(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115943125 B
(45)授权公告日 2025.06.06

(21)申请号 202180049209.5
(22)申请日 2021.07.14
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115943125 A
(43)申请公布日 2023.04.07
(30)优先权数据
63/051,637 2020.07.14 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.01.10
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2021/041599 2021.07.14
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/015832 EN 2022.01.20
(73)专利权人 卡尔冈碳素公司
地址 美国宾夕法尼亚州
(72)发明人 丽贝卡·L·迪斯泰法诺
(74)专利代理机构 北京市立方律师事务所 11330
专利代理师 杨剑
(51)Int.Cl.
B01J 20/20(2006.01)
C02F 103/02(2006.01)
C02F 1/28(2006.01)
(56)对比文件
US 2016102019 A1,2016.04.14
US 4144193 A,1979.03.13
James D. McNamara et al..Comparison of Activated Carbons for Removal of Perfluorinated Compounds From Drinking Water.《Journal - American Water Works Association》.2018,第110卷(第1期),摘要.
审查员 谢仁峰

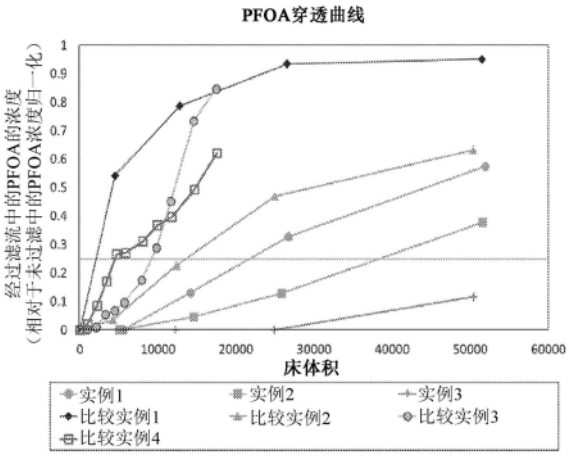
权利要求书2页 说明书16页 附图3页

(54)发明名称

用于从流体中去除PFAS的具有高体积碘值和高体积糖蜜值的吸附剂和其制备和使用方法

(57)摘要

本公开提供了改进对全氟和多氟烷基物质(PFAS)的吸附的吸附剂和吸附剂。所述吸附剂和吸附剂具有有效吸附PFAS的微观结构,如高体积碘数和高体积糖蜜数的组合所示。进一步提供了制造方法和使用方法。



CN 115943125 B

1. 一种用于从流体中去除一种或多种全氟和多氟烷基物质(perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substance,PFAS)的吸附剂,包含:

活化碳、再活化碳或其组合,其中所述活化碳、再活化碳或其组合是再团聚的,

所述吸附剂的体积碘数为450 mg/cm^{3}至600 mg/cm^3,体积糖蜜数为150 cm^{-3}至400 cm^{-3},并且表观密度为小于0.45 cm^{-3}。

2. 根据权利要求1所述的吸附剂,其中所述体积碘数为500 mg/cm^{3}至550 mg/cm^3,并且所述体积糖蜜数为150 cm^{-3}至350 cm^{-3}。

3. 根据权利要求1或2所述的吸附剂,其中所述活化碳或所述再活化碳是由前体碳质材料形成的,所述前体碳质材料选自以下中的一者或多者:烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、木材、木屑、锯屑、泥炭、坚果壳、果核、椰子壳、巴巴苏坚果(babassu nut)、澳洲坚果、棕榈坚果(dende nut)、桃核、樱桃核、橄榄核、核桃壳、木材、木质素、聚合物、含氮聚合物、树脂、石油沥青、甘蔗渣、稻壳、玉米皮、小麦壳和谷壳、石墨烯、碳纳米管和聚合物纤维。

4.根据权利要求1或2所述的吸附剂,其中所述活化碳或所述再活化碳是由烟煤和次烟煤中的一者或两者形成的。

5. 根据权利要求1或2所述的吸附剂,其中含有所述吸附剂的床能从至少20,000个床体积的含有浓度为61 ng/L或更小的PFOA的水中去除PFOA,由此产生经过滤水流,然后在所述经过滤水流中检测到的PFOA的浓度为15 ng/L。

6. 一种从流体中去除一种或多种全氟和多氟烷基物质的方法,所述方法包括:

提供吸附剂,所述吸附剂包含活化碳、再活化碳或其组合,其中所述活化碳、再活化碳或其组合是再团聚的,所述吸附剂的体积碘数为450 mg/cm^{3}至600 mg/cm^3,体积糖蜜数为150 cm^{-3}至400 cm^{-3},并且表观密度为小于0.45 cm^{-3};以及

使所述流体与所述吸附剂接触。

7.根据权利要求6所述的方法,其中所述活化碳或所述再活化碳是由前体碳质材料形成的,所述前体碳质材料选自以下中的一者或多者:烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、木材、木屑、锯屑、泥炭、坚果壳、果核、椰子壳、巴巴苏坚果、澳洲坚果、棕榈坚果、桃核、樱桃核、橄榄核、核桃壳、木材、木质素、聚合物、含氮聚合物、树脂、石油沥青、甘蔗渣、稻壳、玉米皮、小麦壳和谷壳、石墨烯、碳纳米管和聚合物纤维。

8.根据权利要求6或7所述的方法,其中所述活化碳或所述再活化碳是由烟煤和次烟煤中的一者或多者形成的。

9. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述吸附剂具有体积碘数为500 mg/cm^{3}至550 mg/cm^3,并且所述体积糖蜜数为150 cm^{-3}至350 cm^{-3}。

10. 根据权利要求6或7所述的方法,其中含有所述吸附剂的床能从至少20,000个床体积的含有浓度为61 ng/L或更小的PFOA的水中去除PFOA,由此产生经过滤水流,然后在所述经过滤水流中检测到的PFOA的浓度为15 ng/L。

11. 一种吸附剂组合物,其包括一种或多种吸附剂以及任选地第二吸附剂,所述一种或多种吸附剂包含活化碳、再活化碳或其组合,其中所述活化碳、再活化碳或其组合是再团聚的,所述一种或多种吸附剂的体积碘数为450 mg/cm^{3}并至600 mg/cm^3,体积糖蜜数为150 cm^{-3}至400 cm^{-3},并且表观密度为小于0.45 cm^{-3}。

12.根据权利要求11所述的吸附剂组合物,其进一步包括一种或多种惰性材料、填充

剂、粘结剂或不具有任何可感知的吸附剂能力的其它组合物。

13. 根据权利要求11或12所述的吸附剂组合物,其中所述体积碘数为500 mg/cm^3至550 mg/cm^3,并且所述体积糖蜜数为150 cm^{-3}至350 cm^{-3}。

14. 根据权利要求11或12所述的吸附剂组合物,其中含有所述吸附剂组合物的床能从至少20,000个床体积的含有浓度为61 ng/L或更小的PFOA的水中去除PFOA,由此产生经过滤水流,然后在所述经过滤水流中检测到的PFOA的浓度为15 ng/L。

用于从流体中去除PFAS的具有高体积碘值和高体积糖蜜值的吸附剂和其制备和使用方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2020年7月14日提交的美国临时专利申请第63/051,637号的权益，所述美国临时专利申请的全部内容通过引用并入本文。

技术领域

[0003] 本公开描述了在从液体和气体中去除全氟和多氟烷基物质(per-and polyfluoroalkyl substance)方面具有经改进的性能的吸附剂，所述全氟和多氟烷基物质包含但不限于PFOA、PFOS和类似化合物。

背景技术

[0004] 全氟和多氟烷基物质(PFAS)为包含全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸(PFOS)的化合物以及通过gENX工艺产生的化合物，如2,3,3,3-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸盐和七氟丙基1,2,2,2-四氟乙醚的群组。此类高氟化化合物由于其化学耐久性、优良的表面活性剂特性以及作为包含聚四氟乙烯的氟聚合物的前体的关键作用而多年来一直享有广泛工业用途。

[0005] 不幸的是，这些相同特性使得全氟和多氟烷基物质对环境中的降解具有抗性，从而导致在摄取时随时间的推移而生物累积。一些近期研究已经将全氟和多氟烷基物质与各种有害健康影响，最明显地胆固醇水平升高以及还有肾癌、睾丸癌、甲状腺疾病和妊娠诱导的高血压联系起来。

[0006] 迄今为止，已经采用各种技术以从环境中和饮用水中去除全氟和多氟烷基物质，但没有一项是完全令人满意的。例如，一些现有技术已经尝试通过使含有全氟和多氟烷基物质的流体与各种吸附剂接触来去除全氟和多氟烷基物质。然而，现有技术未能解释吸附剂的哪些化学特性和微结构特性将引起或将不会引起全氟和多氟烷基物质的有效摄取。因此，不仅需要自身更有效的吸附剂以更好地从环境中和饮用水中去除全氟和多氟烷基物质，还需要被设计成具有期望的化学特性和微结构特性的那些材料。

发明内容

[0007] 本公开提供了用于从流体中去除一种或多种全氟和多氟烷基物质的吸附剂。一方面，本公开提供了一种用于从流体中去除一种或多种全氟和多氟烷基物质的吸附剂，所述吸附剂表现出的体积碘数为约450mg/cm^{3}至约550mg/cm^3，并且表现出的体积糖蜜数为约100cm^{-3}至约400cm^{-3}。

[0008] 在一个实施例中，所述吸附剂包括以下中的一者或多者：碳质炭、活化碳、再活化碳和碳黑。

[0009] 在另一实施例中，所述吸附剂包括活化碳和再活化碳中的一者或两者，在任何实施例中，所述活化碳或所述再活化碳可以由前体碳质材料形成，所述前体碳质材料选自以下中的一者或多者：烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、木材、木屑、锯屑、泥炭、坚果壳、果核、椰子

壳、巴巴苏坚果(babassu nut)、澳洲坚果、棕榈坚果(dende nut)、桃核、樱桃核、橄榄核、核桃壳、木材、木质素、聚合物、含氮聚合物、树脂、石油沥青、甘蔗渣、稻壳、玉米皮、小麦壳和谷壳、石墨烯、碳纳米管和聚合物纤维。

[0010] 在另一实施例中,所述活化碳或所述再活化碳是由烟煤和次烟煤中的一者或两者形成的。

[0011] 在另一实施例中,所述活化碳或所述再活化碳是再团聚的。

[0012] 在另一实施例中,所述吸附剂具有的体积碘数为约450mg/cm^{3}至约600mg/cm^3,并且体积糖蜜数为约100cm^{-3}至约400cm^{-3}。

[0013] 在另一实施例中,含有所述吸附剂的床可以从至少约20,000个床体积的含有浓度为约61ng/L或更小的PFOA的水中去除PFOA,由此产生经过滤水流,然后在所述经过滤水流中检测到的PFOA的浓度为约15ng/L。

[0014] 另一方面,本公开提供了一种从流体中去除一种或多种全氟和多氟烷基物质的方法,所述方法包括:提供吸附剂,所述吸附剂的体积碘数为至少约450mg/cm^{3}并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3};以及使所述流体与所述吸附剂接触。

[0015] 在一个实施例中,所述吸附剂包括以下中的一者或多者:碳质炭、活化碳、再活化碳和碳黑。

[0016] 在另一实施例中,所述吸附剂包括活化碳或再活化碳中的一者或两者。

[0017] 在另一实施例中,所述活化碳或所述再活化碳是由前体碳质材料形成的,所述前体碳质材料选自以下中的一者或多者:烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、木材、木屑、锯屑、泥炭、坚果壳、果核、椰子壳、巴巴苏坚果、澳洲坚果、棕榈坚果、桃核、樱桃核、橄榄核、核桃壳、木材、木质素、聚合物、含氮聚合物、树脂、石油沥青、甘蔗渣、稻壳、玉米皮、小麦壳和谷壳、石墨烯、碳纳米管和聚合物纤维。

[0018] 在另一实施例中,所述活化碳或所述再活化碳是由烟煤和次烟煤中的一者或多者形成的。

[0019] 在另一实施例中,所述活化碳或所述再活化碳是再团聚的。

[0020] 在另一实施例中,所述吸附剂具有的体积碘数为约450mg/cm^{3}至约600mg/cm^3,并且体积糖蜜数为约100cm^{-3}至约400cm^{-3}。

[0021] 在另一实施例中,所述吸附剂具有的体积碘数为约500mg/cm^{3}至约550mg/cm^3,并且体积糖蜜数为约110cm^{-3}至约350cm^{-3}。

[0022] 在另一实施例中,含有所述吸附剂的床可以从至少约20,000个床体积的含有浓度为约61ng/L或更小的PFOA的水中去除PFOA,由此产生经过滤水流,然后在所述经过滤水流中检测到的PFOA的浓度为约15ng/L。

[0023] 另一方面,本公开提供了一种吸附剂组合物,其包括一种或多种吸附剂以及任选地第二吸附剂,所述一种或多种吸附剂的体积碘数为至少约450mg/cm^{3}并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。

[0024] 在一个实施例中,所述吸附剂组合物包括一种或多种惰性材料、填充剂、粘结剂或不具有任何可感知的吸附剂能力的其它组合物。

[0025] 在另一实施例中,所述吸附剂具有的体积碘数为约450mg/cm^{3}至约600mg/cm^3,并且体积糖蜜数为约100cm^{-3}至约400cm^{-3}。

[0026] 在另一实施例中,所述吸附剂具有的体积碘数为约500mg/cm^3至约550mg/cm^3,并且体积糖蜜数为约110cm^{-3}至约350cm^{-3}。

[0027] 在另一实施例中,含有所述吸附剂组合物的床可以从至少约20,000个床体积的含有浓度为约61ng/L或更小的PFOA的水中去除PFOA,由此产生经过滤水流,然后在所述经过滤水流中检测到的PFOA的浓度为约15ng/L。

附图说明

[0028] 本文中所描述的实施例的方面、特征、益处和优点将关于以下说明书、所附权利要求书和附图显而易见,在附图中:

[0029] 图1提供了如本文所公开的吸附剂的样品的脱色曲线的一个实例。

[0030] 图2描绘了在用活化碳处理之后从糖蜜溶液的滤液的样品中收集的UV-Vis透射率谱。

[0031] 图3提供了在包括不同糖蜜数的吸附剂的吸附剂床的出口端口处在水中测得的相对于未经处理的水归一化的全氟辛酸(PFOA)浓度对穿过床的水的床体积数的图。

[0032] 图4A提供了如本文所述的各种吸附剂的体积糖蜜数和体积碘数对相当于水中的PFOA的浓度在床的出口端口处达到未经处理的水中的PFOA浓度的25%时的床体积的散点图。

[0033] 图4B提供了相当于水中的PFOA的浓度在床的出口端口处达到未经处理的水中的PFOA浓度的25%的床体积随着床中的吸附剂的体积糖蜜数的变化的图。

具体实施方式

[0034] 本公开不限于所描述的特定系统、装置和方法,因为特定系统、装置和方法可以变化。说明书中使用的术语仅出于描述特定型式或实施例的目的,并且不旨在对范围进行限制。

[0035] 如本文档中所用,除非上下文另外明确说明,否则单数形式“一个(a)”、“一种(an)”和“所述(the)”包含复数参考物。除非另外定义,否则本文所用的所有技术术语和科学术语具有与本领域的普通技术人员通常所理解的含义相同的含义。本公开中的任何内容均不应被解释为承认本公开中描述的实施例无权因先前的发明而先于此类公开。如本文档所用,术语“包括(comprising)”意指“包含但不限于”。

[0036] 如本文所用,术语“约”意指其所修饰的值的数值的±10%。因此,约50%意指在45%-55%的范围内。当描述温度时,术语“约”是指指定温度±5度。

[0037] 如本文所用,术语“吸附剂组合物”意指包括吸附剂的材料或材料的混合物。吸附剂组合物可以完全由吸附剂介质形成,或者吸附剂可以可替代地包含一种或多种惰性材料、填充剂、粘结剂或不具有任何可感知的吸附剂能力的其它组合物。

[0038] 如本文所用,术语“吸附剂材料”意指来自任何来源的能够吸附或吸收液体和/或气体的所有已知材料。例如,吸附剂介质可以包含作为非限制性实例的以下中的一者或多者:碳质炭、活化碳、再活化碳、碳纳米管、石墨烯、天然和合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝、聚苯乙烯磺酸盐、氧化铝、氧化锆和硅藻土。

[0039] 如本文所用,术语“全氟和多氟烷基物质(PFAS)”意指任何全氟或多氟烷基物质、

此类物质的混合物或一种或多种此类物质的衍生物。全氟和多氟烷基物质的实例包含全氟烷基磺酸盐、全氟烷烃磺酸(PFSA)、N-丁基全氟烷烃磺酰胺(BuFASA)、N-丁基全氟烷烃磺酰胺基乙醇(BuFASE)、N-丁基全氟烷烃磺酰胺基乙酸(BuFASAA)、N-乙基全氟烷烃磺酰胺(EtFASA)、N-乙基全氟烷烃磺酰胺基乙醇(EtFASE)、N-乙基全氟烷烃磺酰胺基乙酸(EtFASAA)、全氟烷烃磺酰胺(FASA)、全氟烷烃磺酰胺基乙醇(FASE)、全氟烷烃磺酰胺基乙酸(FASAA)、N-甲基全氟烷烃磺酰胺(MeFASA)、N-乙基全氟烷烃磺酰胺基乙酸(MeFASAA)、N-甲基全氟烷烃磺酰胺基乙醇(MeFASE)、全氟烷烃磺酰基氟化物(PASF)、氟蛋白(FP)、氟调聚物羧酸(FTCA)、氟调聚物醇(FTOH)、氟调聚物磺酸盐(FTS)、氟调聚物磺酸(FTSA)、全氟烷基酸(PFAA)、全氟烷基磺酰胺基乙醇(PFOSE)以及其任何衍生物。这些包含例如且不限于全氟辛酸铵(APFO)、4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸盐、N-甲基全氟辛烷磺酰胺(MeFOSA)、全氟辛酸(PFOA)、全氟辛烷磺酸盐、全氟辛烷磺酸(PFOS)、2,3,3,3,-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸盐、2,3,3,3-四氟-2-(七氟丙氧基)丙酸铵、1,2,2,2-四氟乙基醚、4:2-氟调聚物磺酸(4:2FtS)、6:2-氟调聚物磺酸(6:2FtS)、8:2-氟调聚物磺酸(8:2FtS)、全氟丁酸(PFBA)、全氟丁烷磺酸盐、全氟丁烷磺酸(PFBS)、全氟己烷磺酸盐、全氟己烷磺酸(PFHxS)、全氟己酸盐、全氟己酸(PFHxA)、4,8-二氧杂-3H-全氟壬酸盐、全氟辛酸铵(APFO)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺(EtFOSA)、N-乙基全氟辛烷磺酰胺基乙醇(EtFOSE)、全氟辛烷磺酰胺(PFOSA)、全氟辛烷磺酰胺基乙酸(FOSAA)、全氟辛烷磺酰胺基乙醇(FOSE)、全氟丁酸盐、全氟丁酸、全氟丁酸盐、全氟丁酸、全氟烷基羧酸盐、全氟烷基羧酸(PFCA)、全氟癸酸盐、全氟癸酸(PFDA)、全氟十二酸盐、全氟十二酸(PFDoA)、全氟十二烷磺酸盐(PFDoS)、全氟十二烷磺酸(PFDoSA)、全氟癸烷磺酸盐、全氟癸烷磺酸(PFDS)、全氟庚酸盐、全氟庚酸(PFHpA)、全氟庚烷磺酸盐、全氟庚烷磺酸(PFHpS)、全氟壬酸盐、全氟壬酸(PFNA)、全氟壬烷磺酸盐、全氟壬烷磺酸(PFNS)、全氟辛酸盐、全氟膦酸(PFPA)、全氟戊酸盐、全氟戊酸(PFPeA)、全氟戊烷磺酸盐、全氟戊烷磺酸(PFPeS)、全氟次膦酸(PFPiA)、全氟十四酸(PFTeDA)、全氟十三酸(PFTrDA)、全氟十一酸盐、全氟十一酸(PFUnA)、全氟正癸烷磺酸盐(PFUnS)、全氟正癸烷磺酸(PFUnSA)和聚四氟乙烯(PTFE)。

[0040] 如本文所用,“碘数”或“IV”是指重量碘数或体积碘数。碘数是吸附在归一化量的吸附剂的表面上的碘的平衡质量的量度。碘数是吸附剂的表面积和孔隙度的量度。

[0041] 如本文所用,“重量碘数”或“IV_g”意指如通过行业标准测试ASTM D4607-14确定的由碳质材料形成的吸附剂的特性。重量碘数以每质量吸附剂吸附的碘的质量单位报告。

[0042] 如本文所用,“体积碘数”或“IV_v”意指吸附剂的重量碘数和表观密度的乘积。吸附剂的表观密度是通过行业标准测试ASTM D2854-09(2019)获得的。重量碘数具有前一段中所述的含义。体积碘数以每体积吸附剂吸附的碘的质量为单位报告。

[0043] 如本文所用,“糖蜜数”或“MN”是指重量糖蜜数或体积糖蜜数。糖蜜数是吸附剂的脱色能力的量度,并且是吸附剂的大孔和运输孔结构的指标。

[0044] 如本文所用,“重量糖蜜数”或“MN_g”意指根据题为“活化碳的糖蜜数的测定(Determination of the Molasses Number of Activated Carbon)”的钙质碳方法第TM-3号对吸附剂的脱色能力的测定。完整测试程序在本文完整地描述。重量糖蜜数以每质量吸附剂测得的无单位量报告。

[0045] 如本文所用,“体积糖蜜数”或“MN_v”意指吸附剂的重量糖蜜数和表观密度的乘积。

重量糖蜜数具有前一段中所述的含义。吸附剂的表观密度是通过行业标准测试ASTM D2854-09(2019)获得的。体积糖蜜数以每体积吸附剂测得的无单位量报告。

[0046] 吸附剂和吸附剂组合物

[0047] 本公开提供了一种吸附剂组合物,其包括至少一种吸附剂,所述至少一种吸附剂在从流体中去除一种或多种如上所述的全氟和多氟烷基物质方面有效。所述至少一种吸附剂表现出的体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^3至约600mg/cm^3),并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})。

[0048] 有利地,体积碘数为至少约450mg/cm^3并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}的吸附剂可以表现出吸附一种或多种全氟和多氟烷基物质的良好能力。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约460mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约470mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约480mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约490mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约500mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约510mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约520mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约530mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约540mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约550mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约560mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约570mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在一个实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约580mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在任何实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约590mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在任何实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为至少约600mg/cm^3,并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}。在任何实施例中,所述一种或多种吸附剂表现出的体积碘数为约450mg/cm^3至约500mg/cm^3、约470mg/cm^3至约550mg/cm^3、约500mg/cm^3至约550mg/cm^3、约520mg/cm^3至约550mg/cm^3或约490mg/cm^3至约520mg/cm^3。前述值和范围可以单独或组合使用,并且可以通过选择上述端值中的两个或更多个端值来形成任何范围。

[0049] 在任何实施例中,包含与前一段中的实施例重叠的那些实施例,所述一种或多种吸附剂表现出的体积糖蜜数为约100cm^{-3}、约110cm^{-3}、约120cm^{-3}、约130cm^{-3}、约140cm^{-3}、约150cm^{-3}、约160cm^{-3}、约170cm^{-3}、约180cm^{-3}、约190cm^{-3}、约200cm^{-3}、约210cm^{-3}、约220cm^{-3}、约230cm^{-3}、约240cm^{-3}、约250cm^{-3}、约260cm^{-3}、约270cm^{-3}、约280cm^{-3}、约290cm^{-3}、约300cm^{-3}、约310cm^{-3}、约320cm^{-3}、约330cm^{-3}、约340cm^{-3}、约350cm^{-3}、约360cm^{-3}、约370cm^{-3}、约380cm^{-3}、约

390cm^{-3}、约400cm^{-3}或通过选择以上值中的两个或更多个值作为端值的任何范围。

[0050] 如本文公开的吸附剂的表观密度不受限制并且在任何实施例中可以小于约1.00g/cm^3、小于约0.95g/cm^3、小于约0.90g/cm^3、小于约0.85g/cm^3、小于约0.80g/cm^3、小于约0.75g/cm^3、小于约0.70g/cm^3、小于约0.65g/cm^3、小于约0.60g/cm^3、小于约0.55g/cm^3、小于约0.50g/cm^3、小于约0.45g/cm^3、小于约0.40g/cm^{3}或小于约0.35g/cm^3。在任何实施例中，吸附剂的表观密度可以为约1.00g/cm^3、约0.95g/cm^3、约0.90g/cm^3、约0.85g/cm^3、约0.80g/cm^3、约0.75g/cm^3、约0.70g/cm^3、约0.65g/cm^3、约0.60g/cm^3、约0.55g/cm^3、约0.50g/cm^3、约0.45g/cm^3、约0.40g/cm^3、约0.35g/cm^3、约0.30g/cm^{3}或通过选择以上值中的两个或更多个值作为端值的任何范围。在任何实施例中，吸附剂的表观密度可以为约0.30g/cm^{3}至约1.00g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.95g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.90g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.85g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.80g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.75g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.70g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.65g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.60g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.55g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.50g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.45g/cm^3、约0.30g/cm^{3}至约0.40g/cm^{3}或约0.30g/cm^{3}至约0.35g/cm^3。

[0051] 吸附剂组合物可以包括一种或多种吸附剂，每种吸附剂包括或源自吸附剂介质，所述吸附剂介质选自(但不限于)以下中的一者或多者：碳质炭、活化碳、碳纳米管、石墨烯、再活化碳、碳黑、天然和合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝、氧化铝黏土、氧化锆、硅藻土和金属氧化物。在任何实施例中，包括一种或多种吸附剂的吸附剂组合物可以包括或源自单一类型的吸附介质，或者可以与包括或源自一种或多种额外类型的吸附剂介质或非吸附剂介质的吸附剂组合。在吸附剂组合物包括两种或更多种类型的吸附剂的实施例中，所述两种或更多种吸附剂可以混合在一起，并且可以包括或源自相同或不同的选自上述材料的前体材料。

[0052] 在任何实施例中，所述一种或多种吸附剂可以包括活化碳和再活化碳中的一者或两者。在此类实施例中，所述活化碳和/或再活化碳可以由本领域已知的任何前体碳质材料制备，所述前体碳质材料包含但不限于：烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、木材、木屑、包含椰子壳的椰子、锯屑、泥炭、坚果壳、果核、巴巴苏坚果、澳洲坚果、棕榈坚果、桃核、樱桃核、橄榄核、核桃壳、木材、木质素、聚合物、含氮聚合物、树脂、石油沥青、甘蔗渣、稻壳、玉米皮、小麦壳和谷壳、石墨烯、碳纳米管、聚合物纤维、任何其它碳质材料或其任何组合。在任何实施例中，再活化碳可以源自任何来源的由于使用而已耗竭或基本上耗竭的活化碳。

[0053] 适于本文公开的吸附剂和吸附剂组合物使用的活化碳和再活化碳可以具有任何等级或类型，所述任何等级或类型是基于性能要求、成本和/或其它考虑因素选择的。活化碳或再活化碳可以以粉末形式、颗粒形式或团粒形式中的一种或多种使用，所述粉末形式被称为“粉末状活化碳”或“PAC”，所述颗粒形式被称为“颗粒状活化碳”或“GAC”，所述团粒形式被称为团粒化活化碳。在任何实施例中，吸附剂可以包括呈PAC、GAC或团粒化形式之一的活化碳或再活化碳，或者可以包括两种或更多种形式的混合物。如本文所用，粉末状活化碳(PAC)被定义为穿过80目筛(孔为约0.180mm)的颗粒。如本文所用，颗粒状活化碳(GAC)被定义为大小设定成保留在50目筛(孔为约0.300mm)上的活化碳颗粒。虽然提及了活化碳吸附剂的这些粒度范围，但还设想了所公开的吸附剂中的任何吸附剂都可以通过以上50目筛和80目筛大小测量。

[0054] 在任何实施例中,吸附剂组合物可以包括除了体积碘数为至少约450mg/cm^3并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}的吸附剂,如用于去除一种或多种全氟和多氟烷基物质的额外吸附剂、用于去除非PFAS化合物的吸附剂、或非吸附剂之外的一种或多种额外组分。例如,在任何实施例中,吸附剂组合物可以包括至少两种不同的吸附剂类型,每种吸附剂类型有效吸收或吸附一种或多种全氟和多氟烷基物质。在任何实施例中,本文所述的吸附剂组合物可以进一步包含至少一种化合物,所述至少一种化合物不是吸附剂并且不可以基本上吸收或吸附全氟和多氟烷基物质或任何其它化合物。

[0055] 例如,在任何实施例中,可以形成吸附剂组合物,其包括体积碘数为至少约450mg/cm^3并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}的吸附剂以及非吸附剂,所述非吸附剂为粘结剂。此组合物可以模制、挤出或以其它方式形成为一种或多种形状,如团粒。粘结剂的类型不受特别限制,并且可以包含本领域已知的任何有机或无机粘结剂。以无机粘结剂为例,金属、陶瓷、粘土、玻璃或以上中的一者或多种的组合是常用的。以有机粘结剂为例,石油树脂和/或沥青、天然树脂和/或沥青、聚合物或以上中的一者或多者的组合是常用的。

[0056] 在任何实施例中,包括体积碘数为至少约450mg/cm^3并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}的一种或多种吸附剂的吸附剂组合物可以提供在容器内。容器可以保持包括体积碘数为至少约450mg/cm^3并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}的一种或多种吸附剂的吸附剂组合物,被配置成且被大小设定成接收流体(即,液体或气体)并且经容器或通过容器传送所述流体,由此使流体与吸附剂组合物和其一种或多种吸附剂接触。容器的类型不受特别限制。例如,在任何实施例中,容器可以是永久性容器,所述永久性容器安装在装置或处理设施内并且通过管道或其它流体导管连接,使得液体或气体流过容器。用过的吸附剂可以不时从容器中排空并且被原始吸附剂或再活化吸附剂中的一者或两者替换,以确保吸附剂在从流过容器的液体或气体中去除全氟和多氟烷基物质或化学上类似或化学上相关的化合物方面保持有效。包括提供在容器内的一种或多种吸附剂的吸附剂组合物的物理形式不受限制,并且可以松散(单独)提供或与将其保持在位的其它结构性材料一起形成为筒。

[0057] 在另一实例中,并且在任何实施例中,容器本身可以被设计成被快速替换并且对外部组件,如将液体或气体传送到容器的泵和导管的改变最小。在此类实施例中,容器可被称为“筒”,并且其可以与周围组件连接且或断开连接。在任何实施例中,筒可以是一次性的,如在消费者饮用水应用中。可替代地,在另一实例中并且在任何实施例中,筒可以旨在是翻新的,其中含有用过的吸附剂的筒被返回以用于清洁或再活化吸附剂,再填充有新鲜的原始或再活化吸附剂,并且在翻新操作完成之后返回使用。

[0058] 制备方法

[0059] 吸附剂组合物包括在去除全氟和多氟烷基物质方面有效并且表现出的体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^3至约600mg/cm^3),并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})的一种或多种吸附剂。

[0060] 体积碘数为至少约450mg/cm^3并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}的一种或多种吸附剂可以由一种或多种前体材料形成,所述一种或多种前体材料选自但不限于:碳质炭、活化碳、碳纳米管、石墨烯、再活化碳、碳黑、天然和合成沸石、二氧化硅、硅胶、氧化铝、氧化铝黏土、氧化锆、硅藻土和金属氧化物。在吸附剂包含活化碳或再活化碳时,活化碳和再活化碳可以具有任何等级或类型,如PAC、GAC、团粒化活化碳、其任何再活化形式或其任何组合。

[0061] 颗粒状活化碳或再活化碳可以通过将前体碳质材料粉碎成期望大小的粉末来形成。粉末可任选地与粘结剂混合。然后,粉碎的材料任选地与粘结剂一起可以形成为团块,然后所述团块可以随后被研磨成期望大小的颗粒。然后可以将所产生的颗粒状材料碳化以改变其特性,如但不限于去除挥发性化合物并且活化前体碳质材料。

[0062] 团粒化活化碳可以通过将前体碳质材料粉碎、将粉碎的材料与粘结剂组合并且将混合物挤出成团粒来形成。然后可以将团粒碳化以改变其特性,如但不限于去除挥发性化合物并且活化前体碳质材料。

[0063] 由活化碳和/或再活化碳制成的吸附剂可以通过本领域已知的任何工艺形成,条件是最终吸附剂产物如上所阐述的表现出的体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^3至约600mg/cm^3),并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})。

[0064] 例如,可以通过用蒸汽和/或二氧化碳使原始碳质材料氧化和脱挥发份来形成活化碳,可以将活化碳气化以在活化碳中形成期望的孔结构,由此提供期望的材料特性(例如,重量碘数、重量糖蜜数)。在任何实施例中,初始氧化和脱挥发份工艺可以包含用脱水化学品,如磷酸、硫酸、氢氧化钠、氢氧化钾和这些的组合进行化学处理。

[0065] 在另一实例中,合适的活化碳可以通过直接活化工艺形成。此类活化碳吸附剂有时被称为直接活化碳。在直接活化工艺中,通常为煤的前体碳质材料被压碎并被大小设定。然后使压碎且大小设定的前体碳质材料碳化并热活化。

[0066] 在任何实施例中,合适的吸附剂可以包括再活化吸附剂,所述再活化吸附剂先前已使其吸附剂能力耗竭或基本上耗竭,并且已经再活化以恢复原始吸附剂能力的至少一些能力。以上列出的吸附剂中的任何吸附剂可以在耗竭后再活化,并且再活化可以通过热、压力、化学暴露或其任何组合来进行。在任何实施例中,再活化吸附剂可以包括再活化碳。再活化碳可以通过在低氧气氛中使用蒸汽作为选择性氧化剂加热用过的耗竭的活化碳来制造。在再活化期间,吸收且吸附的有机化合物可以从活化碳中挥发或热解以形成碳质炭。加热可以发生在高于约500℃(例如,约500℃至约1100℃),更具体地高于约700℃(例如,约700℃至约1100℃)的温度下,并且所产生的再活化碳可以在之后再用于各种目的,包含水处理。

[0067] 尽管可以利用任何工艺来产生体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^3至约600mg/cm^3)并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})的吸附剂,但是以下观察结果可以提供对本领域的技术人员有用的指南,因为特定吸附剂的体积碘数和体积糖蜜数受许多因素影响,所述许多因素包含对前体碳质材料中的一种或多种前体碳质材料的选择以及对前体碳质材料进行的处理步骤。例如,一般来说,前体碳质材料的持续蒸汽活化通常增加重量碘数和重量糖蜜数,但同时降低碳质材料的表观密度。对于许多前体碳质材料,存在可以在进一步活化使重量糖蜜数下降之前实现的最大重量糖蜜数。因此,简单地增加重量碘数和重量糖蜜数可能在超出某一值时不会使体积碘数和体积糖蜜数增加。综合以上所有内容,本公开描述了使体积碘数和体积糖蜜数两者最大化以实现出色性能的吸附剂。

[0068] 尽管本公开的吸附剂主要公开为去除全氟和多氟烷基物质或化学上相似或化学上相关的化合物,但吸附剂的使用不限于此。在仍另外的实施例中,吸附剂适于去除在水中引起味道和气味问题的任何化合物和/或副产物。此类化合物在整个应用中被称为“味道和

气味化合物”。此类味道和气味化合物的实例包含以下中的一者或多者:反式-1,10-二甲基-反式-9-十醇(“土臭素(Geosmin)”)、2-甲基异冰片(MIB)、异丙基甲氧基吡嗪(IPMP)、异丁基甲氧基吡嗪(IBMP)、甲基叔丁基醚(MTBE)、2,4-庚正烷、癸正烷、辛醛、氯、氯胺、氯苯酚、碘仿、烃和挥发性有机氧化物(VOC)。

[0069] 如本文所述,吸附剂的表面和孔形态通过体积碘数和体积糖蜜数的组合进行描述。虽然不希望受理论束缚,但体积碘数和体积糖蜜数的组合一起描述了吸附剂的总体吸附能力和吸附剂在吸附时有效的分子类型两者。在密集实验后,申请者确定仅体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^{3}至约600mg/cm^3)并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})之一的吸附剂不能满足各种范围的全氟和多烷基物质的优良吸附剂/吸附剂能力的要求。沿着相同的线,重量碘数和重量糖蜜数中的一个值的测量值非常高的材料不能补偿另一个值中的较低测量值。申请者还确定,最佳描述吸附剂相对于全氟和多氟烷基物质的性能的是体积测量结果而不是重量测量结果,并且因此,表观密度在提供用于从流体中去除全氟和多氟烷基物质的有效吸附剂组合物和吸附剂方面同样重要。

[0070] 使用方法

[0071] 有利地,通过本文所述的工艺形成的体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^{3}至约600mg/cm^3)并且体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})的吸附剂使其在从如水(例如,饮用水)等流体中去除一种或多种全氟和的氟烷基物种方面具有优良的性能。

[0072] 因此,本文提供了一种从流体中去除一种或多种全氟和多氟烷基物质的方法,所述方法包括使本文公开的包括一种或多种吸附剂的吸附剂组合物与含有一种或多种全氟和多氟烷基物质化合物的流体接触。如以上所述,一种或多种吸附剂中的至少一种吸附剂表现出的体积碘数为至少约450mg/cm^3(例如约450mg/cm^{3}至约600mg/cm^3),并且表现出的体积糖蜜数为至少约100cm^{-3}(例如,约100cm^{-3}至约400cm^{-3})。

[0073] 接触方法不受特别限制。例如,在任何实施例中,包括流体的流可以穿过或经过包括吸附剂组合物的床,所述吸附剂组合物包括一种或多种吸附剂。在另一实例中,包括一种或多种吸附剂的吸附剂组合物可以注射到流体中或以其它方式与流体组合。任选地,可以在从流体中吸收期望量的一种或多种全氟和多氟烷基物质之后,例如通过将流体过滤以分离吸附剂组合物来从流体中收集包括一种或多种吸附剂的吸附剂组合物。流体的构成不受限制,并且在任何实施例中可以包含液态水、水蒸气、空气和土壤中的一者或多者。

[0074] 实例

[0075] 在描述实施例之前,必须对测试方法进行完整描述。

[0076] 测定碘数(IV)

[0077] 根据ASTM D4607-14测量活化碳样品的重量碘数。重量碘数以每克活化碳样品吸附的碘的毫克为单位报告。

[0078] 为了计算体积碘数,根据行业标准测试ASTM D2854-09(2019)测量活化碳样品的表观密度(ρ_b)。在获得重量碘数和表观密度之后,通过将重量碘数乘以表观密度来测定体积碘数。因此,体积碘数以毫克/立方厘米为单位报告。

[0079] 测定重量糖蜜数(MN_g)

[0080] 为了测定重量糖蜜数,利用了卡尔冈炭素公司测试方法第TM-3号(Calgon Carbon

Corporation Test Method Number TM-3,“TM-3”)。TM-3旨在测定活化碳的脱色能力。活化碳的脱色能力描述了活化碳的孔结构和材料运输。根据TM-3测定重量糖蜜数。通过将TM-3的糖蜜数与通过ASTM D2854-09(2019)获得的表观密度相乘来计算体积糖蜜数(MN_v)。通过TM-3测定重量糖蜜数如下:

[0081] 限制:用于测试的糖蜜溶液的浓度取决于标准碳。如本文所用,“标准碳”为活化碳吸附剂,所述活化碳吸附剂是对重量糖蜜数的特性的参考材料。如本领域的熟练的从业者所理解的,“200标准碳”可以预期产生200的重量糖蜜数,“250标准碳”可以预期具有250的重量糖蜜数等等。对预测具有小于230重量糖蜜数的活化碳产物必须使用200标准碳。对预测具有小于350重量糖蜜数的活化碳产物必须使用250标准碳。对预测具有350或更大重量糖蜜数的活化碳产物必须使用400标准碳。每当产物的糖蜜规格范围包含糖蜜标准碳范围时,应使用较高的糖蜜标准碳。在这些情况下,适当的是将要利用的糖蜜标准碳包含在产物规格(Product Specification)上,作为对制造的说明。糖蜜溶液不可以稀释。必须使用2.5mm的固定光程长度。

[0082] 如本领域的技术人员所理解的,标准碳不受限制,条件是标准碳是适用于糖蜜数的参考材料。400标准碳的一个实例为“RB”,其可从宾夕法尼亚州月亮镇(Moon Township,PA)的卡尔冈炭素公司获得。RB是由烟煤制成的最小重量碘数为1070mg/g、重量糖蜜数为400、最大灰分含量为23wt.%、最大水分含量为2wt.%并且具有以325目筛选或大小小于44μm的60-75wt.%颗粒的粉末状蒸汽活化的碳。320标准碳的第二实例为“RC”,其可从宾夕法尼亚州月亮镇的卡尔冈炭素公司获得。RC是由烟煤制成的最小重量碘数为1020mg/g、重量糖蜜数为320、最大灰分含量为23wt.%、最大水分含量为2wt.%并且具有以325目筛选或大小小于44μm的60-75wt.%颗粒的粉末状蒸汽活化碳。230标准碳的第三实例为“BL”,其可从宾夕法尼亚州月亮镇的卡尔冈炭素公司获得。BL是由烟煤制成的最小重量碘数为1000mg/g、重量糖蜜数为230、最大灰分含量为10wt.%、最大水分含量为2wt.%并且具有以325目筛选或大小小于44μm的60-75wt.%颗粒的粉末状蒸汽活化的碳。

[0083] 方法原理:将黑糖蜜溶液用具有已知糖蜜数的标准碳(“糖蜜标准碳”)进行处理、过滤,并且将滤液通过UV-vis分光光度法进行分析以生成糖蜜数与吸光度之间的关系。然后,将黑糖蜜溶液用未知脱色能力/未知糖蜜数的碳样品(例如,本文提供的吸附剂)进行处理、过滤,并且将滤液以相同方式进行分析。吸附剂使糖蜜组合物脱色的能力(即,脱色)越高,滤液将越亮,并且相反,吸光度越低。因此,较高糖蜜数与较高脱色能力相对应,如图1所示。在波长为472nm、光程长度为2.5mm的标准分光光度计上测定每种滤液的吸光度(图2描绘了代表性滤液的透射率谱)。每种样品的糖蜜数是由样品和标准碳的吸光度值的比率计算的:

[0084] 糖蜜数=(A×B)/C

[0085] 其中A为具有已知糖蜜数的标准碳的糖蜜数;B为具有已知糖蜜数的标准碳的三次测量结果的平均吸光度;并且C为所分析(即,具有未知糖蜜数)的吸附剂的滤液的吸光度。

[0086] 安全防范:在与实验室设备一起工作时,应始终使用谨慎处理和良好实验室技术。进行此测试的人员应注意与本程序中使用的设备相关联的潜在安全隐患。

[0087] TM-3中使用的仪器在下表1中阐述:

[0088] 表1

[0089]

装置或仪器	描述或评论：
干燥烘箱	能够维持 150 ± 5°C的恒定温度的电加热的强制对流干燥烘箱。
热板/搅拌器	能够在 3.5 分钟或更短时间内煮沸 50 mL 去离子水/蒸馏水；Thermolyne Cimerac 3、康宁型号 PC-320，或热板的类似表面温度应保持在 350 ± 20°F（177 ± 11°C）下。
分光光度计	配备有用于容纳 2.5 mm 固定光程池的滤光片夹的 Spectronic® genesys™分光光度计。仪器在 472 nm 的波长下使用。只要使用 2.5 mm 固定光程长度池，就可以使用等效分光光度计。
Klett™ Summerson 池	2.5 mm 固定光程长度，光学玻璃；可从 Hellma, 118-21 Queens Blvd, Forest Hills, NY 11375, 718-544-9534 获得；部件编号：700.011。
烧杯	Griffin 型，Kimax 或 Pyrex 牌 400 mL。检查所有烧杯以确保玻璃的底部平整。凹状或凸状形状的底部将产生不稳定结果。
量筒	有刻度，A 类，经校准以进行递送，50 mL 和 1000 mL
移液器	50 mL 容量，A 类
布氏漏斗（Buchner Funnels）	大小 D，71 mm 内径
烧瓶	具有侧臂的过滤烧瓶，250 mL
滤纸	Whatman® 3 号，7 cm 或类似
真空泵	能够在 0°C下牵引 27 英寸（685.8 mm）汞柱真空的任何装置。
天平	能够称重至最接近 0.1 mg。
数字热电偶或温度计	能够测量到 10°C与 120°C之间的最接近的十分之一度，至少每秒更新一次读数。
秒表	

[0090] TM-3中使用的试剂在下表2中阐述：

[0091] 表2

[0092]

试剂	描述或评论：
ASTM II 型水。	导电率（微欧） ＜1.0 电阻（兆欧） ＞1.0 如在 TM-3 的上下文中使用的，术语“水”意指 ASTM II 型水。
滤纸悬浮液	向共混器中添加 16 圈（撕成四份）WHATMAN® 3 号滤纸和一升水。高度混合 30 秒。转移至合适的容器。
光谱标准品	Spectro-Chek 套组，可从 VWR 科学公司（VWR Scientific）获得，目录号 58019-106。所述套组由四种溶液组成，所述溶液中的仅两种溶液将用于检查可见范围内仪器。按照“用于监测可见范围的程序，部分 A - 可变波长仪器（Procedure for Monitoring Visible Range, Section A - Variable Wavelength Instruments）”中的说明书。
糖蜜标准碳	200、250 和 400 标准碳可从卡尔冈炭素公司制造质量保证组织（Calgon Carbon Corporation Manufacturing Quality Assurance Organization）获得。200 标准碳是用于预测糖蜜数小于 230 的所有活化碳产物。250 标准碳是用于预测糖蜜数大于 230 并且小于 350 的所有活化碳产物。400 标准碳是用于预测糖蜜数大于 350 糖蜜数的所有活化碳产物。
内部碳标准品	建议运行内部碳标准品。获得足够量的糖蜜数介于 200 与 300 之间并且粉碎至 95%、-325 目的碳。烘箱干燥碳并测定碳的十（10）个复制品糖蜜数分析。使用从十个复制品获得的数据，建立 SPC（统计过程控制）图。使用标准 SPC 指南以计算碳的控制限值的上限和下限。在确定限值后，分析内部碳标准品，之后分析样品。如果发现结果在控制内，则继续样品分析。如果结果超出控制，则必须采取步骤以确定超出控制的结果的原因。在获得内部标准碳的在控制内的结果后，继续样品分析。继续绘制结果，并遵循标准 SPC 指南以确定内部碳标准品的超出控制趋势。
黑糖蜜	种植园牌（Plantation Brand）黑糖蜜（Allied 编号 444），购自： Allied Old English 公司（Allied Old English, Inc.） 100 Markley Street Port Reading, NJ 07064 注意：来自其它来源的糖蜜将不会产生同等结果，并且是控制测试可重复性和可再现性的重要因素。
糖蜜溶液	用总体积为一升的去离子水/蒸馏水（根据 ASTM II 类）稀释充足量（大约 50 克/升）黑糖蜜，以在用糖蜜 200 标准碳或糖蜜 250 标准碳处理时产生吸光度为 0.630 至 0.650 的滤液，并且在用糖蜜 400 标准碳处理时产生吸光度为 0.390 至 0.410 的滤液。两种标准碳的糖蜜溶液的制备和标准化参见表 3。

[0093] 根据以下程序制备用于测定糖蜜数的黑糖蜜溶液(“标准化糖蜜溶液”)：

[0094] 1.将约50克黑糖蜜称取到清洁干燥的烧杯中并放在一边,直至水被加热到95℃为止。

[0095] 2.使用有刻度量筒,将1000mL ASTM 2型水添加到不锈钢烧杯中。

[0096] 3.将烧杯用铝箔或大玻璃盖覆盖,置于热板上,并加热至95℃。

[0097] 4.当水达到95℃时,将称重的糖蜜转移到不锈钢烧杯中并搅拌以充分混合。将不锈钢烧杯从热板移除。

[0098] 5.将溶液冷却至室温(约25℃)。

[0099] 6.将来自不锈钢烧杯的糖蜜溶液虹吸到合适的容器中。将一片TYGON管置于烧杯中,因此管的末端距烧杯的底部一英寸。使用移液器球以开始虹吸。将溶液虹吸到单独容器(例如,大玻璃瓶)中。

[0100] 7.丢弃其余烧杯内容物。将糖蜜溶液储存在冰箱中持续至多24小时。在运行检测方法时,将糖蜜溶液保持在冰上。

[0101] 8.将0.46±0.0002g 250糖蜜标准碳称取到清洁干燥的400mL烧杯中。

[0102] 9.将50mL糖蜜溶液移液到烧杯中。在添加糖蜜溶液的同时将烧杯涡旋搅拌,直到250糖蜜标准碳完全润湿为止。

[0103] 10.将烧杯置于热板上,并且将热电偶/温度计置于烧杯中,使得尖端搁置在烧杯的底部上。将溶液加热,直至热电偶/温度计达到98℃,并且秒表启动。将热电偶或温度计移除,并且使溶液煮沸30秒。

[0104] 11.使用先前准备的WHATMAN®3号滤纸通过布氏漏斗通过真空对样品进行过滤。将过滤物用约20mL溶液覆盖,并且丢弃此滤液。对其余部分进行过滤。

[0105] 12.使用以上指定的仪器参数测量并记录滤液在472nm波长下的吸光度。当吸光度介于0.630与0.650之间时,滤液被视为是标准化的(“标准化250滤液”)。

[0106] 13.当测得的吸光度大于0.650时,滤液被视为太暗。在此类情况下,可以将水添加到糖蜜溶液中。为了测定所需的水量,对其余糖蜜溶液的体积进行测量,乘以0.640,并且进一步乘以从步骤12记录的吸光度。从糖蜜溶液的总体积中减去此值,其中结果是将所需体积的水添加到糖蜜溶液中。添加水,并且将溶液充分混合。重复步骤8-13,直到三个连续分析的样品的吸光度值(在472nm下)介于0.630与0.650之间。

[0107] 14.当测得的吸光度小于0.630时,滤液被视为太亮。在此类情况下,可以将更多糖蜜添加到糖蜜溶液中。为了确定要添加的糖蜜的量,对糖蜜溶液的体积进行测量,乘以0.640,并且进一步乘以从步骤12记录的吸光度。从糖蜜溶液的总体积中减去此值,除以10,结果表示应添加到糖蜜溶液中的糖蜜的量(重量)。将所需量的糖蜜添加到小玻璃烧杯中。将约25mL的糖蜜溶液添加到烧杯中以使糖蜜溶解。将烧杯在热板上加热至90℃,并且在之后略微冷却。将内容物添加到糖蜜溶液中并充分混合。重复步骤8-14,直到获得吸光度值(在472nm下)介于0.630与0.650之间的三个连续样品。

[0108] 400标准碳标准化

[0109] 15.将0.46±0.0002克400糖蜜标准碳称取到清洁干燥的400ml烧杯中。

[0110] 16.将50mL糖蜜溶液移液到烧杯中。在添加糖蜜溶液的同时将烧杯涡旋搅拌,直到碳完全润湿为止。

[0111] 17.将烧杯置于热板上,并且将热电偶/温度计置于烧杯中,使得尖端搁置在烧杯的底部上。将溶液加热,直至热电偶/温度计达到98℃,并且秒表启动。将热电偶或温度计移除,并且使溶液煮沸30秒。

[0112] 18.使用先前准备的WHATMAN®3号滤纸通过布氏漏斗通过真空对样品进行过滤。将过滤物用约20mL溶液覆盖,并且丢弃此滤液。对其余30mL部分进行过滤,并将且滤液用于后续测量。

[0113] 19.使用2.5mm固定光程池测量并记录滤液在472nm的波长下的吸光度。当测得的吸光度介于0.390与0.410之间时,滤液被视为是标准化的。

[0114] 20.当测得的吸光度大于0.410时,滤液被视为太暗。在此类情况下,可以将水添加到糖蜜溶液中。为了测定所需的水量,对其余糖蜜溶液的体积进行测量,乘以0.400,并且进一步乘以从步骤19记录的吸光度。从糖蜜溶液的总体积中减去此值,其中结果是将所需体

积的水添加到糖蜜溶液中。添加水,并且将溶液充分混合。重复步骤8-13,直到测得的三个连续分析的样品的吸光度值(在472nm下)介于0.390与0.410之间。

[0115] 21.当吸光度小于0.390时,溶液被视为太亮。在此类情况下,可以将更多糖蜜添加到糖蜜溶液中。为了确定要添加的糖蜜的量,对糖蜜溶液的体积进行测量,乘以0.640,并且进一步乘以从步骤19记录的吸光度。从糖蜜溶液的总体积中减去此值,除以10,结果表示应添加到糖蜜溶液中的糖蜜的量(重量)。将所需量的糖蜜添加到小玻璃烧杯中。将约25mL的糖蜜溶液添加到烧杯中以使糖蜜溶解。将烧杯在热板上加热至90℃,并且在之后略微冷却。将内容物添加到糖蜜溶液中并充分混合。重复步骤15-21,直到获得吸光度值(在472nm下)介于之间的三个连续样品,由此产生供后续使用的标准化糖蜜溶液。

[0116] 样品分析

[0117] 根据以下程序对样品进行分析:

[0118] 1.提供未知糖蜜数的碳样品并对其进行研磨,直到95%或更多糖蜜穿过325目筛。如果样品不是来自近期产生,则将其在使用前在150℃下干燥至恒定重量。以相同方式制备标准碳内部碳标准品。将等量粉碎,以确保材料的精细度相当。

[0119] 2.将经干燥的粉碎化碳样品的0.46±0.0002克部分称重到单独的清洁且干燥的400mL烧杯中。

[0120] 3.准备用于样品过滤的过滤设置。将WHATMAN®3号过滤圈置于布氏漏斗中。将漏斗连接到250mL过滤烧瓶,并且启动真空过滤。添加50mL滤纸悬浮液,同时确保涂覆滤纸圈的整个表面。将所有液体排出后,将收集在过滤烧瓶中的滤液丢弃。

[0121] 4.将50mL标准化糖蜜溶液移入到含有待分析的碳的烧杯中。在添加标准化糖蜜溶液的同时将烧杯涡旋搅拌,直到碳完全润湿为止。

[0122] 5.将烧杯置于热板上,并且将热电偶或温度计置于烧杯中,使得尖端搁置在烧杯的底部上。将溶液加热,直到热电偶读数为98℃,并且秒表启动。将热电偶或温度计移除,并且使溶液煮沸30秒。

[0123] 6.使用先前根据步骤3准备的WHATMAN®3号滤纸通过布氏漏斗通过真空对样品进行过滤。将过滤器用约20mL样品覆盖,并且丢弃此滤液。对其余部分进行过滤。

[0124] 7.使用2.5mm固定光程KLETT™Summerson池测量并记录滤液在472nm的波长下的吸光度。使用去离子水或蒸馏水作为参考。

[0125] 8.糖蜜数计算如下:

[0126] 糖蜜数=(A×B)/C

[0127] 其中A为标准碳(250或其它)的糖蜜数;B为针对250标准碳或其它标准碳的三次测定的平均吸光度;并且C为所分析的活化碳的滤液的吸光度。

[0128] 9.使用常规舍入技术将糖蜜数报告为十的最接近的增量。(例如226=230)

[0129] 实例1

[0130] 对于实例1,制备12x 40颗粒状活化碳的样品,以供在固定床或移动床中用于对水性液体和有机液体进行纯化和脱色。样品是由烟煤形成的再团聚的活化碳。首先将烟煤粉碎成粉末,随后向粉末中添加粘结剂。然后将粉末和粘结剂再团聚成团块。在团块化后,将团块压碎并进行大小设定。大小设定仅保留介于12目(1.70mm孔大小)与40目(0.425mm孔大小)之间的粒度。注意,如本文所述,目大小按US目大小。样品批次的平均粒径介于0.9mm与

1.1mm之间,并且粒度大于12目(1.70mm)的颗粒状活化碳的量不超过5.0wt.%。粒度小于40目(0.425mm)的颗粒状活化碳的量不超过4wt.%。将压碎且大小设定的颗粒碳化,随后热活化。在热活化之后,实例1的颗粒状活化碳的水分含量在通过ASTM D2867测量时小于2wt.%,并且磨损值在通过AWWA B604测量时为75,并且表观密度如通过ASTM D2854-09测量的为0.49g/cm^3。

[0131] 实例2

[0132] 以实例1中描述的相同方式制备再团聚的颗粒状活化碳的样品,不同之处在于活化被执行使得所产生的产物的表观密度为0.42g/cm^3。

[0133] 实例3

[0134] 以实例1中描述的相同方式制备再团聚的颗粒状活化碳的样品,不同之处在于执行活化使得所产生的产物的表观密度为0.38g/cm^3。

[0135] 比较实例1(C1)

[0136] 制备用于比较实例1的颗粒状活化碳的样品。在比较实例1中,样品为由椰子壳形成的活化碳。首先将椰子壳通过慢热解进行处理以形成炭。根据ASTM D2862-16进行大小设定以仅保留介于12目(1.70mm孔大小)与40目(0.425mm孔大小)之间的粒度。粒度大于12目(1.70mm)的颗粒状活化碳的量不大于5wt.%。粒度小于40目(0.425mm)的颗粒状活化碳的量不超过4wt.%。接下来对大小设定的颗粒进行活化。如通过ASTM D3802测量的,所产生的颗粒状活化碳的硬度值为至少95。如通过ASTM D2854测量的,所产生的颗粒状活化碳的表观密度为0.48g/cm^3。

[0137] 比较实例2(C2)

[0138] 制备用于比较实例2的颗粒状活化碳的样品。在比较实例2中,样品为由烟煤形成的再团聚的活化碳。首先将烟煤粉碎成粉末,随后向粉末中添加粘结剂。然后将粉末和粘结剂再团聚成团块。在团块化后,将团块压碎并进行大小设定。根据ASTM D2862-16进行大小设定以仅保留介于12目(1.70mm孔大小)与40目(0.425mm孔大小)之间的粒度。大小大于12目(1.70mm)的颗粒的量不超过5wt.%。大小小于40目(0.425mm)的颗粒的量不超过4wt.%。接下来对压碎且大小设定的团块进行碳化,然后进行热活化。通过ASTM D3802测量的硬度值为至少75。通过ASTM D2854测量的表观密度为0.54g/cm^3。

[0139] 比较实例3(C3)

[0140] 还对由基于商业来源的褐煤的颗粒状活化碳制备的样品进行了测试。HYDRODARCO 4000是基于褐煤的颗粒状活化碳,所述基于褐煤的颗粒状活化碳根据ASTM D2862-16进行大小设定以仅保留介于12目(1.70mm孔大小)与40目(0.425mm孔大小)之间的粒度。粒度大于12目(1.70mm)的颗粒状活化碳的量不大于5wt.%。粒度小于40目(0.425mm)的颗粒状活化碳的量不超过4wt.%。

[0141] 比较实例4(C4)

[0142] 对由商业来源的活化碳制备的样品进行了测试。比较实例4的活化碳是通过对烟煤进行直接活化形成的颗粒状活化碳。

[0143] 结果

[0144] 对实例1-3和比较实例1-4在去除指定的全氟和多氟烷基物质方面的有效性进行了测试。根据ASTM D6586制备六个床,每个床仅由实例1-3和比较实例1-3中的每个实例的

活化碳组成。根据EPA方法537 1.1版方法进行测试,所述方法通过如上制备的快速小刻度柱测试(RSSCT)测量颗粒状活化碳在水性系统中对污染物的吸附。使水供应穿过床,并且以指定间隔测量在出口处全氟和多氟烷基物质的浓度。为了对床的大小进行归一化,结果以“床体积”为单位报告,所述床体积是穿过活化碳床的水的体积除以床本身的体积。在测试期间,注意到全氟和多氟烷基物质的25%的浓度“穿透”活化碳床的点。对于指定的吸附剂,25%穿透时较高的床体积意味着相同量的吸附剂吸附了更大量的全氟和多氟烷基物质且因此更有效。

[0145] 在结果中,PFOA为全氟辛酸(也被称为IUPAC命名法十五氟辛酸或简单地C8)。对实例1-3和比较实例1-4的可以在至少25%的浓度的污染物PFOA“穿透”活化碳床之前穿过活化碳的床的水的量,即在经过滤的水中检测到的量进行测试。结果在下表3中示出。还对实例1-3和比较实例1-3的可以在至少25%的浓度的污染物4:2FtS“穿透”活化碳床之前穿过活化碳的床的水的量进行测试。4:2FtS为4:2氟调聚物磺酸,并且为具有低分子量使得其难以吸附的全氟和多氟烷基物质。基于实例1-3和比较实例C1-C4的测试,获得了以下结果:

[0146] 表3

[0147]

实例	规格测试					性能测试	
	ρ_b (g/cm^3)	IV_g (mg/g)	IV_v (mg/cm^3)	MN_g	MN_v	25%穿透时的 床体积当量	
						PFOA	4:2 FtS
1	0.49	1092	535	228	112	21740	
2	0.42	1278	537	435	183	38400	
3	0.38	1427	542	826	314	79750*	
C1	0.50	1174	586	134	67	2078	
C2	0.54	1027	558	189	103	13596	98337
C3	0.38	604	228	154	157	9156	14196
C4	0.35	1018	356	288	101	4462	21443

[0148] *外推值

[0149] 结果还在图3、4A和4B中示出。图3描绘了在柱流出物中测得的PFOA的归一化浓度对穿过活化碳吸附剂床的水的床体积数。在这些实验中,进入水中存在一定浓度的PFOA。水平线与在活化碳吸附剂床的出口端口处测得的PFOA的初始浓度的25%相对应。因此,在图3中,所绘制曲线的存在于水平线下方的部分越大,性能越好。

[0150] 图4A在水平轴线上描绘了直到25%的PFOA穿透活化碳吸附剂床时床体积数。如以上描述的,进入水中存在一定浓度的PFOA。数据点的每个竖直对表示单个实验测试。例如,虚竖直线表示测试的单一材料,并且在约10,000床体积下表现出25%PFOA穿透。所述材料的体积糖蜜数为约160cm^{-3}(由通过竖直线连结的正方形表示),并且体积碘数为约250mg/cm^3(由通过竖直线连结的菱形表示)。提供了与每个样品相对应的体积碘数和体积糖蜜数两者的最佳拟合线。

[0151] 图4B描绘了在床的出口端口处测得的25%PFOA的床体积当量随样品的体积糖蜜数的变化。样品中的每个样品与图4A中示出的那些样品相同。还发现了两种相关性。首先,对数据点中的所有数据点进行了总体相关性,这使R^2值为0.8968。这表示拟合性差。然而,诸位发明人还发现,如果对排除了体积碘数小于约450mg/cm^3并且体积糖蜜数小于约100cm^{-3}的那些数据点的所有数据点进行了第二相关性,则R^2值提高至0.9928,这表明最佳拟合。

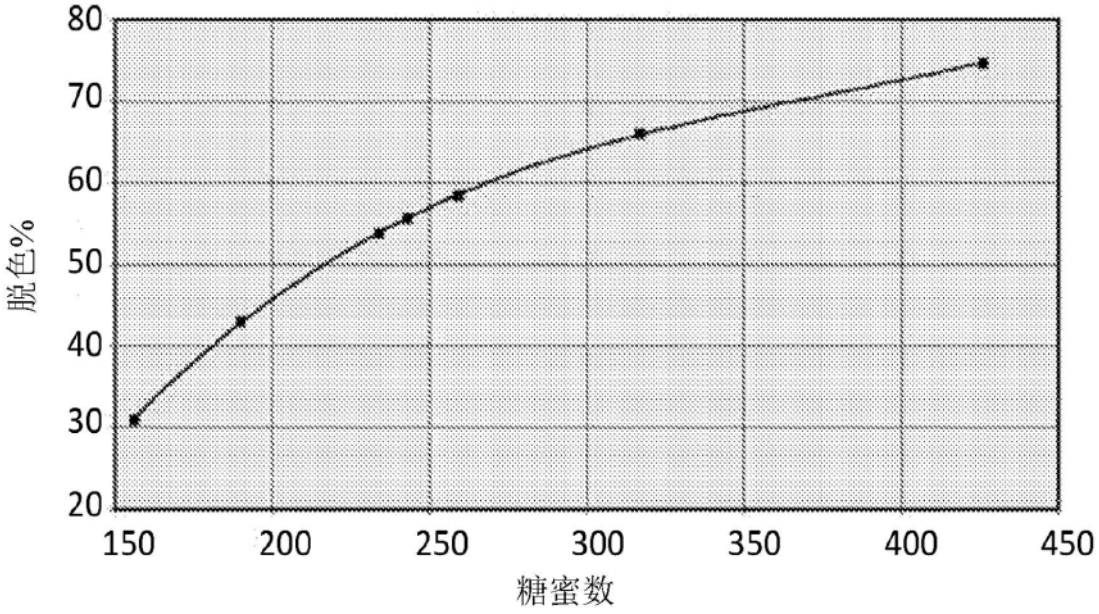

80
70
60
50
40
30
20
脱色%
150
200
250
300
350
400
450
糖蜜数

图1

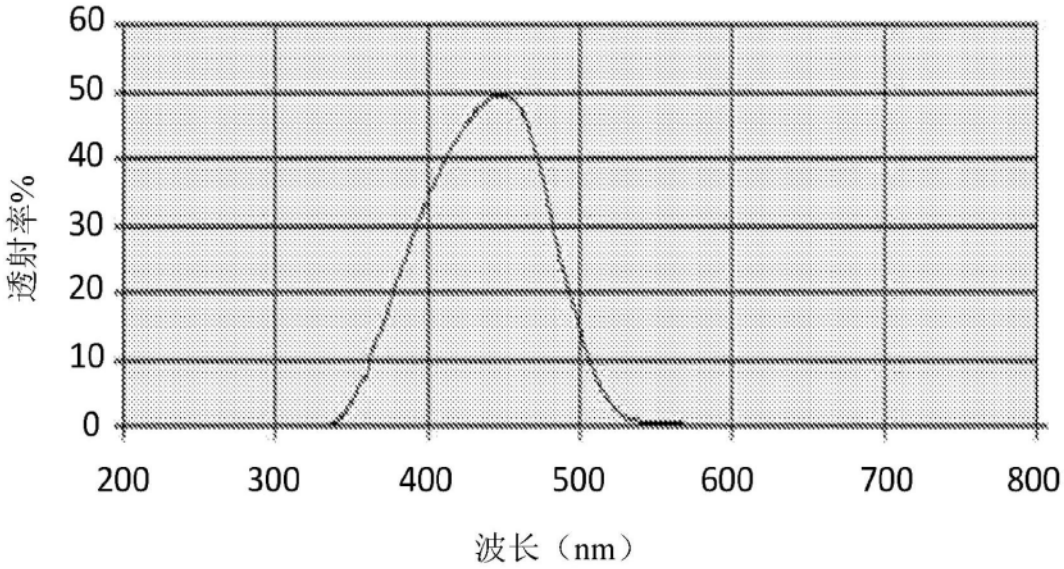

60
50
40
30
20
10
0
透射率%
200
300
400
500
600
700
800
波长（nm）

图2

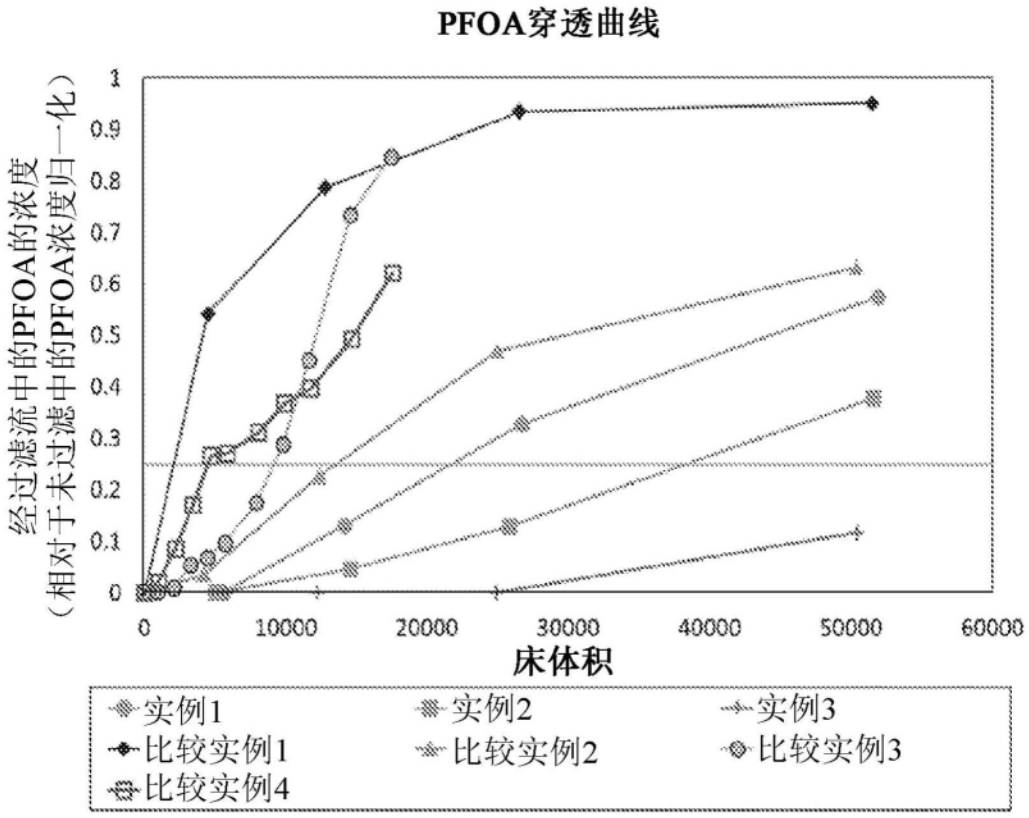

PFOA穿透曲线
经过滤流中的PFOA的浓度
（相对于未过滤中的PFOA浓度归一化）
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
床体积
实例1
实例2
实例3
比较实例1
比较实例2
比较实例3
比较实例4

图3

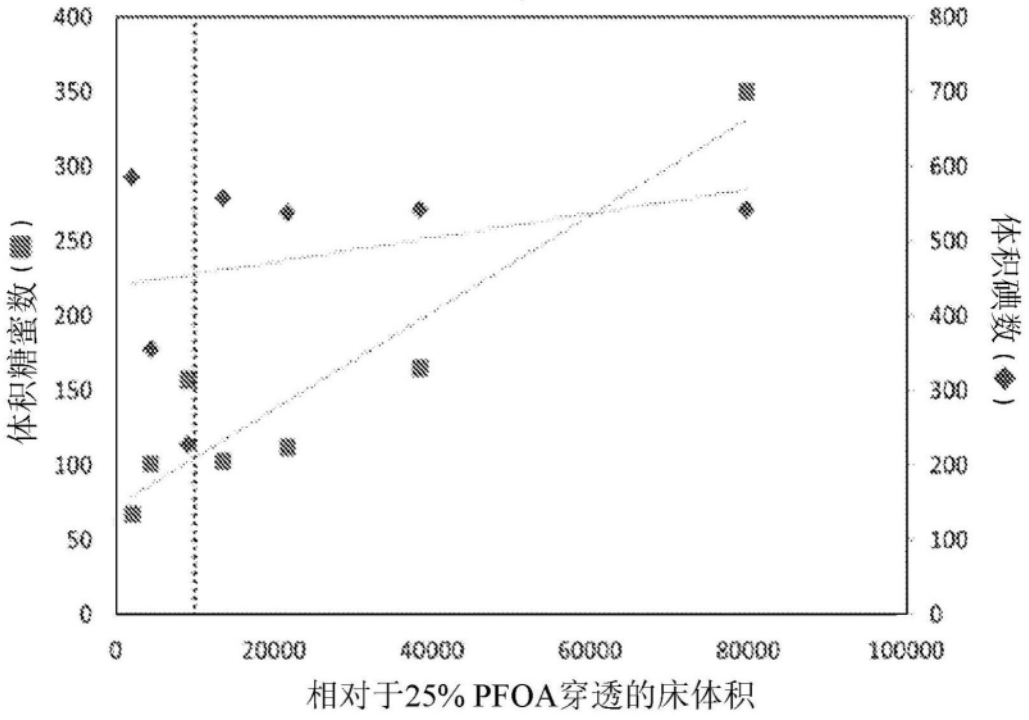

体积糖蜜数（■）
体积碘数（◆）
0
50
100
150
200
250
300
350
400
0
100
200
300
400
500
600
700
800
0
20000
40000
60000
80000
100000
相对于25% PFOA穿透的床体积

图4A

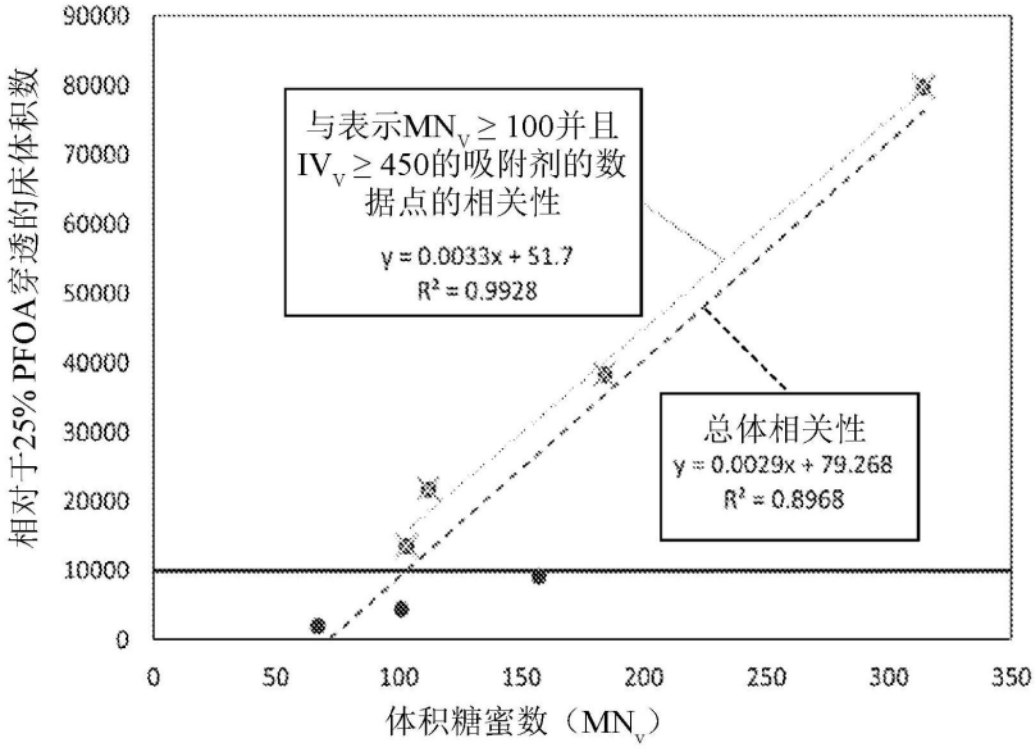

90000
80000
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
相对于25% PFOA穿透的床体积数
0
50
100
150
200
250
300
350
体积糖蜜数（MNV）
与表示MNV ≥ 100并且IVV ≥ 450的吸附剂的数据点的相关性
y = 0.0033x + 51.7
R² = 0.9928
总体相关性
y = 0.0029x + 79.268
R² = 0.8968

图4B