отделения металлов из растворов.

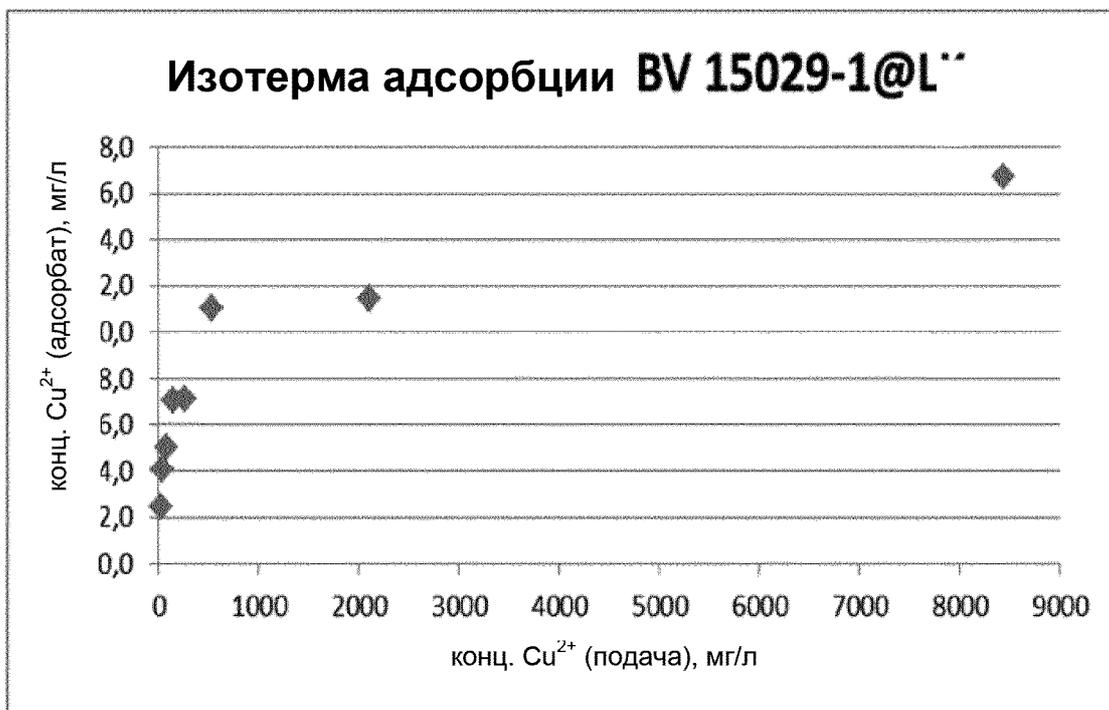
15. Фильтрующий элемент, который содержит пористые частицы по одному из пп. 5 – 8 или композиционный материал по одному из пп. 9 – 11.

Пористый полимерный материал для связывания металлсодержащих ионов или для очистки органических молекул

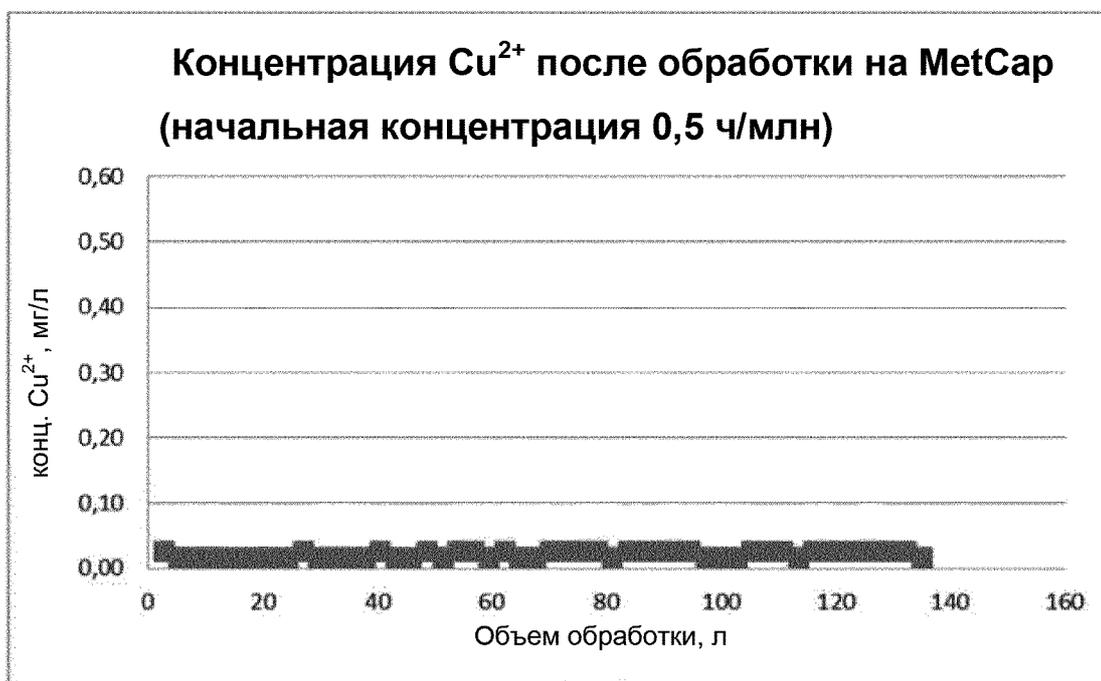
1/6



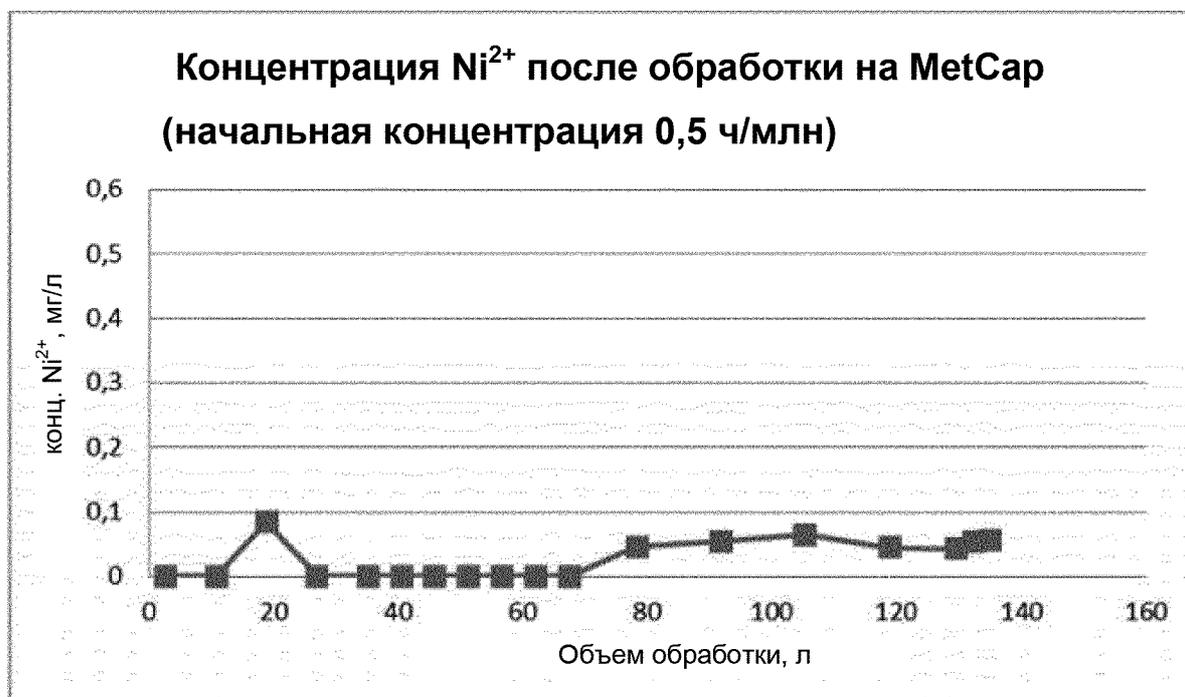
Фиг. 1



Фиг. 2



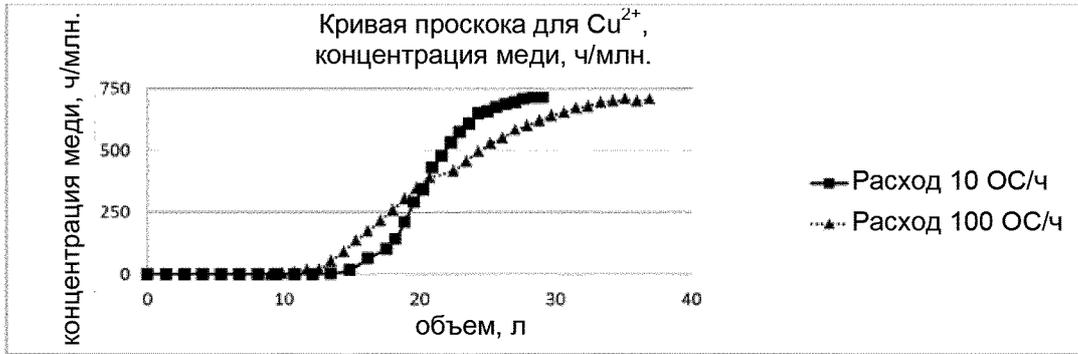
Фиг. 3



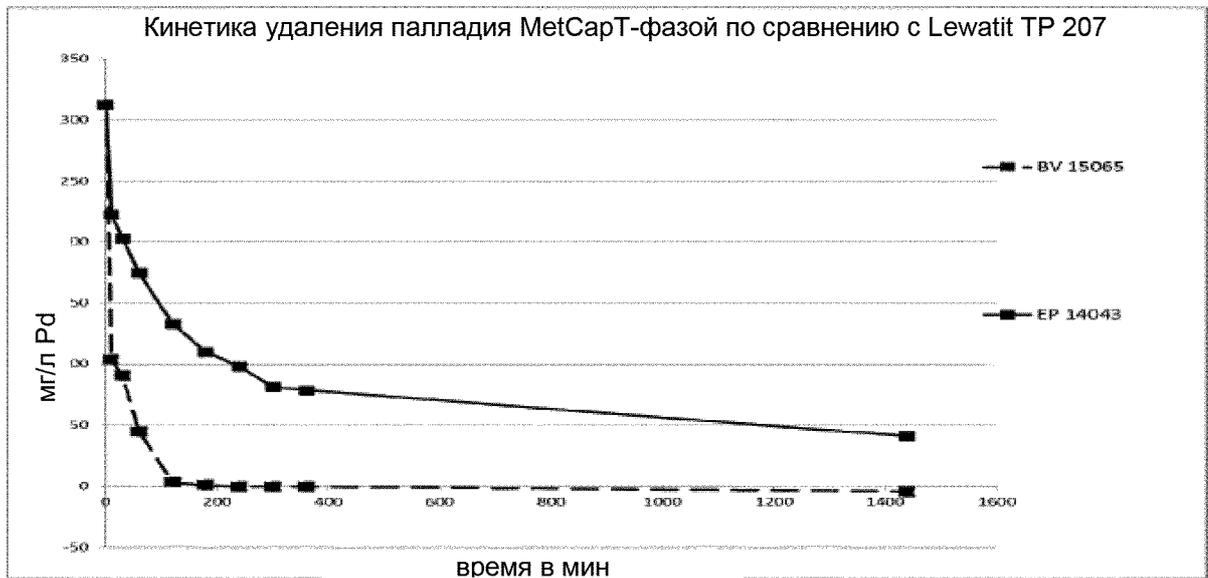
Фиг. 4

Пористый полимерный материал для связывания металлсодержащих ионов или для очистки органических молекул

4/6



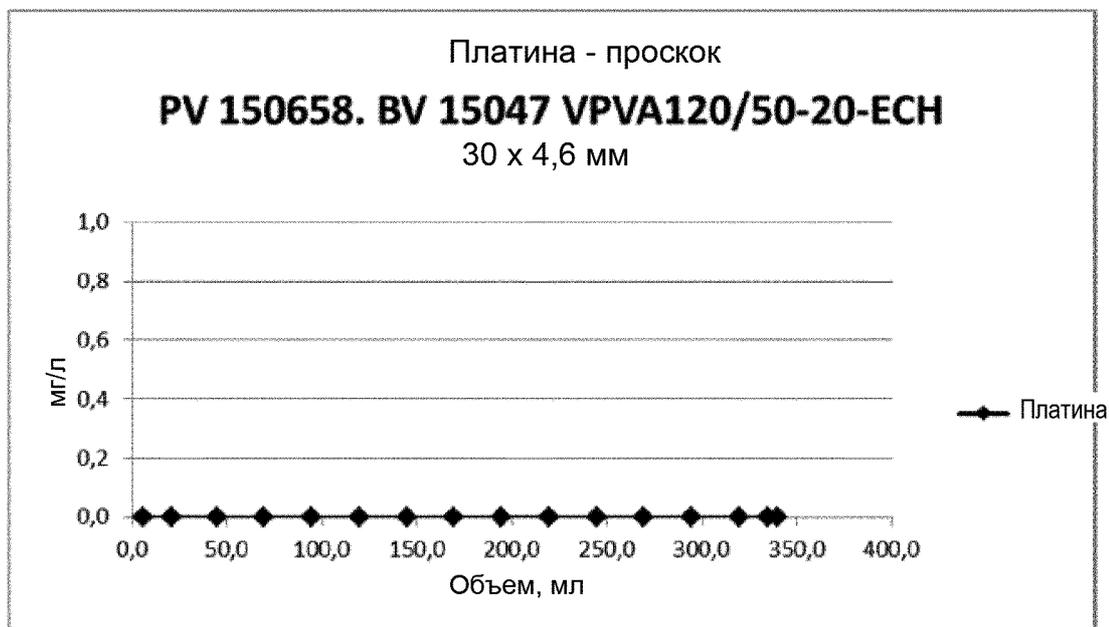
Фиг. 5



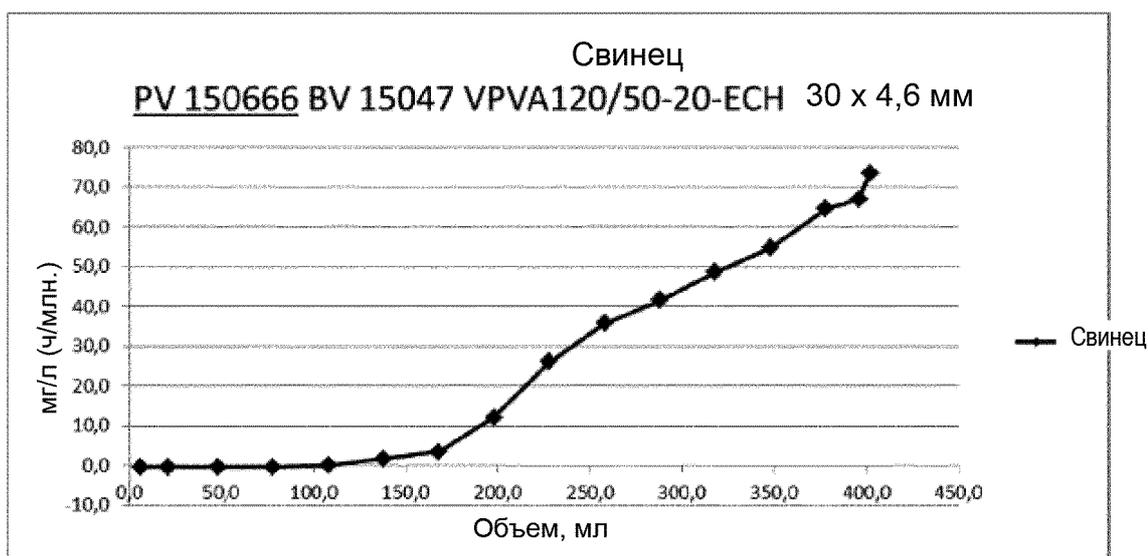
Фиг. 6

Пористый полимерный материал для связывания металлсодержащих ионов или для очистки органических молекул

5/6



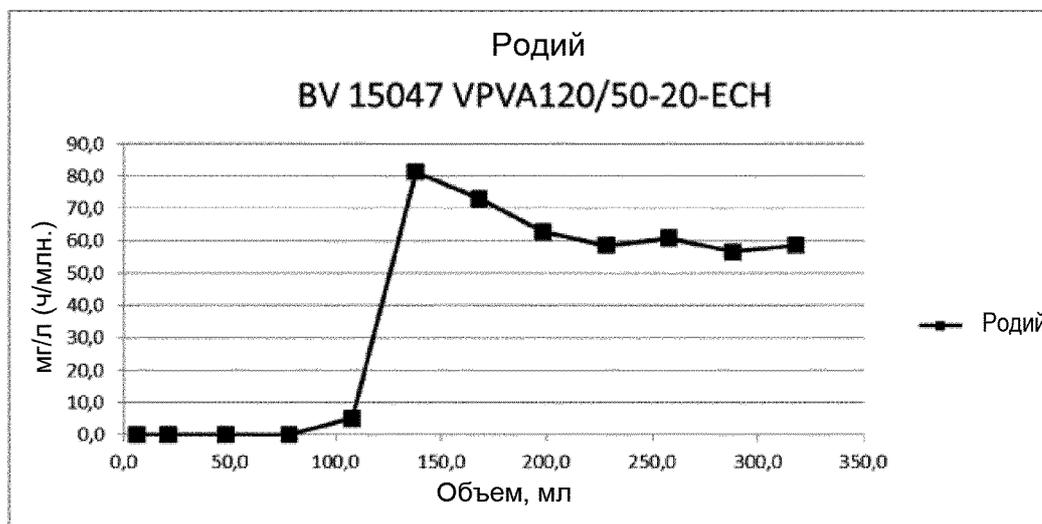
Фиг. 7



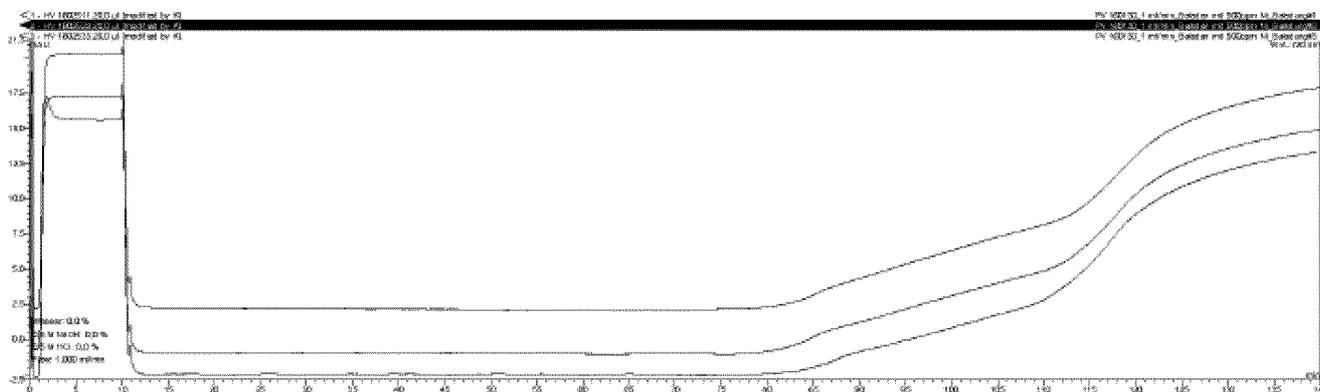
Фиг. 8

Пористый полимерный материал для связывания металлсодержащих ионов или для очистки органических молекул

6/6



Фиг. 9



Фиг. 10