



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104066503 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 24

(21) 申请号 201180075553. 8

C02F 1/42 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 15

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 06. 13

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2011/003051 2011. 12. 15

(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/088185 EN 2013. 06. 20

(71) 申请人 通用电气公司
地址 美国纽约州

(72) 发明人 K·达斯 S·苏雷什

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001

代理人 林毅斌 林森

(51) Int. Cl.
B01J 20/24 (2006. 01)
C02F 1/44 (2006. 01)

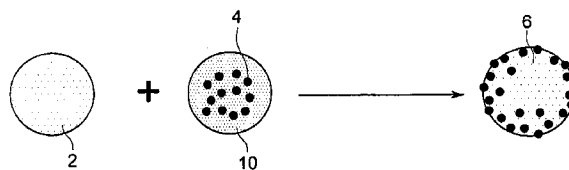
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

砷污染治理方法和用于此方法的包覆吸附剂的组合物

(57) 摘要

本发明提供了用于形成纳米尺寸的氧化铁或羟基氧化铁粒子分散物的方法, 其中所述粒子包覆在载体基片上。本发明还提供了包覆吸附剂的组合物, 所述组合物包括吸附在所述基质表面上的纳米尺寸的氧化铁或羟基氧化铁颗粒。本发明还公开了使用所述包覆吸附剂的组合物来降低含水介质中砷水平的方法。本发明还提供了水净化装置, 所述水净化装置包括吸附剂层。



1. 降低含砷含水介质中砷浓度的方法,所述方法包括:
使所述含水介质与包覆吸附剂的基质接触;使砷吸附在所述包覆吸附剂的基质上,其中所述包覆吸附剂的基质包括包覆了氧化铁或羟基氧化铁纳米颗粒的微颗粒基质。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述砷浓度被降低到 10ppb 以下。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述氧化铁/羟基氧化铁纳米颗粒具有约 20 至 100 纳米的颗粒大小。
4. 权利要求 1 的方法,其中所述接触之后,所述含水介质与适宜于降低所述含水介质微生物含量的精制单元接触。
5. 权利要求 1 的方法,其中所述微颗粒基质具有约 10 至 200 微米的颗粒大小。
6. 权利要求 5 的方法,其中所述微颗粒基质是 Celite 硅藻土。
7. 权利要求 5 的方法,其中所述微颗粒基质是水稻壳灰。
8. 权利要求 5 的方法,其中所述微颗粒基质是生硅藻土。
9. 一种水净化器,所述水净化器包括:
用于输入含砷进水的进口;
设置在所述进口的下游的前滤器,用于把所述进水中的悬浮固体减到最少;
在所述前滤器下游的吸附床;和
用于排出降低了含砷量的水的出口,其中所述吸附床包括包覆吸附剂的基质,所述基质包括包覆氧化铁或羟基氧化铁纳米颗粒的微颗粒基质,并且其中所述微颗粒基质选自 Celite 硅藻土、生硅藻土、水稻壳灰或其结合。
10. 权利要求 9 的水净化器,所述水净化器还包括在所述进口下游和所述出口上游之间的精制单元,用于降低进水的微生物含量、颜色或气味。
11. 权利要求 10 的水净化器,其中所述精制单元包括细菌生长抑制剂。
12. 权利要求 10 的水净化器,其中所述细菌生长抑制剂包括银。
13. 权利要求 10 的水净化器,其中所述精制单元是可更换的筒。
14. 权利要求 9 的水净化器,其中所述吸附床包括所述包覆吸附剂的基质的填充柱。
15. 权利要求 9 的水净化器,其中所述前滤器包括超过滤(UF)膜或微过滤(MF)膜。
16. 形成包覆吸附剂的基质的方法,所述方法包括:
提供含水介质和微颗粒基质;
在所述含水介质中加入所述微颗粒基质、氯化铁溶液和盐酸溶液;
加热所述含水介质至约 98-100°C,以形成该包覆吸附剂的基质;
从所述加热介质分离所述包覆吸附剂的基质,其中所述微颗粒基质具有约 10 至 200 微米的颗粒尺寸,选自 Celite 硅藻土、生硅藻土和水稻壳灰或其混合物,并且其中所述包覆吸附剂的基质颗粒被具有约 20 至 100 纳米颗粒尺寸的氧化铁或羟基氧化铁纳米颗粒包覆。
17. 权利要求 16 的方法,所述方法还包括清洗分离出来的包覆吸附剂的基质,并监测来自所述清洗步骤的洗涤水的选自铁含量、氯化物含量、导电率和 pH 值或其结合的一个或多个参数。
18. 权利要求 16 的方法,其中所述含水介质的 pH 值维持在约 1-2。
19. 权利要求 16 的方法,所述方法还包括在约 100°C 的烘箱中干燥所述洗涤分离的固体。

砷污染整治方法和用于此方法的包覆吸附剂的组合物

技术领域

[0001] 本申请涉及用于形成包覆在载体微颗粒基质上的纳米尺寸的氧化铁或羟基氧化铁颗粒的方法；涉及包覆吸附剂的组合物，所述组合物包括吸附在所述基质表面上的纳米尺寸的氧化铁或羟基氧化铁颗粒；还涉及使用所述包覆吸附剂的组合物来减少含水介质中砷水平的方法。

背景技术

[0002] 砷是一种天然存在于地壳上的元素，并可被发现于许多自然生态系统中。发现来自印度和孟加拉国不同地区的中间蓄水层的地下水含有高于允许极限 50ppb 的砷。在长期暴露于砷的条件下，许多器官将可能受损，皮肤色素可能出现沉着，头发可能脱落和指甲可能停止生长。与砷有关的健康状况一般不是急性的，而更多的是包括癌症，主要是皮肤癌。砷可能导致低出生体重和自发流产。WHO 推荐的砷极限值为 10ppb。因而，来自许多管井和手动泵的水可能不适合人类使用。因此，地下水的砷污染被认为是严重的公共健康问题，因为在印度的公共场所，地下水基本满足了 80% 以上饮用水需要。砷的存在没有迹象，因为砷无嗅、无色而且无味。

[0003] 当前已经研究出和正在一些使用把砷浓度降低到可以接受的水平的方法。这些方法包括利用氯化铁和硫酸铁进行絮凝和沉淀、离子交换、反渗透和利用活性炭和活性氧化铝的吸附作用。这些方法的效力有限。此外，这些方法成本相当高，而且一般对于处理大体积的水在应用上比预想的要窄。这些方法产生淤泥，它需要脱水或凝固和最后作为危险废物的填埋存储。而且这些尤其取决于达到砷的特定氧化态所要求的 pH 值。一些砷污染整治处理要求附加的氧化步骤，以便把亚砷酸盐转换为砷酸盐。本发明的污染整治方法不要求附加的氧化处理，而且不取决于 pH 值。

发明内容

[0004] 在一个示例性实施方案中，提供一种降低含水介质中砷含量的方法，其中该介质中的砷与包覆吸附剂的基质接触，所述包覆吸附剂的基质是包覆氧化铁 / 羟基氧化铁颗粒的微颗粒基质。在一个实施方案中，所述基质选自 Celite 硅藻土 (Celite)、生硅藻土 (raw diatomite) 和水稻壳灰 (rice husk ash)。

[0005] 在一个实施方案中，在含砷的含水介质与所述包覆吸附剂的基质接触之后，所述介质中的砷浓度有利地被降低到小于 10ppb 砷。

[0006] 在本发明的另一方面，覆盖在所述基质上的氧化铁 / 羟基氧化铁纳米颗粒具有约从 20 至 100 纳米的颗粒尺寸。与所述包覆吸附剂的基质接触之后，所述含水介质可与适宜于降低所述含水介质的微生物含量、气味和 / 或颜色的精制单元 (polishing unit) 接触。

[0007] 在本发明的某些实施方案中，所述基质将具有约 10 至 200 微米的颗粒尺寸分布范围。

[0008] 在本发明的另一方面，提供一种水净化器，所述水净化器包括使含砷进水进入其

中的进口,和位于该进口下游,设置用于排出含砷量降低后的水的出口。所述水净化器可包括多个可更换的筒状单元,而在某些实施例中,在该进口下游设置前滤器,以减少进水中的悬浮固体。在该前滤器下游可设置吸附床并与该前滤器流体连通。该吸附床中包括众多包覆吸附剂的微颗粒,所述微颗粒用于当与进水接触时降低所述进水的含砷量。该包覆吸附剂颗粒包括由 Celite 硅藻土、生硅藻土、水稻壳灰或其结合组成的基质和所述基质上的吸附剂覆层。所述吸附剂覆层包括颗粒尺寸约从 20 至约 100 纳米数量级的氧化铁 / 羟基氧化铁纳米颗粒。在其他实施方案中,所述水净化器包括位于该吸附床下游和该出口上游的精制段。所述精制段适宜于降低进水的微生物含量、颜色和 / 或气味。在某些实施方案中,所述精制段包括诸如银金属等细菌生长抑制剂。在某些实施方案中,所述吸附床可包括包覆吸附剂的颗粒的填充柱,而前滤器可包括超过滤 (UF) 或微量过滤 (MF) 膜。

[0009] 本发明的其他方面涉及形成包覆吸附剂的基质的方法,所述方法包括提供由 Celite 硅藻土、生硅藻土和水稻壳灰及其混合物组成的基质微颗粒。所述基质颗粒具有从约 10 至 200 微米的颗粒尺寸。将所述基质颗粒加到含水介质中,另外还加入氯化物和 HCl。在搅拌中把该介质加热至约 98–100°C。这些反应物维持悬浮状态约 24 小时,然后使固体从该介质分离。

[0010] 取决于这些反应物,就是说,氯化铁和盐酸与该含水介质一起是缓慢加热 (缓慢成核作用) 还是快速加热 (快速成核作用),以达到要求的温度 100°C,形成了不同的含铁物质。在快速成核法的情况下,所得的产物是尺寸为约 100nm 的球形氧化铁 (Fe_2O_3) 纳米颗粒。在缓慢成核法的情况下,产物是羟基氧化铁 (FeOOH)。这些羟基氧化铁颗粒呈棒状,并具有约 20–40nm (宽度) 和约 200nm (长度) 的颗粒分布。应该指出,该氧化铁 (Fe_2O_3) 纳米颗粒在不同的条件下形成。例如,在“快速”成核实施方案中,把水加热至约 100°C,然后把氯化铁和催化剂 (即 HCl) 加到该热水中。瞬间形成 Fe_2O_3 纳米颗粒:经 XRD 表征为单相产物。在另一称为“缓慢”成核法的方面,把水、氯化铁和 HCl 一起放入该反应容器中,缓慢加热该混合物。在该“缓慢”成核法中,当混合物的温度达约 70°C 时,开始水解,并开始形成 FeOOH 纳米颗粒。然后,使 FeOOH 纳米颗粒的形成持续至该反应混合物的温度达约 100°C。再次,经 XRD 表征为单相产物。

[0011] 分离的固体经特征众多包覆吸附剂的基质微颗粒,具有吸附地包覆在该基质上的氧化铁 / 羟基氧化铁颗粒。所述氧化铁 / 羟基氧化铁颗粒具有从约 20 至 100 纳米的颗粒尺寸。经固 / 液分离之后,可以洗涤分离的固态材料,可以针对选自铁含量、氯化物含量、导电率和 pH 值的一个或多个参数来监测该清洗步骤。在另一个示例性实施方案中,在该反应过程中,所述含水介质维持在约 1–2 的 pH 值上。

[0012] 附图概述

[0013] 图 1 是举例说明按照本发明制备包覆的吸附剂的方法的示意图;

[0014] 图 2 是显示包含所述包覆吸附剂的颗粒的容器或筛的示意图;

[0015] 图 3 是包括可更换的筒或包覆吸附剂的颗粒层的水净化器的示意图;以及

[0016] 图 4 是表示按照本发明说明书实施例 2 的砷污染整治水平。

具体实施方式

[0017] 本发明的示例性实施方案涉及组合物、形成该组合物用的方法和用于降低水系统

(包括便携式水系统)中砷水平的水净化器。在一个实施方案中,提供了组合物,所述组合物包括选自 Celite 硅藻土(煅烧硅藻土)、生硅藻土和水稻壳灰或其混合物的基质,其中所述基质用氧化铁/羟基氧化铁纳米颗粒包覆。

[0018] 在另一个示例性实施方案中,提供了通过快速成核法合成氧化铁/羟基氧化铁纳米颗粒,并用所述纳米颗粒原位包覆在上述基质上,形成包覆吸附剂的组合物的方法。就上述基质而言,可举的例子有 Celite 硅藻土(亦称作 diatomite 硅藻土或 kieselgur 硅藻土),所述 Celite 硅藻土是一种天然存在的软质、硅质、多孔材料,一般具有 10 和 200 微米之间的颗粒尺寸。Celite 硅藻土含有 80-90%氧化硅、2-4%氧化铝和 0-5 至 2%氧化铁。还可提及的例子有生硅藻土,所述生硅藻土在成分上类似于 Celite 硅藻土。还可作为例子的有其他天然存在的原材料,即水稻外壳,燃烧时产生水稻壳灰,其也具有高度硅质(80-90%氧化硅和 5-10%活性碳),为多孔材料,并具有一般在 50 至 100 微米之间的颗粒尺寸。RHA 也可用作基质,其上涂覆纳米尺寸的氧化铁/羟基氧化铁颗粒。

[0019] 在另一个实施例中,当饮用水与所述包括吸附在上述基质上的氧化铁/羟基氧化铁纳米颗粒的包覆吸附剂的组合物接触时,饮用水中的砷水平降低。优选该相互作用除去水中的 $\text{As}^{(\text{III})}$ 水平至 $< 10\text{ppb}$ 。认为该包覆的纳米颗粒提供增大的表面积,并由此增加在其上发生接触的有效位点,当包覆吸附剂的组合物填充在柱等中时,它们在这样的接触过程中提供一个弯曲的路径让饮用水穿过。

[0020] 认为包覆的纳米颗粒与饮用水中的砷物质互相作用,形成砷-铁络合物,它可以表征为不可浸出的二齿螯合双核络合物 $-\text{Fe}-\text{O}-\text{As}-\text{O}(\text{OH})-\text{Fe}-$,吸附在所述包覆的基质上。因而,处理过的水中砷水平大大降低。包括这样的包覆纳米颗粒的床最优地起作用,直至没有足够可用于与砷物质相互作用的活性氧化铁/羟基氧化铁位点为止。这些活性位点的浓度缓慢下降,导致效率下降。一旦这些位点达到饱和,所述床便不再能有效地除砷,进口和出口两者的浓度将相等。

[0021] 现参见附图 1,其中示意地表示 Celite 硅藻土、生硅藻土或水稻壳灰基质颗粒 2 和在含水介质 10 中悬浮的氧化铁/羟基氧化铁纳米颗粒 4。所述氧化铁/羟基氧化铁纳米颗粒吸附在所述基质表面上,形成包覆吸附剂的颗粒 6。通过酸水解反应,利用 HCl 作为催化剂促进 FeCl_3 在含水介质中水解,形成氧化铁/羟基氧化铁颗粒。氧化铁/羟基氧化铁颗粒是纳米尺寸的,数量级为约 20-100nm。

[0022] 然后,如图 2 所示,多个包覆吸附剂的颗粒 6 被设置在其他配置的层上,所述其他配置可构建成过滤筒 8。使所需的含砷水介质与过滤筒接触,以减少该介质中砷。

[0023] 现参见图 3,其表示按照本发明的一个示例性实施方案的集成水净化器。如图所示,流水从进口 20 靠重力进入,从上游向下游通过粗过滤器或预过滤器段 22,然后到包括所述包覆吸附剂的颗粒的吸附床 28,接着通过精制段 30,如图所示在 32 处排出该装置,其中这样处理后的含水介质呈现降低了的砷含量。组件 22,28,30 的全部或一些可以采取模块、可更换的盘形筒或可更换的过滤单元的形式。粗粒砂过滤段 22 可以包括粗过滤器(亦称预过滤器),用于去除悬浮固体。另外,所述预过滤器可包括设计来捕获悬浮颗粒的纤维层或膜。以下列出的过滤介质可作为示例:尼龙 66、聚四氟乙烯、聚丙烯、树脂粘结的玻璃纤维和纤维素材料。

[0024] 另外,该粗过滤器或前滤器 22 可包括传统的超过滤(UF)和/或微量过滤(MF)膜。

如现有技术已知, UF 膜设计来除去 0.01-1.0 微米数量级的胶态颗粒, 而 MF 膜设计来除去大于 1.0 微米的颗粒物质。UF 或 MF 膜可用诸如聚 1,1-二氟乙烯 (PDF) 等聚合物材料, 或诸如氧化钛、氧化锆或氧化铝等陶瓷材料制成。UF 或 MF 膜的物理外形可以是空心纤维、管形、平坦的薄片或缠绕成螺旋形。水通过空心纤维 UF 或 MF 膜流动的方向可以是从小向外或从内向外。优选的 UF 膜是由 GE 销售的“Zeeweed”™ 技术产品。

[0025] 除砷层或吸收床 28, 例如, 可以是填充浸渍了包覆吸附剂的组合物的玻璃或木炭柱, 就是说, 所述纳米颗粒氧化铁 / 羟基氧化铁颗粒吸附在所需的基质上。该层 28 与层 22 在流体中接触。从层 22 离开的流动的水与吸附床 28 中的包覆吸附剂的颗粒接触, 以把水中的 $As^{(III)}$ 水平降至 10ppb 或者更低。

[0026] 精制段 30 位于吸附床 28 的下游并与所述吸附床 28 液体接触。若有必要, 精制单元 30 可以用来降低微生物含量、颜色、气味等。在一个实施方案中, 该精制单元可由可更换的筒类型组成, 而在一个实施方案中, 包括细菌生长抑制剂。在一个优选的实施例中, 所述细菌生长抑制剂是诸如银等低聚动态 (oligo-dynamic) 金属。还可提及的有诸如活性碳等其他材料。精制单元 30 可以包括诸如微孔碳过滤块、镀银微孔碳过滤块、颗粒状活性碳、镀银颗粒状活性碳、微孔陶瓷过滤块、超滤膜、纳米过滤膜、螯合阳离子交换树脂、强酸阳离子交换树脂、弱酸阳离子交换树脂、强碱阴离子交换树脂、弱碱阴离子交换树脂、微孔阴离子交换树脂、颗粒状吸收剂、碘化离子交换树脂和专用除铅介质。如图所示, 降低了砷含量的便携式水在 32 处排出过滤装置。

[0027] 实施例

[0028] 现用以下实施例举例说明本发明, 这些实施例只想要达到举例说明的目的, 而不应看作是要限制本发明的范围或其可以实施的方式。

[0029] 实施例 1- 颗粒的包覆 - 一般方法

[0030] 把氯化铁和 HCl 加入水中, 并巴水加热至约 100°C。此后, 把 Celite 硅藻土颗粒、生硅藻土和 / 或水稻壳灰颗粒加到该热水中, 而且在轻微搅动下使这些反应物维持悬浮 24 小时。把固体从液体分离, 并把这样包覆的颗粒在 100°C 烘箱中烘干 10-12 小时, 接着用水清洗, 除去未反应的氯化铁、HCl 和未吸附的氧化铁 / 羟基氧化铁纳米颗粒。通过测量 pH 值、离子导电率和铁含量, 监测清洗的完成。该产物进一步在所述 100°C 烘箱中再烘干 10-12 小时。

[0031] HCl 用作催化剂, 促进 $FeCl_3$ 的水解。以不同量的 HCl (对于 12g (0.073 摩尔) $FeCl_3$ /665mL H_2O , 用 0.1ml、0.2ml、0.5ml、0.75ml、1ml、3ml 和 5ml 的 HCl) 进行了试验。发现这样合成的氧化铁 / 羟基氧化铁纳米颗粒是约 50-100nm 的数量级。该反应在 1-2 的酸性 pH 值下进行。测量洗涤水的 pH 值、导电率和铁含量。该测量方法的第一步包括鉴定洗脱水中的氯化物 (这用硝酸银完成)。清洗过程一般一直进行到 pH 为约 5。标志清洗步骤完成的其他参数包括导电率测量, 得到约 0.1mS/cm 的洗涤水导电率, 和约 10-20ppb 的洗涤水铁含量 (来自电感耦合等离子体分析)。

[0032] 实施例 2-(用包覆的颗粒清除砷)

[0033] 来自柱顶容器的含砷溶液的 $As^{(III)}$ 物质, 通过 40mm 内径的填充床玻璃柱, 其中包含氧化铁 / 羟基氧化铁包覆的基质, 就是说, 颗粒分布约在 20 和 200 微米之间的用玻璃棉和砂支持的 Celite 硅藻土、生硅藻土或水稻壳灰。从 500ppb 的输入浓度开始, 输出的水中

的砷浓度降低到 $< 10\text{ppb}$ 。亚砷酸盐污染整治结果作为所通过的体积（单位升）的函数示于图 4。

[0034] 尽管本发明已经通过具体的实施例进行了描述,但显然本发明的许多其他形式和改变对于本专业的技术人员将是显而易见的。后附的权利要求书和本发明通常应解释为覆盖全部这样的显而易见的形式和改变。

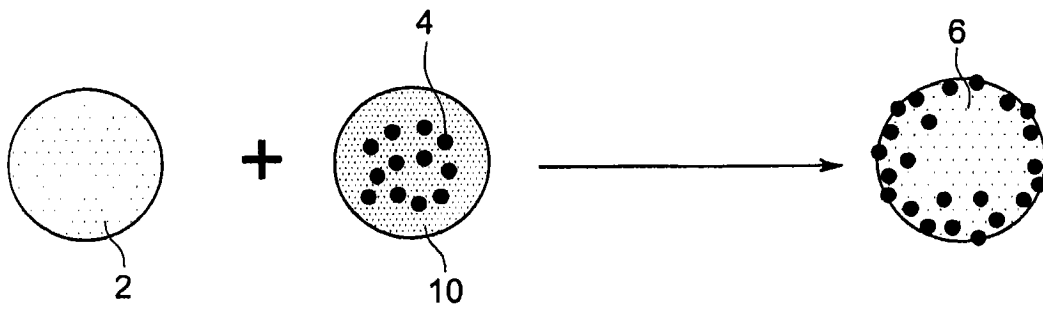


图 1

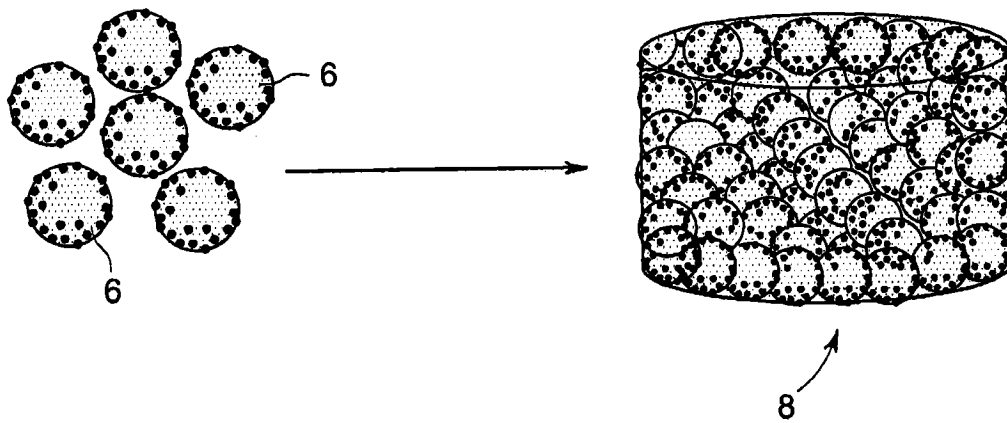


图 2

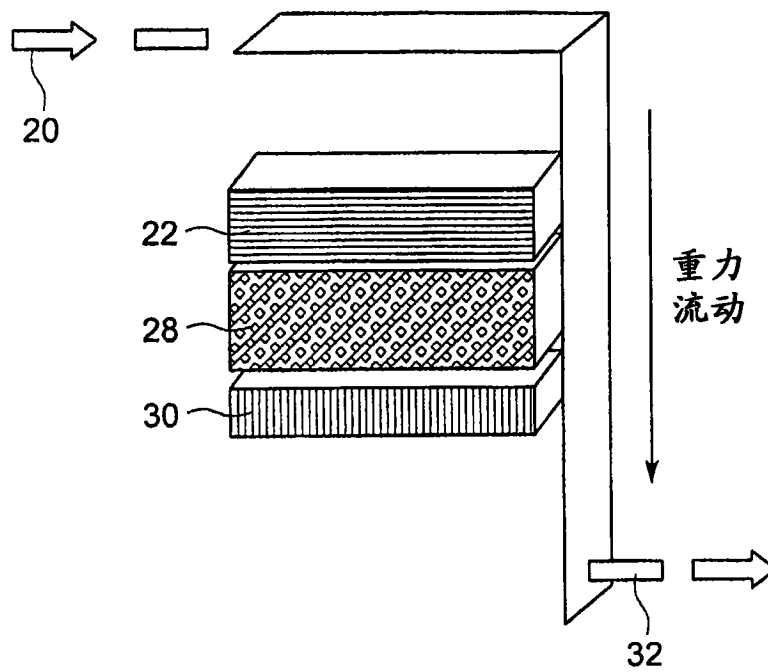


图 3

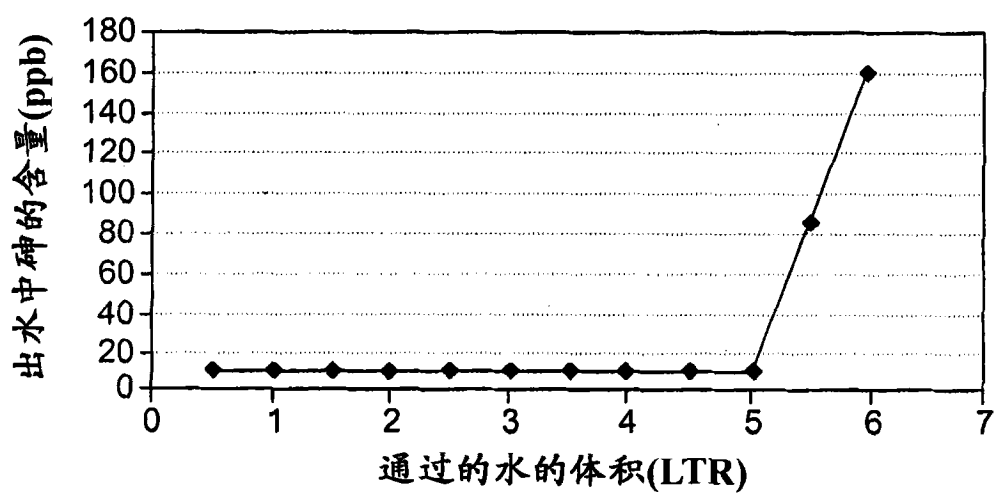


图 4