



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110395783 B

(45) 授权公告日 2022.09.02

(21) 申请号 201910189797.7

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2012.02.09

11105

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 肖靖泉 兰恭滨

申请公布号 CN 110395783 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2019.11.01

C02F 1/28 (2006.01)

(30) 优先权数据

C02F 9/02 (2006.01)

2011-026858 2011.02.10 JP

C02F 9/04 (2006.01)

2012-015058 2012.01.27 JP

B01J 20/20 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

B01J 20/28 (2006.01)

201280007613.7 2012.02.09

B01D 61/08 (2006.01)

(73) 专利权人 索尼公司

B01D 61/04 (2006.01)

地址 日本东京都

C01B 32/05 (2017.01)

(72) 发明人 山井俊 饭田广范 淳屋街子

(56) 对比文件

田畠诚一郎 山田心一郎

US 2010219131 A1, 2010.09.02

审查员 林晶

权利要求书1页 说明书26页 附图15页

(54) 发明名称

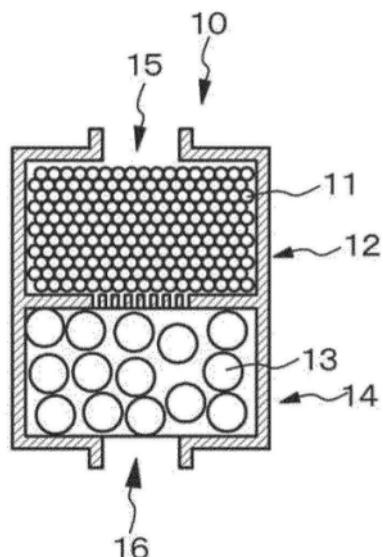
去污剂、碳/聚合物复合体、去污片构件以及过滤介质

(57) 摘要

本发明的目的在于提供了一种即使在大过滤流量下能够完全发挥净水功能的过滤介质，并且该过滤介质难以引起如与经净化的水一起从净水器泄漏的问题。本发明的过滤介质包括如下多孔碳材料，该多孔碳材料具有：基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值，基于BJH法的 $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积，以及 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度，或者包括如下多孔碳材料，该多孔碳材料具有：基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值，由非定域密度函数理论法得到的 $1 \times 10^{-9} \text{ m} \sim 5 \times 10^{-7} \text{ m}$ 直径的微孔为 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 或更高的总体积，以及 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度。

B

CN 110395783 B



1. 净水器,包括:

包括多孔碳材料的过滤介质,该多孔碳材料具有 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的基于氮BET法的比表面积值,具有在通过非定域密度函数理论法获得的孔径分布中在3nm~20nm范围内的至少一个峰,其中具有3nm~20nm范围内的孔径的微孔的总体积相对于全部微孔体积的总和的比值为0.2或更高,具有75μm或更大的粒度,以及具有 0.1g/cm^3 或更大且 0.8g/cm^3 或更小的堆密度,其中该多孔碳材料具有 $0.3 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的基于BJH法的微孔体积。

2. 净水器,包括:

包括多孔碳材料的过滤介质,该多孔碳材料具有 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的基于氮BET法的比表面积值,具有在通过非定域密度函数理论法获得的孔径分布中在3nm~20nm范围内的至少一个峰,其中具有3nm~20nm范围内的孔径的微孔的总体积相对于全部微孔体积的总和的比值为0.2或更高,具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料,以及具有 0.1g/cm^3 或更大且 0.8g/cm^3 或更小的堆密度,其中该多孔碳材料具有 $0.3 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的基于BJH法的微孔体积。

3. 根据权利要求2的净水器,其中在将1克的过滤介质加入到50mL的具有0.1或更低的硬度的水中6小时后,硬度变为5或更高。

4. 根据权利要求1或2的净水器,其中所述净水器进一步包括选自滤膜、反渗透膜(RO)、陶瓷过滤介质、和离子交换树脂中的一种。

5. 根据权利要求4的净水器,其中所述滤膜为具有 $0.4 \mu\text{m}$ - $0.01 \mu\text{m}$ 的孔的中空纤维膜或平板膜。

去污剂、碳/聚合物复合体、去污片构件以及过滤介质

[0001] 本申请是国际申请日为2012年2月9日、申请号为201610375193.8、发明名称为“去污剂、碳/聚合物复合体、去污片构件以及过滤介质”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及去污剂、碳/聚合物复合体 (com pos i te)、去污片构件 (decontamination sheet member) 以及过滤介质 (filter medium)。

背景技术

[0003] 通常使用活性炭以净化水的净水器,例如公开于日本未审专利申请公开No.2001-205253以及日本未审专利申请公开No.Hei 06-106161中。另外,净水器通常直接连接在,例如出水口并且被使用。

[0004] 引用列表

[0005] 专利文献1:日本未审专利申请公开No.2001-205253

[0006] 专利文献2:日本未审专利申请公开No.Hei 06-106161

[0007] 发明概述

[0008] 发明要解决的技术问题

[0009] 在常规的净水器中,当过滤流量大时存在如下问题,即当通过净水器的水流流量大时,在一些情况下,无法完全发挥净水功能。另外,为了提高比表面积,通常使用粉状活性炭。在这种情况下,会存在粉状活性炭与经净化的水一起从净水器泄漏的问题。另外,对于可以更有效地去除污染物的去污剂、碳/聚合物复合体、以及去污片构件具有强烈地需求。另外,还需要通过流过滤介质来调节水的硬度。然而,直到本发明人研究出为止,能够实现该需求的技术还未被知晓。

[0010] 因此,本发明的第一目的是提供能够更有效地去除污染物的去污剂、碳/聚合物复合体、去污片构件以及过滤介质。另外,本发明的第二目的是提供即使在大过滤流量下也能够充分地发挥净水功能的过滤介质,并且该过滤介质难以引起与经净化的流体一起流出的问题。另外,本发明的第三目的是提供能够调节水硬度的过滤介质。

[0011] 解决问题的方法

[0012] 为了实现第一目的,根据本发明的第一实施方式的去污剂包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,具有基于BJH法的 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高、期望地 $0.4\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高、并且更期望地 $0.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积,以及具有 $75\mu\text{m}$ 或更大的粒度。为了简便,在一些情况下,该多孔碳材料被称为“根据本发明的第一实施方式的多孔碳材料”。在此,通过造粒具有小于 $75\mu\text{m}$ 粒度的多孔碳材料而获得的具有 $75\mu\text{m}$ 或更大粒度的多孔碳材料,或者通过造粒具有小于 $75\mu\text{m}$ 粒度的多孔碳材料以及具有 $75\mu\text{m}$ 或更大粒度的多孔碳材料的混合的多孔碳材料而获得的具有 $75\mu\text{m}$ 或更大粒度的多孔碳材料也同样包括在本发明的“具有 $75\mu\text{m}$ 或更大粒度的多孔碳材料”之中。以下的说明也是相同的。

[0013] 为了实现第一目的,根据本发明的第二实施方式的去污剂,包括多孔碳材料,其具

有基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,具有 $1.0 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔的总体积,该微孔具有由非定域密度函数理论法(non-localized density functional theory method)得到的 $1 \times 10^{-9} \text{m} \sim 5 \times 10^{-7} \text{m}$ 的直径,以及具有 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度。为了简便,在一些情况下,这种多孔碳材料被称为“根据本发明的第二实施方式的多孔碳材料”。

[0014] 为了实现第一目的,根据本发明的第三实施方式的去污剂,包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,在由非定域密度函数理论法得到的孔径分布之中,在 $3 \text{nm} \sim 20 \text{nm}$ 范围内具有至少一个峰,其中孔径在 $3 \text{nm} \sim 20 \text{nm}$ 范围内的微孔的总体积相对于全部微孔体积的总和的比值为0.2或更高,并且具有 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度。为了简便,在一些情况下,这种多孔碳材料被称为“根据本发明的第三实施方式的多孔碳材料”。

[0015] 为了实现第一目的,根据本发明的第四实施方式的去污剂,包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,具有按照水银孔隙率法的 $1.0 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积,以及具有 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度。为了简便,在一些情况下,这种多孔碳材料被称为“根据本发明的第四实施方式的多孔碳材料”。

[0016] 为了实现第一目的,根据本发明的第一实施方式的碳/聚合物复合体,包括根据本发明的第一实施方式的多孔碳材料,以及粘合剂。

[0017] 为了实现第一目的,根据本发明的第二实施方式的碳/聚合物复合体,包括根据本发明的第二实施方式的多孔碳材料,以及粘合剂。

[0018] 为了实现第一目的,根据本发明的第三实施方式的碳/聚合物复合体,包括根据本发明的第三实施方式的多孔碳材料,以及粘合剂。

[0019] 为了实现第一目的,根据本发明的第四实施方式的碳/聚合物复合体,包括根据本发明的第四实施方式的多孔碳材料,以及粘合剂。

[0020] 为了实现第一目的,根据本发明的第一实施方式的去污片构件,包括根据本发明的第一实施方式的多孔碳材料,以及支撑构件(support member)。

[0021] 为了实现第一目的,根据本发明的第二实施方式的去污片构件,包括根据本发明的第二实施方式的多孔碳材料,以及支撑构件。

[0022] 为了实现第一目的,根据本发明的第三实施方式的去污片构件,包括根据本发明的第三实施方式的多孔碳材料,以及支撑构件。

[0023] 为了实现第一目的,根据本发明的第四实施方式的去污片构件,包括根据本发明的第四实施方式的多孔碳材料,以及支撑构件。

[0024] 为了实现第二目的,根据本发明的第一实施方式的过滤介质,包括根据本发明的第一实施方式的多孔碳材料。

[0025] 为了实现第二目的,根据本发明的第二实施方式的过滤介质,包括根据本发明的第二实施方式的多孔碳材料。

[0026] 为了实现第二目的,根据本发明的第三实施方式的过滤介质,包括根据本发明的第三实施方式的多孔碳材料。

[0027] 为了实现第二目的,根据本发明的第四实施方式的过滤介质,包括根据本发明的第四实施方式的多孔碳材料。

[0028] 为了实现第三目的,根据本发明的第五实施方式的过滤介质,包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,具有基于BJH法的 $0.1 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的

微孔体积,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。

[0029] 为了实现第三目的,根据本发明的第六实施方式的过滤介质,包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1\times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值, $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高、期望地 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔的总体积,该微孔具有由非定域密度函数理论法得到的 $1\times 10^{-9}\text{m}\sim 5\times 10^{-7}\text{m}$ 的直径,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。

[0030] 为了实现第三目的,根据本发明的第七实施方式的过滤介质,包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1\times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,在由非定域密度函数理论法得到的孔径分布之中,在 $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 范围内具有至少一个峰,其中孔径在 $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 范围内的微孔的总体积相对于全部微孔体积的总和的比值为0.1或更高,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。

[0031] 为了实现第三目的,根据本发明的第八实施方式的过滤介质,包括多孔碳材料,其具有基于氮BET法的 $1\times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,按照水银孔隙率法的 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。

[0032] 为了实现第一目的,根据本发明的第九至第十五实施方式中的每一个过滤介质,包括

[0033] 根据本发明的第一实施方式的多孔碳材料,或者,

[0034] 根据本发明的第二实施方式的多孔碳材料,或者,

[0035] 根据本发明的第三实施方式的多孔碳材料,或者,

[0036] 根据本发明的第四实施方式的多孔碳材料。

[0037] 另外,在根据本发明的第九实施方式的过滤介质中,当含有 $1\mu\text{g}/\text{L}$ 分子量为 $1\times 10^2\sim 1\times 10^5$ 的物质的水以 1200hr^{-1} 的空间速度(spatial velocity)连续流动了48小时时,物质的去除率达到80%所需要的时间是当使用椰壳活性炭时物质的去除率达到80%所需要的时间的两倍或更长。其中,使用由Kuraray Chemical Co.,Ltd生产的Kuraray Coal GW作为椰壳活性炭。

[0038] 另外,根据本发明的第十实施方式的过滤介质,当含有 $0.9\text{mg}/\text{L}$ 十二烷基苯磺酸盐的水以 1200hr^{-1} 的空间速度连续流动了25小时时,其具有10%或更高的十二烷基苯磺酸盐去除率。

[0039] 另外,根据本发明的第十一实施方式的过滤介质,当含有 $6\mu\text{g}/\text{L}$ 百菌清(chlorothalonil)的水以 1200hr^{-1} 的空间速度连续流动了50小时时,其具有60%或更高的百菌清去除率。

[0040] 另外,根据本发明的第十二实施方式的过滤介质,当含有 $6\mu\text{g}/\text{L}$ 敌敌畏(dichlorvos)的水以 1200hr^{-1} 的空间速度连续流动了25小时时,其具有60%或更高的敌敌畏去除率。

[0041] 另外,根据本发明的第十三实施方式的过滤介质,当含有 $6\mu\text{g}/\text{L}$ 可溶性铅的水以 1200hr^{-1} 的空间速度连续流动了25小时时,其具有30%或更高的可溶性铅去除率。

[0042] 另外,根据本发明的第十四实施方式的过滤介质,当含有 $0.2\text{mg}/\text{L}$ 游离氯(free chlorine)的水以 1200hr^{-1} 的空间速度连续流动了50小时时,其具有70%或更高的游离氯去除率。

[0043] 另外,根据本发明的第十五实施方式的过滤介质,当含有以氯计为 $130\mu\text{g}/\text{L}$ 的总有

机卤素的水以 1200hr^{-1} 的空间速度连续流动了5小时时,其具有45%或更高的总有机卤素去除率。

[0044] 发明的效果

[0045] 在根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂,根据本发明的第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件,或者根据本发明的第一至第四实施方式以及第九至第十五实施方式的过滤介质中,由于给定了所使用的多孔碳材料的比表面积值,各种微孔的体积值以及孔分布,能够高效地去除污染物,流体可以在高过滤流量下被净化,并且可以以高效率去除想要去除的物质。另外,由于给定了多孔碳材料的粒度,因此多孔碳材料难以与流体一起流出。在根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂,根据本发明的第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件,或者根据本发明的第一至第四实施方式的过滤介质中,除了污染物的吸附之外,例如,基于化学反应,诸如 $\text{HC10+C (多孔碳材料)} \rightarrow \text{CO (多孔碳材料的表面)} + \text{H}++\text{Cl}^-$,氯成分被去除。另外,在根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质中,由于给定了所使用的多孔碳材料的比表面积值,微孔的体积值以及孔分布,并且给定了原料,能够控制通过过滤介质的水的硬度。

附图说明

[0046] [图1]图1(A)和(B)是各自显示了实施例1A以及对比例1A和对比例1B的过滤介质的测试时间和每1克过滤介质分别对亚甲蓝和Black 5的吸附量之间的关系图。

[0047] [图2]图2是显示了当实施例1B、参考例1、对比例1C以及对比例1D各自的试样被装载在筒(cartridge)中,亚甲蓝水性溶液流入筒并且流出筒的水中亚甲蓝浓度的测量结果。

[0048] [图3]图3是净水器的剖面示意图。

[0049] [图4]图4是实施例1的去污片构件的剖面示意图。

[0050] [图5]图5是显示了实施例2的多孔碳材料的过滤介质,以及对比例2A、对比例2B和对比例2C的过滤介质的氯去除率的图。

[0051] [图6]图6(A)、(B)和(C)是分别显示了在实施例3的多孔碳材料的过滤介质以及对比例3的过滤介质中的氯、1,1,1-三氯乙烷和CAT各自的去除率的图。

[0052] [图7]图7是显示了在实施例4的多孔碳材料的过滤介质和对比例4的过滤介质中微囊藻毒素(microcystin)LR的去除率的图。

[0053] [图8]图8是显示了在实施例5的多孔碳材料的过滤介质和对比例5的过滤介质中高速吸附特性和粒度依赖性的图。

[0054] [图9]图9是分别显示了实施例6a、实施例6a'、实施例6b、实施例6b'、实施例6c、实施例6c'、实施例6d以及实施例6d'各自试样的X射线衍射结果的图。

[0055] [图10]图10(A)和(B)是分别显示了实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D的过滤介质以及对比例6的过滤介质的微孔体积测量结果的图。

[0056] [图11]图11是显示了实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D、以及对比例6的过滤介质的由非定域密度泛函法获得的孔径分布测量结果的图。

[0057] [图12]图12(A)和(B)是分别显示了实施例7和对比例7的试样的十二烷基苯磺酸钠去除率测量结果的图。

[0058] [图13]图13 (A) 和 (B) 是分别显示了实施例7和对比例7的试样的百菌清去除率测量结果的图。

[0059] [图14]图14是显示了实施例7和对比例7的试样的敌敌畏去除率测量结果的图。

[0060] [图15]图15是显示了实施例7和对比例7的试样的可溶性铅去除率测量结果的图。

[0061] [图16]图16 (A) 和 (B) 是分别显示了实施例7和对比例7的试样的游离氯去除率测量结果的图。

[0062] [图17]图17是显示了实施例7和对比例7的试样的总有机卤素去除率测量结果的图。

[0063] [图18]图18 (A) 和 (B) 是实施例8中瓶子的局部剖面示意图和剖面示意图。

[0064] [图19]图19 (A) 和 (B) 是实施例8中瓶子改进实施例的局部剖面示意图和部分被切掉的剖面示意图。

[0065] 符号说明

[0066] 1 碳/聚合物复合体

[0067] 2 无纺织物

[0068] 10 净水器主体

[0069] 11 多孔碳材料

[0070] 12 第一填充部分

[0071] 13 棉花

[0072] 14 第二填充部分

[0073] 15 入口

[0074] 16 出口

[0075] 20 瓶

[0076] 21 液体或水

[0077] 22 盖

[0078] 30 盖构件

[0079] 31,32 过滤器

[0080] 40 过滤介质

[0081] 50 袋

[0082] 60 杆构件

[0083] 70 喷雾构件

[0084] 71 按钮

[0085] 72 喷射孔

具体实施方式

[0086] 在下文中,参照图,本发明将基于实施例进行描述。但本发明并不限于实施例。实施例中的各种数值和材料是示例性的。说明将以以下顺序进行。

[0087] 1. 根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂,根据本发明第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件,以及根据本发明的第一至第十五实施方式的过滤介质的总体说明。

[0088] 2. 实施例1(根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂,根据本发明第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件,以及根据本发明的第一至第四实施方式的过滤介质)。

[0089] 3. 实施例2(实施例1的变形)。

[0090] 4. 实施例3(实施例1的另一个变形)。

[0091] 5. 实施例4(实施例1的另一个变形)。

[0092] 6. 实施例5(实施例1的另一个变形)。

[0093] 7. 实施例6(根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质)。

[0094] 8. 实施例7(根据本发明的第九至第十五实施方式的过滤介质)。

[0095] 9. 实施例8(实施例1-7的变形),以及其他。

[0096] [根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂,根据本发明第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件,以及根据本发明的第一至第十五实施方式的过滤介质的总体说明]

[0097] 在下面的说明中,在一些情况下,根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂通常简称为“本发明的去污剂”,根据本发明第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体通常简称为“本发明的碳/聚合物复合体”,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件通常简称为“本发明的片构件”,并且根据本发明的第一至第十五实施方式的过滤介质通常简称为“本发明的过滤介质”。另外,在一些情况下,本发明的去污剂、本发明的碳/聚合物复合体、本发明的去污片构件以及本发明的过滤介质通常简称为“本发明”,并且构成本发明的去污剂、本发明的碳/聚合物复合体、本发明的去污片构件以及根据第一至第四实施方式和第九至第十五实施方式的过滤介质的多孔碳材料通常称为“本发明中的多孔碳材料”。

[0098] 构成根据本发明第一实施方式的去污剂、根据本发明第一实施方式的碳/聚合物复合体、根据本发明第一实施方式的去污片构件或根据本发明第一实施方式的过滤介质的多孔碳材料期望具有 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的通过水银孔隙率法(mercury porosimetry)的微孔体积,但不限于此。另外,通过MP法的微孔体积期望地为 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高。

[0099] 在包括上述期望的方式的构成根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂、或根据本发明的第一至第四实施方式以及第九至第十五实施方式的过滤介质的多孔碳材料中,多孔碳材料的堆密度(bulk density)期望地为 $0.1\text{g}/\text{cm}^3$ - $0.8\text{g}/\text{cm}^3$,但不限于此。当多孔碳材料的堆密度给定在上述范围时,多孔碳材料不会干扰流体的流动。也就是说,抑制了由多孔碳材料引起的流体压力损失。

[0100] 如上所述,在包括上述期望的方式的根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质中,多孔碳材料具有植物作为原料,所述植物含有至少一种选自钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)和钙(Ca)的组分。当使用由植物原料所获得的过滤介质时,由于矿物组分从多孔碳材料中充分地溶出进入滤液(filtrate water)中,滤液的硬度因此得以控制。在这种情况下,在某些可能的方式中,在将1克过滤介质加入至50毫升硬度为0.1或更低的水(用于测试的水)中6小时后,硬度变为5或更高。多孔碳材料中含有的钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)和钙(Ca)的总和期望地为0.4质量%或更高。在此,特别地,柑橘类水果的果皮,例如柑橘皮、橙子皮和西柚(grape fruit)皮,以及香蕉皮可以作为植物原料。

[0101] 另外,由构成根据本发明第五至第八实施方式的过滤介质的这种碳材料,可以制

得各种功能食品(包括作为矿物补充剂以补充矿物的功能食品)、化妆品(包括作为矿物补充剂以补充矿物的化妆品)以及化妆品材料。在功能食品中,除了上述物质外,还可以含有例如,赋形剂、粘合剂、崩解剂、润滑剂、稀释剂、调味物质、防腐剂、稳定剂、着色剂、香料、维生素、成色剂、光泽剂、甜味剂、苦味剂、酸化剂、增味剂、发酵调料、抗氧化剂、酵母、酵母抽提物以及营养强化剂(enrichment)。功能食品的形式可以为粉末状、固体状、片状、微粒状、颗粒状、胶囊状、乳脂状、溶胶状、凝胶状以及胶质状。化妆品的示例包括洗液或充满洗液的装填物、去除污物组分,例如汗、油脂以及唇膏的清洗剂;并且作为化妆品材料中的其它组分,可以使用含有疏水美容组分(例如,大豆素、金雀异黄素)的物质,以及具有补水功效和/或抗氧化功效的成分,含在洗液中的有效成分,例如透明质酸、虾青素、维生素E、水溶性维生素E以及辅酶Q10。

[0102] 给定本发明中的多孔碳材料具有 $75\mu\text{m}$ 或更大的粒度。该规格基于JIS Z8801-1:2006“试验筛-部分1:金属线的试验筛”。也就是说,当通过使用具有 $75\mu\text{m}$ 额定开口的金属线(所谓的200目金属筛)进行测试且没有通过金属筛的多孔碳材料为90质量%或更多时,粒度被限定为 $75\mu\text{m}$ 或更大。另外,在以下的描述中,这种多孔碳材料被称为“200目上的产品(200mesh on product)”并且通过200目金属筛的多孔碳材料被称为“通过200目的产品(200mesh pass product)”。当测量粒度时,测量在本发明中的多孔碳材料被使用状态下进行,也就是,在包括初级颗粒和由多个初级颗粒絮凝所生成的二级颗粒的状态下进行。

[0103] 另外,通过水银孔隙率法测量微孔,所述水银孔隙率法按照JIS R1655:2003“利用水银孔隙率法的细微陶瓷料坯的孔径分布的测试方法”进行。具体地,通过使用水银孔隙率计(商标名:PASCAL440,由Thermo Electron公司生产)进行水银孔隙率法。微孔的测量范围设定为 $15\mu\text{m}$ - 2nm 。

[0104] 本发明的去污剂可以用于净化,例如,水或空气,概括地,用于净化流体。另外,本发明的去污剂可以用做去除,例如有害物质或废料的去除剂。例如,本发明的去污剂可以以片的形式、以填充在柱或筒内的状态、放在水渗透包中的状态、与粘合剂形成期望的形态的状态、或以粉末状态使用。在去污剂分散在溶液中使用的情况下,可以对其表面进行亲水或疏水处理以使用。由本发明的碳/聚合物复合体或去污片构件可以形成,例如用于空气净化器的过滤器、面具、防护手套以及防护鞋。

[0105] 在包括上述期望方式的本发明的去污片构件中,织物或无纺织物可以作为支撑构件,并且作为形成支撑构件的材料,可以使用纤维素、聚丙烯和聚酯。作为去污片构件的形式,可以列举本发明的多孔碳材料夹在一个支撑构件和另一个支撑构件之间的形式,以及多孔碳材料混合在支撑构件中的形式。另外,作为去污片构件的形式,可以列举本发明的碳/聚合物复合体夹在一个支撑构件和另一个支撑构件之间的形式,以及碳/聚合物复合体混合在支撑构件中的形式。例如,可以使用羧基硝化纤维素作为制备碳/聚合物复合体的粘合剂。

[0106] 适合于与包括上述期望方式的本发明的过滤介质相结合的净化设备,特别是净水器(在下文中,在一些情况下,被称为“本发明中的净水器”),可以具有进一步包括滤膜(例如,具有 $0.4\mu\text{m}$ - $0.01\mu\text{m}$ 孔的中空纤维膜或平板膜)的结构(本发明的过滤介质与滤膜结合使用)、进一步包括反渗透膜(RO)的结构(本发明的过滤介质与反渗透膜结合使用)、进一步包括陶瓷过滤介质(具有微孔的陶瓷过滤介质)的结构(本发明的过滤介质与陶瓷过滤介质结

合使用)、或进一步包括离子交换树脂的结构(本发明的过滤介质与离子交换树脂结合使用)。通常,通过反渗透膜(RO)的滤液几乎不含矿物组分。然而,通过反渗透膜(RO)并且然后通过本发明的过滤介质,可以给予滤液矿物组分。

[0107] 作为本发明的净水器类型,可以列举连续净水器、批式净水器以及反渗透膜净水器,或者与水龙头连接的净水器(其中净水器主体与水龙头的端头直接连接)、固定净水器(也被称为顶水槽型净水器(*top sink water cleaner*)或桌上净水器)、水龙头集成的净水器(其中净水器与水龙头相结合)、安装在厨房水槽中的下水槽型净水器(内装置式净水器)、罐净水器(其中净水器与例如罐和壶的容器相结合(壶净水器))、直接连接在水表之后的水管上的中央净水器、便携式净水器以及吸管净水器(*straw water cleaner*)。本发明的净水器可以具有与现有的净水器相同的组成和结构。在本发明的净水器中,可以在筒中使用本发明的过滤介质(多孔碳材料),例如,在筒上提供进水口和出水口。本发明中的净水器中净化的目标物“水”并不限于定义在JIS S3201:2010“家庭净水器的测试方法”的“3. 术语及定义”中的“水”。

[0108] 另外,作为适合与本发明过滤介质结合的部件,可以列举具有盖、罩、吸管部件或喷嘴部件的瓶子(所谓的PET瓶)、层压容器、塑料容器,玻璃容器,玻璃瓶等中的盖或罩。在此,当本发明的过滤介质设置在盖或罩内部,并且瓶子、层压容器、塑料容器、玻璃容器、玻璃瓶等中的液体或水(饮用水、洗液等)通过设置在盖或罩内部的本发明的过滤介质被饮用或使用时,矿物组分会含在滤液中。另外,可以采用将本发明的过滤介质放在具有水渗透性的袋子中并且将袋子放入各种容器中的液体或水(饮用水、洗液等)中的形式,所述容器例如瓶子(所谓的PET瓶)、层压容器、塑料容器、玻璃容器、玻璃瓶、罐和壶。

[0109] 在本发明中的多孔碳材料的原料是含有硅(Si)的植物衍生材料的情况下,具体地,多孔碳材料中燃烧残渣(灰渣)的含量期望地为15质量%或更低,但不限于此。另外,将在以下描述的多孔碳材料前体或含碳物质中燃烧残渣(灰渣)的含量期望地为20质量%或更高。在此,燃烧残渣(灰渣)表示当在120℃干燥12小时的试样在空气(干燥空气)中加热至800℃时,残留物质的质量百分比,并且,特别地,其基于热重分析法(TG)进行测量。

[0110] 本发明中的多孔碳材料或构成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料,可以通过例如如下方式获得:在400℃~1400℃对植物衍生材料进行碳化之后,对经碳化材料进行酸处理或碱处理。在这种制备多孔碳材料的方法中(在下文中,在一些情况下,简称为“制备多孔碳材料的方法”),通过在400℃~1400℃碳化植物衍生材料并且在进行酸或碱处理之前所获得的材料称为“多孔碳材料前体”或“含碳物质”。

[0111] 在制备多孔碳材料的方法中,在酸或碱处理之后,可以包括进行活化处理的步骤,以及可以在活化处理之后,进行酸或碱处理。另外,在制备包括期望形式的多孔碳材料的方法中,虽然取决于所使用的植物衍生材料,在碳化植物衍生材料之前,在低于碳化温度的温度(例如,400℃~700℃),植物衍生材料在隔绝氧的状态下预加热(预碳化处理)。因此,由于在碳化期间会产生的焦油成分可被提取出,减少或去除了在碳化期间会产生的焦油成分。可以通过使用,例如,惰性气体气氛,例如氮气和氩气,或真空气氛,或植物衍生材料的闷燃状态(*smothering state*)来实现氧的隔绝状态。另外,在制备多孔碳材料的方法中,虽然取决于所使用的植物衍生材料,在一些情况下,为了降低植物衍生材料中所含有的矿物成分或水分,或者,为了防止碳化期间出现异常气味,可以将植物衍生材料浸泡在酸或碱或醇

(例如,甲醇、乙醇、或异丙醇)中。在制备多孔碳材料的方法中,然后,可以进行预碳化处理。期望在惰性气体中加热的材料的示例包括大量产生焦木酸(焦油和轻油)的植物。另外,期望用醇处理的材料的示例包括大量含有碘或各种矿物的藻类。

[0112] 根据制备多孔碳材料的方法,植物衍生材料在400°C-1400°C被碳化。在此,碳化通常是指对有机物质(发明中的多孔碳材料,或构成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料中的植物衍生材料)进行加热以转化为含碳材料(例如,参见JIS M0104-1984)。作为碳化的气氛,可以提及隔绝氧的气氛,具体为真空气氛、惰性气体气氛(例如氮气和氩气)、以及植物来源的材料进入闷燃状态的气氛。在这种气氛下,温度升高至碳化温度的速率的示例可以为1°C/分钟或更快,期望为3°C/分钟或更快,并且更期望为5°C/分钟或更快,但不限于此。另外,碳化时间的上限的示例可以为10小时,期望为7小时,并且更期望为5小时,没有特别地限于此。碳化时间的下限可以设定为确保植物衍生材料被碳化的时间。另外,可以将植物衍生材料粉碎至期望的粒度,并且可以根据需要进行筛分。植物衍生材料可以进行预清洗。另外,可以将所获得的多孔碳材料的前体或多孔碳材料粉碎至期望的粒度,并且可以根据需要进行筛分。或者,可以将活化处理后的多孔碳材料粉碎至期望的粒度,并且可以根据需要进行筛分。另外,可以对最终获得的多孔碳材料进行消毒处理。对于碳化炉的类型、构成、以及结构没有特别地限制,可以使用连续炉或批式炉。

[0113] 在制备多孔碳材料的方法中,如上所述,当进行活化处理时,孔径小于2nm的微孔(以下描述)的数量增加。作为活化处理的方法,可以提及气体活化法和化学活化法。在此,气体活化法是如下方法:通过使用氧、水蒸汽、二氧化碳、空气等等作为活化剂,并且通过在700°C-1400°C,期望地在700°C-1000°C,并且更期望地在800°C-950°C,在上述这样的气氛下加热多孔碳材料几十分钟至几小时,从而由于多孔碳材料中的挥发组分或碳分子而形成微结构。更特别地,基于植物衍生材料的类型、气体的类型和浓度等来适当地选择加热温度。在化学活性法中,代替气体活化法中所使用的氧或水蒸汽,使用氯化锌、氯化铁、磷酸钙、氢氧化钙、碳酸镁、碳酸钾、硫酸等作为活化剂,使用盐酸洗涤生成物,使用碱性水溶液调节生成物的pH值,并且干燥生成物。

[0114] 在本发明中的多孔碳材料的表面上,或在构成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料的表面上,可进行化学处理或分子改性。作为化学处理,例如,可以列举在其中可以通过硝酸处理在表面上生成羧基的处理。另外,通过在多孔碳材料的表面上进行与使用水蒸汽、氧、碱等的活化处理相同的处理,可以生成各种官能团,例如羟基、羧基、酮基和酯基。另外,可通过与具有羟基、羧基、氨基等能够与多孔碳材料进行反应的化学物质或蛋白质反应,进行分子改性。

[0115] 根据制备多孔碳材料的方法,通过使用酸或碱处理,能够将碳化之后的植物衍生材料中的硅成分去除。在此,作为硅成分,可以提及硅氧化物,例如二氧化硅、氧化硅以及硅氧化物盐。因此,当碳化之后植物衍生材料中的硅成分被去除时,能够获得具有大比表面积的多孔碳材料。在一些示例中,可以使用干蚀刻法以去除碳化之后植物衍生材料中的硅成分。另外,例如,通过浸泡在无机酸中,例如盐酸、硝酸和硫酸,可去除碳化之后植物衍生材料中所含有的矿物成分。

[0116] 本发明中的多孔碳材料可以具有植物衍生材料作为原料。在此,作为植物衍生材料,可以使用水稻、大麦、小麦、黑麦、日本稷子、谷子等的壳或杆;咖啡豆、茶叶(例如,绿茶

和红茶的叶)、甘蔗(更特别地,甘蔗渣)、玉米(更特别地,玉米芯)、上述的水果皮(例如,柑橘类水果如橘子,以及香蕉的皮)、或芦苇和裙带菜梗(Wakame stem),并且不限于此。除上述之外,可以使用,例如生长在陆地的维管束植物、蕨类、苔藓植物、藻类以及海藻。这些材料可以单独的或以其多种相结合的形式作为原料使用。另外,对于植物衍生材料的形状和形式没有特别地限制,例如,可以使用其的壳或杆,或干燥制品。另外,也可以使用各种加工之后的材料,所述加工例如食品加工和啤酒、酒类等饮料加工中的发酵加工、烘烤加工以及提取加工。特别地,从再循环利用工业废物的角度出发,期望使用打谷(threshing)等处理之后的杆和壳。这些处理之后的杆和壳来源充足并且易于获得,例如来自农业合作社、醇制造商、以及食品加工公司。

[0117] 在本发明中的多孔碳材料中,可以含有例如镁(Mg)、钾(K)、钙(Ca);磷(P)和硫(S)等非金属元素,以及过渡元素等金属元素。镁(Mg)的含量可以为0.01质量%或更高且3质量%或更低,钾(K)的含量可以为0.01质量%或更高且3质量%或更低,钙(Ca)的含量可以为0.05质量%或更高且3质量%或更低,磷(P)的含量可以为0.01质量%或更高且3质量%或更低,以及硫(S)的含量可以为0.01质量%或更高且3质量%或更低。从提高比表面积值的角度出发,期望这些元素的含量是少的。除上述元素外,多孔碳材料可以含有其它元素,显然也可以改变各种元素的含量范围。

[0118] 在本发明中的多孔碳材料或构成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料中,通过使用例如能量色散X射线谱仪(例如,由JEOL生产的JED-2200F)的能量色散X射线光谱测定法分析各种元素。在此,测量条件可设定为,例如15kV的扫描电压以及10μA的辐照电流。

[0119] 本发明中的多孔碳材料,或构成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料具有许多微孔。作为微孔,包括孔径为2nm~50nm的“中微孔”,孔径小于2nm的“小微孔”,以及孔径大于50nm的“大微孔”。在本发明中的多孔碳材料中,如上所述,通过MP法测定的微孔体积期望为0.1cm³/g或更大。

[0120] 在本发明中的多孔碳材料或构成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料中,为了获得更好官能度,通过氮BET法的比表面积值(在下文中,在一些情况下,简称为“比表面积值”)期望为4×10²m²/g或更高。

[0121] 氮BET法是其中氮作为吸附分子吸附在吸附剂(在此,是多孔碳材料)上并且从吸附剂上脱附以测量吸附等温线,并且基于公式(1)所表示的BET公式来分析测量数据的方法。根据这种方法,计算比表面积、微孔体积等。具体地,在通过氮BET法计算比表面积的情况下,首先,作为吸附分子的氮吸附在多孔碳材料上并且从多孔碳材料上脱附以获得吸附等温线。然后,根据所获得的吸附等温线,基于公式(1)或由公式(1)的变形所获得的公式(1')计算[p/{V_a(p₀-p)}],并且计算结果相对于平衡相对压力(p/p₀)进行绘图。接下来,把曲线看作直线,基于最小平方法,计算直线的倾角s(=[(C-1)/(C•V_m)])和截距i(=[1/(C•V_m)]).之后,根据所获得的倾角s和截距i,基于公式(2-1)和公式(2-2)计算V_m和c。另外,基于公式(3)由V_m计算比表面积a_{sBET}(参见由BEL Japan, Inc.制作的BELSORP-mini和BELSORP分析软件的说明书,第62-66页)。顺便提及,氮BET法是按照JIS R 1626-1996所定义“利用气体吸附BET法的微陶瓷粉末比表面积的测量方法”的测量方法。

[0122] $V_a = (V_m C \cdot p) / [(p_0 - p) \{1 + (C-1) (p/p_0)\}] \quad (1)$

[0123] $[p / \{V_a (p_0 - p)\}] = [(C - 1) / (C \cdot V_m)] (p/p_0) + [1 / (C \cdot V_m)] (1')$

[0124] $V_m = 1 / (s + i) (2 - 1)$

[0125] $C = (s/i) + 1 (2 - 2)$

[0126] $a_{sBET} = (V_m L \cdot \sigma) / 22414 (3)$

[0127] 其中

[0128] V_a :吸附量;

[0129] V_m :单分子层的吸附量;

[0130] p :氮平衡时的压力;

[0131] p_0 :氮的饱和蒸气压;

[0132] L :阿伏加德罗常数;以及

[0133] σ :氮的吸附横截面。

[0134] 在通过氮BET法计算微孔体积 V_p 的情况下,例如,对所获得的吸附等温线的吸附数据应用线性内插法,并且获得在相对压力下的吸附量 V ,所述相对压力由相对压力算出的微孔体积来设定。根据该吸附量 V ,基于公式(4)可以计算出微孔体积 V_p (参见由BEL Japan, Inc.制作的BELSORP-mini和BELSORP分析软件的说明书,第62-65页)。顺便提及,基于氮BET法的微孔体积在下文中可以简称为“微孔体积”。

[0135] $V_p = (V/22414) \times (M_g / \rho_g) (4)$

[0136] 其中

[0137] V :相对压力下的吸附量;

[0138] M_g :氮的分子量;以及

[0139] ρ_g :氮的密度。

[0140] 中微孔的孔径例如,可以基于BJH法,根据相对于孔径的微孔体积变化率,作为孔径分布而计算。BJH是广泛使用的孔径分布分析法。在基于BJH法分析孔径分布的情况下,首先氮作为吸附分子吸附在多孔碳材料上并从多孔碳材料上脱附以获得吸附等温线。接下来,基于所得到的吸附等温线,获得了在微孔被吸附分子(例如,氮)填充的条件下,在吸附分子逐步吸附/脱附时,吸附层的厚度以及在该情况下生成的孔的内径(两倍于芯半径),然后基于公式(5)计算出微孔半径 r_p ,并且基于公式(6)计算出微孔体积。之后,基于微孔半径和微孔体积,绘制出相对于微孔直径($2r_p$)的微孔体积变化率(dV_p/dr_p)的图,从而获得了孔径分布曲线(参见由BEL Japan, Inc.制作的BELSORP-mini和BELSORP分析软件的说明书,第85-88页)。

[0141] $r_p = t + r_k (5)$

[0142] $V_{pn} = R_n dV_n - R_n \cdot dt_n \cdot c \cdot \Sigma A_{pj} (6)$

[0143] 其中

[0144] $R_n = r_{pn}^2 / (r_{kn} - 1 + dt_n)^2 (7)$

[0145] 其中

[0146] r_p :微孔半径;

[0147] r_k :在压力下,在厚度为 t 的吸附层吸附在微孔半径为 r_p 的微孔的内壁上的情况下的芯半径(内径/2);

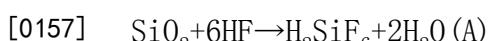
[0148] V_{pn} :当发生第n次氮的吸附/脱附时,微孔的体积;

- [0149] dV_n : 该情况下的变化量;
- [0150] dt_n : 当发生第n次氮的吸附/脱附时, 吸附层厚度 t_n 的变化量;
- [0151] r_{kn} : 该情况下的芯半径;
- [0152] c : 常数; 以及
- [0153] r_{pn} : 当发生第n次氮的吸附/脱附时的孔径。此外, $\sum A_{pj}$ 是微孔孔壁表面面积从 $j=1$ 至 $j=n-1$ 的积分值。

[0154] 小微孔的孔径例如, 可以基于MP法, 根据相对于孔径的微孔体积变化率, 作为孔径分布计算出。在通过MP法分析孔径分布的情况下, 首先, 氮吸附在多孔碳材料上吸以获得吸附等温线。接下来, 将吸附等温线转换为相对于吸附层厚度 t 的微孔体积(相对于 t 作图)。之后, 基于图的曲率(相对于吸附层厚度 t 变化的微孔体积变化), 获得孔径分布曲线(参见由BEL Japan, Inc. 制作的BELSORP-mini和BELSORP分析软件的说明书, 第72-73页以及第82页)。

[0155] 在非定域密度函数理论法 (non-localized density functional theory method) (NLDFT法) 中, 使用与由BEL JAPAN, INC. 所生产的自动比表面积/微孔分布测量设备"BELSORP-MAX"配套的软件作为分析软件, 所述非定域密度函数理论法定义于JIS Z8831-2:2010"粉末(固体)的微孔分布和微孔特性-第二部分: 基于气体吸附的测量中微孔和大微孔的方法"和JIS Z8831-3:2010"粉末(固体)的微孔分布和微孔特性-第三部分: 基于气体吸附的测量小微孔的方法"中。形成模型并假定具有圆柱形且为炭黑(CB)为前提条件, 并且并且微孔分布参数的分布函数被设定为"no-assumption"。对于得到的分布数据, 进行十次修匀(smoothing)。

[0156] 多孔碳材料前体使用酸或碱处理。在这种情况下, 作为具体的处理方法可以为, 例如, 将多孔碳材料前体浸泡在酸或碱的水性溶液中的方法, 或者在气相中使多孔碳材料前体与酸或碱相互反应的方法。更具体地, 当使用酸处理多孔碳材料前体时, 可以使用具有酸性的氟化合物, 例如氟化氢、氢氟酸、氟化铵、氟化钙以及氟化钠。当使用氟化物时, 氟元素的量四倍以上于多孔碳材料前体中含有的硅成分中的硅元素含量, 并且氟化物水性溶液的浓度期望地为10质量%或更高。当多孔碳材料前体中含有的硅成分(例如二氧化硅)通过使用氢氟酸去除时, 二氧化硅与氢氟酸按照化学式(A)或化学式(B)所示的反应并且以六氟硅酸(H_2SiF_6)或四氟化硅(SiF_4)的形式去除。由此, 获得了多孔碳材料。之后, 可以进行洗涤和干燥。当使用酸处理多孔碳材料前体时, 通过使用无机酸处理, 例如盐酸, 硝酸和硫酸, 可以去除多孔碳材料前体中所含的矿物成分。



[0159] 另一方面, 当使用碱性物质(碱)处理多孔碳材料前体时, 例如可以使用氢氧化钠作为碱。当使用碱的水性溶液时, 水性溶液的pH值可以为11或更高。当使用氢氧化钠的水性溶液来去除含在多孔碳材料前体中的硅成分(例如, 二氧化硅)时, 通过加热氢氧化钠的水性溶液, 二氧化硅与氢氧化钠按照化学式(C)反应并且以硅酸钠(Na_2SiO_3)的形式被去除, 从而获得多孔碳材料。另外, 当通过在气相中与氢氧化钠反应来处理多孔碳材料前体时, 通过加热氢氧化钠固体物质, 二氧化硅与氢氧化钠按照化学式(C)反应并且以硅酸钠(Na_2SiO_3)的形式被去除, 从而获得多孔碳材料。之后, 可以进行洗涤和干燥步骤。



[0161] 另外,作为本发明中的多孔碳材料,或者形成根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质的多孔碳材料,例如还可以为日本未审专利申请公开No.2010-106007中所公开的包括三维规律性空位的多孔碳材料(具有所谓反蛋白石结构的多孔碳材料),具体地,是包括平均直径为 $1 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-5}$ m的三维排列的球状空位,并且具有 $3 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高比表面积的多孔碳材料。期望地,可使用包括宏观地相当于晶体结构而排列的空位的多孔碳材料,或者可使用包括宏观地以相当于面心立方结构的(111)平面取向排列的方式设置在其表面上的空位的多孔碳材料。

[0162] 实施例1

[0163] 实施例1涉及根据本发明的第一至第四实施方式的去污剂,根据本发明的第一至第四实施方式的碳/聚合物复合体,根据本发明的第一至第四实施方式的去污片构件,以及根据本发明的第一至第四实施方式的过滤介质。

[0164] 实施例1的去污剂或过滤介质由多孔碳材料形成,所述多孔碳材料按照根据本发明的第一实施方式的去污剂或过滤材料的表达,具有按照氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,基于BJH法的 $0.3 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高,期望为 $0.4 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高,并且更期望为 $0.5 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积,以及 $75 \mu\text{m}$ 或更高的粒度。另外,实施例1的去污剂或过滤介质由多孔碳材料形成,所述多孔碳材料按照根据本发明的第二实施方式的去污剂或过滤材料的表达,具有按照氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,具有按照非定域密度函数理论法(NLDFT法)得到的 $1 \times 10^{-9} \text{m} \sim 5 \times 10^{-7} \text{m}$ 直径的微孔的总体积(简称为“体积A”)为 $1.0 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高,以及具有 $75 \mu\text{m}$ 或更高的粒度。另外,实施例1的去污剂或过滤介质由多孔碳材料形成,所述多孔碳材料按照根据本发明的第三实施方式的去污剂或过滤材料的表达,具有按照氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,在由非定域密度函数理论法得到的孔径分布中,在 $3 \text{nm} \sim 20 \text{nm}$ 范围内具有至少一个峰,其中孔径在 $3 \text{nm} \sim 20 \text{nm}$ 范围内的微孔的总体积相对于全部微孔体积的总和的比值为0.2或更高,并且具有 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度。另外,实施例1的去污剂或过滤介质由多孔碳材料形成,所述多孔碳材料按照根据本发明的第四实施方式的去污剂或过滤材料的表达,具有按照氮BET法的 $1 \times 10^2 \text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,按照水银孔隙率法的 $1.0 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积,以及 $75 \mu\text{m}$ 或更大的粒度。

[0165] 通过从含有硅的植物衍生材料中至少去除硅来获得按照BJH法的微孔(中微孔)、按照MP法的微孔(小微孔)、以及按照水银孔隙率法的微孔。按照水银孔隙率法的多孔碳材料的微孔体积更期望为 $2.0 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高,并且按照MP法的微孔体积期望为 $0.1 \text{cm}^3/\text{g}$ 或更高。另外多孔碳材料的堆密度期望为 $0.1 \text{g/cm}^3 \sim 0.8 \text{g/cm}^3$ 。

[0166] 在实施例1中,使用稻(谷)壳作为植物衍生材料,所述植物衍生材料为多孔碳材料的原料。通过将作为原料的壳碳化成含碳物质(多孔碳材料前体),之后使用酸进行处理来获得实施例1中的多孔碳材料。下文中将描述实施例1中多孔碳材料的制备方法。

[0167] 在实施例1的多孔碳材料的制备方法中,在 $400^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ 将植物衍生材料碳化,并且然后使用酸或碱进行处理,获得多孔碳材料。也就是,首先,在惰性气体气氛中将稻壳加热(预碳化处理)。特别地,在氮气流中,通过在 500°C 下加热稻壳5小时来碳化稻壳以获得碳化物。当施加该处理时,能够减少或去除在以下碳化处理中产生的焦油成分。之后,将10克碳化物装载在氧化铝坩埚中并且在氮气流中(10L/分钟)以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率加热至800

℃。接下来,在800℃下碳化1小时以转化为含碳物质(多孔碳材料前体)之后,将含碳物质冷却至室温。在碳化和冷却过程中,氮气连续流动。接下来,通过在46体积%的盐酸水溶液中浸泡多孔碳材料前体过夜,来酸处理多孔碳材料前体,并且之后,使用水和乙醇洗涤所得物直到pH值为7。接下来,在120℃下干燥之后,在水蒸汽中(5L/分钟)在900℃加热3小时进行活化,获得了实施例1的多孔碳材料。当实施例1的多孔碳材料被粉碎并筛分,并且取样通过60目而在200目上的部分时,获得实施例1A。

[0168] 通过筛分市售的净水器中所使用的过滤介质,取样通过60目而在200目上的部分作为对比例1A和对比例1B。对比例1A中的过滤介质由二氧化硅形成,而对比例1B中的过滤介质由竹炭(bamboo charcoal)形成。

[0169] 使用BELSORP-mini(由BEL JAPAN INC.生产)作为获得比表面积和微孔体积的测量设备,并且进行吸附和脱附氮的测试。对于测试条件,测试平衡相对压力(p/p_0)设定为0.01-0.99。另外,基于BELSORP分析软件计算比表面积和微孔体积。另外,通过使用上述的测量仪器进行吸附和脱附氮的测试,从而使用BELSORP分析软件基于BJH法和MP法计算中微孔和小微孔的孔径分布。另外,由BEL JAPAN, INC.生产的"BELSORP-MAX"自动比表面积/孔分布测量设备用于基于非定域密度函数理论法的分析。值得注意的是,对于测试,在200℃下进行干燥3小时以作为对试样的预处理。

[0170] 当测量实施例1A、对比例1A和对比例1B各自微孔的比表面积和微孔体积时,所获得的结果示于表1中。在表1中,“比表面积”表示按照氮BET法的比表面积值,并且其单位为 m^2/g 。另外,“MP法”和“BJH法”分别表示按照MP法的微孔(小微孔)的体积测量结果和按照BJH法的微孔(中微孔至大微孔)的体积测量结果,并且其单位为 cm^3/g 。另外,在表1中,“全部微孔的体积”表示按照氮BET法的全部微孔的体积值,并且其单位为 cm^3/g 。另外,表2中显示了,具有3nm~20nm孔径的微孔总体积值相对于具有 $1 \times 10^{-9}\text{m} \sim 5 \times 10^{-7}\text{m}$ 孔径的微孔总体积值(基于非定域密度函数理论法(NLDFT法))(体积A,全部微孔的体积总和)的比值(体积比)。在此,对比例1中基于BJH法的微孔体积以及基于NLDFT法的全部微孔体积的总和(体积A)的测量结果显示大数值,这是由于对比例1A中的过滤介质是由二氧化硅形成的,而不由多孔碳材料形成。

[0171] 为了测量吸附量,制备分别含有0.03mol/L亚甲蓝和0.5mmol/L Black 5的水性溶液,将各10毫克试样分别加入40ml的水性溶液中。使用混合转子(搅拌器)以100rpm搅拌溶液0.5分钟、1分钟、3分钟、5分钟、15分钟、30分钟、60分钟和180分钟,搅拌后,过滤溶液,并且基于测试所得滤液的吸光度的变化的测试方法,根据由每单位质量的吸光度所获得的校准曲线值,计算搅拌时间与每1克过滤介质分别对于亚甲蓝和Black 5的吸附量之间的关系。

[0172] 其结果显示于图1(A)和(B)中。实施例1A的过滤介质的亚甲蓝和Black 5的吸附量明显高于对比例1A和对比例1B的过滤介质的亚甲蓝和Black 5的吸附量。这种现象被认为是由于在对比例中并没有观察到的大体积的中微孔(meso fine pore)和大微孔(macro fine pore)的影响。在此,图1中的纵轴表示吸附量(单位:mg/g),而横轴表示测试时间(过滤介质浸泡在测试液体中的时间,单位为分钟)。另外,三角标记表示实施例1A的数据,方形标记表示对比例1A的数据,而圆形标记表示对比例1B的数据。

[0173] 另外,在另一个生产批次中,使用研钵对实施例1的过滤介质进行人工粉碎作为实

施例1B的过滤介质。实施例1B的过滤介质包括200目上的产品并且粒度为0.50mm~0.85mm。另外,同时获得的通过200目的过滤介质作为参考例1。通过测量比表面积和微孔体积,所获得的结果示于表1中。另外,取样从市售的净水器中取出的活性炭且粒度为0.50mm~0.85mm的活性炭,并且其作为对比例1C和对比例1D来进行评价。

[0174] 另外,分别将各200毫克实施例1B、参考例1、对比例1C和对比例1D的试样装载在筒中,亚甲蓝的水性溶液以50mL/分钟的流速流向筒,并且测量流出筒的水中的亚甲蓝的浓度。其结果示于图2中。在图2中,纵轴表示亚甲蓝的吸附率(去除率),其是通过使用设定为100%的参考例1的过滤介质的吸附量(去除率)来进行标准化而获得的数值。另外,横轴表示亚甲蓝水性溶液的流量。从图2中还可以看出,实施例1B的过滤介质的亚甲蓝的吸附量(由方形标记表示)以及参考例1的过滤介质的亚甲蓝吸附量(由菱形标记表示)明显大于对比例1C(由三角形标记表示)和对比例1D(由圆形标记表示)的过滤介质的亚甲蓝吸附量。

[0175] 图3中显示了实施例1的净水器的剖面图。实施例1的净水器是连续式净水器和净水器主体与水龙头端部直接附着的与水龙头连接的净水器。实施例1的净水器包括净水器主体10、设置在净水器主体10中的第一填充部分12、以及其中填充有棉花13的第二填充部分14,第一填充部分12中填充有实施例1A或实施例1B,或参考例1的多孔碳材料11。从水龙头中排出的自来水从净水器主体10所配置的入口15通过,流过多孔碳材料11和棉花13,并且从净水器主体10所配置的出口16排出。

[0176] 图4中显示了实施例1的去污片构件的剖面结构示意图。实施例1的去污片构件包括实施例1A或实施例1B,或参考例1的多孔碳材料,以及支撑构件。具体地,实施例1的去污片构件具有在由纤维素构成的支撑构件(无纺织物2)和另一个支撑构件(无纺织物2)之间,夹层有片形多孔碳材料即碳/聚合物复合体1的结构。碳/聚合物复合体1包括实施例1A或实施例1B,或参考例1的多孔碳材料,以及粘合剂(例如羧基硝化纤维素(carboxy nitrocellulose))。也可以通过在支撑构件上涂覆实施例1A或实施例1B,或参考例1的多孔碳材料,或者通过将实施例1的多孔碳材料混入支撑构件来形成去污片构件。

[0177] 实施例2

[0178] 实施例2是实施例1的变形。在实施例2中,进行氯的去除率的评估测试。

[0179] 在实施例2中的多孔碳材料的制备中,植物衍生材料在400℃~1400℃碳化,然后通过使用酸或碱进行处理,得到了多孔碳材料。即首先,在惰性气体气氛中将稻壳加热(预碳化处理)。具体地,在氮气流中,通过在500℃加热稻壳5小时来碳化稻壳以获得碳化物。当施加该处理时,能够减少或去除在以下碳化处理中产生的焦油成分。之后,将10克碳化物装载在氧化铝坩埚中并且在氮气流中(10L/分钟)以5℃/分钟的升温速率加热至800℃。接下来,在800℃碳化1小时以转化为含碳物质(多孔碳材料前体)之后,将含碳物质冷却至室温。在碳化和冷却过程中,氮气连续流动。接下来,通过在46体积%的盐酸水性溶液中浸泡多孔碳材料前体过夜,来酸处理多孔碳材料前体,并且之后,使用水和乙醇洗涤所得物直到pH值为7。然后,在120℃下干燥之后,在水蒸汽中(3.5L/分钟)在900℃加热3小时进行活化,获得了实施例2的多孔碳材料。

[0180] 通过测量实施例2中过滤介质的比表面积和微孔体积,所获得结果示于表1中。通过粉碎实施例2的过滤介质以控制粒度,获得了200目上的产物。制备了具有两种粒度分布的实施例2A和实施例2B。使用筛所测量的粒度分布的结果示于表3中。另外,从市售的净水

器中取出活性炭，并且作为对比例2A、对比例2B和对比例2C进行评估。另外，表1显示了在具有相同体积的第一填充部分12中所分别填充的试样质量(单位:克)。在一些情况下，第一填充部分12中各个试样的填充比被称为“填充率”。另外，表2中显示了，具有3nm~20nm孔径的微孔总体积值相对于具有 1×10^{-9} m~ 5×10^{-7} m直径的微孔总体积值(全部微孔的体积总和)(基于NLDFT法)的体积比。另外，以下显示了通过水银孔隙率法的测量结果。另外，以下显示了基于热重分析法(TG)在300mL/分钟的干燥空气下当在120°C干燥12小时的试样被加热至800°C时，剩余燃烧残渣(灰渣)的测量结果。还同时显示了，实施例1和实施例7的多孔碳材料中的燃烧残渣(灰渣)测量结果，以及在酸处理之前，多孔碳材料前体中燃烧残渣(灰渣)的测量结果。

[0181] [按照水银孔隙率法的测量结果]

实施例 2 4.12 cm³/g

对比例 2A 0.26 cm³/g

[0182] 对比例 2B 0.35 cm³/g

对比例 2C 0.24 cm³/g

[0183] [燃烧残渣]

实施例 1 5.83%

实施例 2 3.49%

[0184] 实施例 7 7.29%

多孔碳材料前体 43.27%

[0185] 在测试中，分别使用具有2mL体积的各个试样填充内径为7.0mm的玻璃管，并且在玻璃管中以400mL/分钟的流速流入具有2.0mg/L氯浓度的水。在图5中示出基于根据DPD吸光度法(%) = (原水的测量值-通过水的测量值)/原水的测量值×100的去除率方法，获得氯去除率的测量结果。400mL/分钟的流速，如下所述换算为空间速度(spatial velocity)(SV)。

[0186] $SV = 400 \times 60 (\text{mL/小时}) / 2\text{cm}^3 = 12000\text{hr}^{-1}$

[0187] 根据图5发现，实施例2A和实施例2B的多孔碳材料的过滤介质具有的氯去除率明显高于对比例2A、对比例2B和对比例2C的过滤介质的去除率。

[0188] 实施例3

[0189] 实施例3也是实施例1的变形。在实施例3中，对氯的去除率、对1,1,1-三氟乙烷的去除率、以及2-氯-4,6-二乙氨基-1,3,5-三嗪(CAT)去除率进行了评估测试。通过气相色谱法，根据以下公式计算去除率。使用实施例2A的多孔碳材料(200目上的产物)作为形成实施例3的过滤介质的多孔碳材料。使用与对比例2C相同的过滤介质作为对比例3。

[0190] 去除率(%) = (原水的测量值-通过水的测量值)/原水的测量值×100

[0191] 分别使用具有10mL体积的实施例3和对比例3的过滤介质试样填充内径为10.0mm的玻璃管，并且向玻璃管中以400mL/分钟的流速分别流入具有2.0mg/L氯浓度的水、0.3mg/L浓度的1,1,1-三氟乙烷水性溶液、以及0.003mg/L浓度的CAT水性溶液。氯、1,1,1-三氟乙烷、以及CAT的去除率显示于图6(A)、(B)和(C)中。根据图6(A)、(B)和(C)可以发现：实施例3

的多孔碳结构所形成的过滤介质具有的去除率明显高于对比例3的去除率。400mL/分钟的流速,如下换算成空间速度(SV)。

[0192] $SV = 400 \times 60 (\text{mL/小时}) / 10\text{cm}^3 = 2400\text{hr}^{-1}$

[0193] 实施例4

[0194] 在富营养化的湖泊和池塘中,主要是在夏天,在一些情况下,蓝藻(微囊藻属等)过量地繁殖而形成厚层,仿佛水面具有了绿色涂膜。这被称为蓝绿藻。公知地,蓝藻会产生对人体有害的毒素。在许多毒素中,叫做微囊藻毒素LR的毒素特别危险。当微囊藻毒素LR进入生物体中时,肝脏会受到很大损伤。其毒性在对老鼠的实验中有所报道。产生微囊藻毒素LR的有毒蓝绿藻繁殖于澳大利亚、欧洲和美国以及亚洲各地的湖泊中。蓝绿藻在中国的湖泊中危害很大,在湖泊中大量繁殖的蓝绿藻全年不散。由于湖泊被用做饮用水和农业用水,湖泊中的蓝绿藻所生成的毒素也会对人类饮用水的安全造成影响,急需解决该问题。

[0195] 在实施例4中,评估了微囊藻毒素LR(数均分子量:994)的吸附。按照与实施例1中所描述的方法基本相同方法获得形成实施例4的过滤介质的多孔碳材料。具体地,在实施例4中,在水蒸汽流(2.5L/分钟)中,在900°C加热3小时来进行活化处理。除此之外,使用与实施例1中所描述的方法相同的方法来获得多孔碳材料。测量实施例4中过滤介质的比表面积和微孔体积,所获得的结果示于表1中。表2中显示了,具有3nm~20nm孔径的微孔总体积值相对于具有 $1 \times 10^{-9}\text{m} \sim 5 \times 10^{-7}\text{m}$ 直径的微孔总体积值(体积A,全部微孔的体积总和)(基于NLDFT法)的体积比。实施例4中的过滤介质是通过60目且200目上的产物。另外,使用由Wako Pure Chemical Industries Ltd.生产的活性炭微粒(通过60目且200目上的产物)作为对比例4。

[0196] 在反应之前和之后,使用UV/可见光分光光度计通过比色法获得实施例4和对比例4的过滤介质的溶液微囊藻毒素浓度,并且计算其去除率。其结果显示于图7中。发现由实施例4的多孔碳材料形成的过滤介质所具有的去除率明显高于对比例4的去除率。

[0197] 实施例5

[0198] 在实施例5中,评估粒度依赖性(particle size dependency)。使用实施例1中的多孔碳材料(通过60目且200目上的产物)作为形成实施例5的过滤介质的多孔碳材料。另外,使用实施例1的多孔碳材料的通过200目的产物作为参考例5。另外,使用活性炭颗粒(通过60目且200目上的产物)作为对比例5A,并且使用通过研磨对比例4的活性炭颗粒而获得的通过200目的产物作为对比例5B。

[0199] 分别使用实施例5、参考例5、对比例5A和对比例5B的过滤介质作为试样,将10mg的试样和50mL的吲哚溶液($3 \times 10^{-4}\text{mol/L}$)装载入50mL螺纹管中,并且基于1小时后定量吲哚吸附量的方法,评估粒度依赖性。其结果显示于图8中。可以看出,与对比例5A和对比例5B相比,由实施例5和参考例5的多孔碳材料所形成的过滤介质无粒度依赖性。

[0200] 实施例6

[0201] 现有的由椰壳或石油沥青作为原料所获得的活性炭被用于水净化等的过滤介质中,也用于功能食品、化妆品等中。然而,这些活性炭含有较低的矿物组分并且不适于控制进入水等中的矿物的释放量。

[0202] 实施例6涉及根据本发明的第五至第八实施方式的过滤介质。实施例6的过滤介质包括多孔碳材料,所述多孔碳材料具有按照氮BET法的 $1 \times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,按

照BJH法的 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更大的微孔体积,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。另外,实施例6的过滤介质包括多孔碳材料,所述多孔碳材料具有按照氮BET法的 $1\times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,具有 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高、期望为 $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔的总体积,所述微孔具有由非定域密度函数理论法得到的 $1\times 10^{-9}\text{m}\sim 5\times 10^{-7}\text{m}$ 直径,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。或者,实施例6的过滤介质包括多孔碳材料,所述多孔碳材料具有按照氮BET法的 $1\times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,在由非定域密度函数理论法得到的孔径分布中,在 $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 范围内具有至少一个峰,其中孔径在 $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 范围内的微孔的总体积相对于全部微孔体积的总和的比值为0.1或更高,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。另外,实施例6的过滤介质包括多孔碳材料,所述多孔碳材料具有按照氮BET法的 $1\times 10^2\text{m}^2/\text{g}$ 或更高的比表面积值,按照水银孔隙率法的 $1.0\text{cm}^3/\text{g}$ 或更高的微孔体积,并且具有含选自钠、镁、钾和钙中的至少一种成分的植物作为原料。

[0203] 在实施例6中,多孔碳材料包括作为原料的植物,所述植物含有至少一种选自钠(Na)、镁(Mg)、钾(K)和钙(Ca)的成分。当使用由这类植物原料获得的过滤介质时,由于丰富的矿物组分从多孔碳材料中溶出进入到滤液中,从而控制了水的硬度。在一些情况下,当在50mL硬度为0.1或更低的水(测试用水)中加入1克过滤介质并且使其持续6小时,硬度变为5或更高。

[0204] 更具体地,在实施例6中,使用柑橘类水果的果皮,例如橘子(mandarin orange)皮(实施例6A)、橙子(orange)皮(实施例6B)、以及西柚皮(实施例6C)、和香蕉皮(实施例6D)作为原料。另外,使用由Kuraray Chemical Co.,Ltd.生产的Kuraray Coal GW作为对比例6。

[0205] 当制备构成实施例6的过滤介质的多孔碳材料时,各种植物原料在 120°C 干燥24小时。之后,在氮气气流下,在 500°C 进行预碳化处理3小时。接下来,在 800°C 加热1小时后,将产物冷却至室温并且使用研钵粉碎。所获得的试样(含碳材料、多孔碳材料前体)简称为实施例6a、实施例6b、实施例6c和实施例6d。然后,将各个试样分别浸泡在浓盐酸中24小时,随后清洗至洗液变为中性。从而,获得实施例6a'、实施例6b'、实施例6c'和实施例6d'的试样。接下来,通过在 900°C ,在水蒸汽流中活化实施例6a'、实施例6b'、实施例6c'和实施例6d'的试样1小时,获得实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D的含多孔碳材料的过滤介质。

[0206] 以下的表4中显示了实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D的试样以及对比例6的试样的组分分析结果。另外,图9中显示了实施例6a、实施例6b、实施例6c和实施例6d的试样以及实施例6a'、实施例6b'、实施例6c'和实施例6d'的多孔碳材料的X射线衍射结果。实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D的过滤介质均是通过200目的产物。另外,当测量比表面积和孔体积时,获得了示于表1和图10(A)和(B)中的结果。另外,表2中显示了,具有 $3\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 孔径的微孔总体积值相对于具有 $1\times 10^{-9}\text{m}\sim 5\times 10^{-7}\text{m}$ 直径的微孔总体积(体积A,全部微孔的体积总和)(基于NLDFT法)的体积比。另外,图11中显示了,体现出按照非定域密度函数理论法所获得的实施例6A、实施例6B、实施例6C、实施例6D和对比例6的过滤介质的孔径分布测量结果的图。

[0207] 根据表4发现,实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D的试样比对比例6的试样含有更多的矿物成分。另外,根据X射线衍射的结果,在实施例6a'、实施例6b'、实施例6c'和实施例6d'的过滤介质中并没有观察到在实施例6a、实施例6b、实施例6c和实施例6d的试样

中发现的矿物成分的结晶峰。因此,认为虽然矿物含量由于使用浓盐酸进行酸处理而曾经部分被去除,但由于活化处理,过滤介质中的矿物含量再次变得显著。

[0208] 实施例6A、实施例6B、实施例6C和实施例6D的各试样以及对比例6的试样分别以1g/50mL的速率加入到为纯水的测试水中(硬度:<0.066),并且在搅拌6小时之后,过滤所得溶液,并且通过ICP-AES确定所得的滤液中的各种矿物的含量。在表5中,显示了由各个试样所得到的滤液中矿物的含量以及滤液的硬度。在此,按照钙浓度(mg/L)×2.5+镁浓度(mg/L)×4.1来计算硬度(mg/L)。作为参考,还说明了按照世界卫生组织(WHO)的标准的水的分类(软水:0或更高并且低于60,中度软水(中硬度水):60或更高并且低于120,硬水:120或更高并且低于180,极硬水:180或更高)。

[0209] 由表5可以确定,在实施例6的每个试样中,矿物的溶出特性要高于对比例6,并且其显示出实施例6的多孔碳材料适合调节滤液的硬度。另外发现,根据所使用的植物原料不同,滤液的硬度可以被调节成软水、中硬度水、硬水、以及极硬水。

[0210] [表1]

[0211]

	比表面积	孔的总体积	MP法	BJH法	质量
实施例1A	1753	1.65	0.66	1.19	
实施例1B	2056	1.83	0.73	1.37	
参考例1	1804	1.64	0.67	1.27	
对比例1A	1015	1.04	0.80	1.12	
对比例1B	375	0.21	0.16	0.07	
对比例1C	848	0.43	0.40	0.08	
对比例1D	1109	0.62	0.49	0.21	
实施例2	1612	1.51	0.51	1.13	0.16
对比例2A	1099	0.57	0.50	0.14	1.00
对比例2B	908	0.48	0.42	0.12	0.85
对比例2C	1090	0.54	0.50	0.18	1.00
实施例4	1321	1.13	0.70	0.56	
实施例6A	802	0.434	0.40	0.15	
实施例6B	372	0.223	0.20	0.96	
实施例6C	605	0.402	0.33	0.21	
实施例6D	843	0.396	0.33	0.080	
对比例6	929	0.414	0.40	0.061	

[0212]

[表2]

	体积比	全部微孔的体积总和 (体积 A)
实施例 1A	0.5354	2.0168 cm ³ /g
实施例 1B	0.4820	2.2389 cm ³ /g
参考例 1	0.4774	2.0595 cm ³ /g
对比例 1A	0.2755	1.8993 cm ³ /g
对比例 1B	0.0951	0.3228 cm ³ /g
对比例 1C	0.0526	0.7105 cm ³ /g
对比例 1D	0.1125	0.8427 cm ³ /g
实施例 2	0.5036	1.8934 cm ³ /g
对比例 2A	0.1170	0.8836 cm ³ /g
对比例 2B	0.0818	0.7869 cm ³ /g
对比例 2C	0.0300	0.8765 cm ³ /g
实施例 4	0.4661	1.4396 cm ³ /g
参考例 4	0.1340	0.7557 cm ³ /g
实施例 6A	0.4006	0.5567 cm ³ /g
实施例 6B	0.0553	0.3038 cm ³ /g
实施例 6C	0.1566	0.7171 cm ³ /g
实施例 6D	0.2597	0.5044 cm ³ /g
对比例 6	0.0216	0.6935 cm ³ /g

[0213]

[表3]

[0214]

[表3]

[0215]

粒度	mm	0.075-0.25	0.25-0.50	0.50-0.85	0.85-1.7
实施例2A	%	0	54	46	0
实施例2B	%	0	0	67	33
对比例2A	%	0	2	83	15
对比例2B	%	0	0	38	62
对比例2C	%	0	61	39	0
实施例7	%	19	45	33	3
对比例7	%	20	80	0	0

[0216]

[表4]

元素	实施例				对比例	
	6A	6B	6C	6D		
[0217]	C	88.54	89.89	84.70	82.79	90.09
	Na	0.00	0.04	0.03	0.12	-
	Mg	0.02	0.09	0.01	0.31	0.02
	K	0.15	0.21	0.00	0.23	0.01
	Ca	0.43	0.32	0.38	0.00	0.01
	其它	10.86	9.45	14.88	16.55	9.87

[0218] [表5]

元素	实施例				对比例	测试水
	6A	6B	6C	6D		
[0219]	Na	3.7	3.2	3.2	2.9	2.9
	Mg	6.9	21	33	17	0.43
	K	77	76	48	48	<0.01
	Ca	5.2	18	34	0.88	<0.01
	硬度	41.29	131.1	220.3	71.9	3.16
	分类	软水	硬水	极硬水	中硬水	软水

[0220] 实施例7

[0221] 实施例7涉及根据本发明的第九至第十五实施方式的过滤介质。实施例7意图去除在水环境中大量排放的合成洗涤剂的组分十二烷基苯磺酸盐(具体地,直链十二烷基苯磺酸钠),大量使用的农业杀菌剂百菌清(TPN, $C_8C_{14}N$)和杀虫剂敌敌畏(DDVP, $C_4H_7C_{12}O_4$),从水管中释放的可溶性铅等,自来水中通常的污染物游离性余氯,以及在消毒过程中由氯所附带产生的各种有机卤素化合物(包括由腐殖物质所产生的有机卤素化合物)。

[0222] 在实施例7中,按照以下方法制备多孔碳材料。另外,使用Kuraray Coal GW作为对比例7。

[0223] 在制备实施例7的多孔碳材料中,在400°C-1400°C进行预碳化之后,通过使用碱处理,获得了多孔碳材料。即首先,在惰性气体流中加热稻壳(预碳化处理)。具体地,通过在氮气流中在500°C加热稻壳5小时以进行碳化,获得了碳化物。当进行该处理时,在随后的碳化处理中所产生的焦油组分可被降低或去除。然后,将10克碳化物装载入氧化铝坩埚中并且在氮气流中(10L/分钟)以5°C/分钟的升温速率加热至800°C。接下来,在800°C碳化1小时以转化为含碳物质(多孔碳材料前体)后,将含碳物质冷却至室温。在碳化和冷却过程中,氮气连续流动。接下来,在80°C通过浸泡在10质量%的氢氧化钠水性溶液中过夜,使用碱对多孔碳材料前体进行处理,并且之后,所得物使用水和乙醇进行洗涤直到pH值为7。然后,在120°C下干燥之后,通过在水蒸汽流中(2.5L/分钟)在900°C加热3小时活化,获得了实施例7的

多孔碳材料。

[0224] 表3中显示了实施例7和对比例7的试样粒度分布测量结果。另外,在下列表6和表7中显示了实施例7和对比例7试样的比表面积和孔体积的测量结果。表6和表7中的测量项目和单位与表1和表2相同。另外,表8中显示了按照水银孔隙率法的测量结果。

[0225] [表6]

[0226]

	比表面积	全部微孔的体积	MP法	BJH法	质量
实施例7	1280	0.93	0.44	0.52	0.30
对比例7	820	0.41	0.39	0.08	1.15

[0227] [表7]

[0228]

	体积比	全部微孔的体积总和 (体积 A)
实施例 7	0.3723	1.2534 cm ³ /g
对比例 7	0.0219	0.6935 cm ³ /g

[0229] [表8]

[0230]

实施例7	1.94cm ³ /g
对比例7	0.26cm ³ /g

[0231] 取样各自2cm³的实施例7和对比例7的试样并且放入具有不锈钢网的柱中。之后,制备在1L水中分别溶有以下物质的溶液:

[0232] (A) 0.9mg的十二烷基苯磺酸钠,

[0233] (B) 6.0μg的百菌清,

[0234] (C) 6.0μg的敌敌畏,

[0235] (D) 6μg (以铅计) 的可溶性铅 (具体是,醋酸铅) ,

[0236] (E) 0.2mg (以氯计) 的作为游离氯的次氯酸钠,以及

[0237] (F) 130±20μg的按照TOX浓度的总有机卤素 (以氯计) ,

[0238] 并且以40mL/分钟的流速使溶液流过每个2cm³的试样。然后,测量水通过之前和之后的其浓度,并且计算去除率。40mL/分钟的流速对应于以下的空间速度 (SV) 。

[0239] 另外,制备在1L水中分别溶有以下物质的溶液:

[0240] (A) 0.9mg的十二烷基苯磺酸钠,

[0241] (B) 6.0μg的百菌清,以及

[0242] (E) 0.2mg (以氯计) 的作为游离氯的次氯酸钠,

[0243] 并且以240mL/分钟的流速使溶液流过每个2cm³的试样。然后,测量水通过之前和之后的其浓度,并且计算去除率。240mL/分钟的流速对应于以下的空间速度 (SV) 。

[0244] 40mL/分钟的流速:

[0245] $SV = 40 \times 60 (\text{mL/小时}) / 2\text{cm}^3 = 1200\text{hr}^{-1}$

[0246] 240mL/分钟的流速:

[0247] $SV = 240 \times 60 (\text{mL/小时}) / 2\text{cm}^3 = 7200\text{hr}^{-1}$

[0248] 接下来,基于室原子吸附光谱法 (cell-atomic absorption spectrometry) 测量

十二烷基苯磺酸钠的去除率,基于气体色谱法,使用电子捕获检测器(ECO-GC)测量百菌清和敌敌畏的去除率,基于电感耦合等离子体质谱(ICP/MS)测量可溶性铅的去除率,基于室原子吸附光谱法测量游离率的去除率,并且基于离子色谱法测量总有机卤素的去除率。

[0249] 图12(A)和(B)中显示了十二烷基苯磺酸钠(DBS)去除率的测量结果,图13(A)和(B)中显示了百菌清(TPN)去除率的测量结果,图14中显示了敌敌畏(DDV_p)去除率的测量结果,图15中显示了可溶性铅去除率的测量结果,图16(A)和(B)中显示了游离氯去除率的测量结果,并且图17中显示了总有机卤素去除率的测量结果。在上述这些结果中,显示出实施例7的去除率高于对比例7的去除率。

[0250] 即在实施例7的过滤介质中,当含有1 μ g/L分子量为 $1\times 10^2\sim 1\times 10^5$ 的物质的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了48小时时,物质的去除率达到80%所需要的时间是当使用椰壳活性炭时物质的去除率达到80%所需要的时间的两倍或更长。

[0251] 另外,在实施例7的过滤介质中,当含有0.9mg/L十二烷基苯磺酸盐的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了25小时时,十二烷基苯磺酸盐的去除率为10%或更高。

[0252] 另外,在实施例7的过滤介质中,当含有6 μ g/L百菌清的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了50小时时,百菌清的去除率为60%或更高。

[0253] 另外,在实施例7的过滤介质中,当含有6 μ g/L敌敌畏的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了25小时时,敌敌畏的去除率为60%或更高。

[0254] 另外,在实施例7的过滤介质中,当含有6 μ g/L可溶性铅的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了25小时时,可溶性铅的去除率为30%或更高。

[0255] 另外,在实施例7的过滤介质中,当含有0.2mg/L游离氯的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了50小时时,游离氯的去除率为70%或更高。

[0256] 另外,在实施例7的过滤介质中,当含有按氯换算130 μ g/L的总有机卤素的水以1200hr⁻¹的空间速度连续流动了5小时时,总有机卤素的去除率为45%或更高。

[0257] 从十二烷基苯磺酸钠(DBS)去除率的测量结果可以发现,尽管与对比例7的活性炭的填充率相比,实施例7的过滤介质填充率仅为约27%,但实施例7的过滤介质保持高于对比例7活性炭的去除率的去除率,即,在SV=1200hr⁻¹时,在水通过时间为约5小时时,去除率为100%,在水通过时间为约27小时时,去除率为50%或更高。另一方面,在对比例7的活性炭中,一旦水通过之后,去除率迅速地下降。认为这是由于对比例7的活性炭仅具有小微孔,对具有大分子量的DBS的吸附率低。从测试的结果看,在实施例7中,使用含有150mL实施例7的过滤介质的固定净水器(在下文中,简称为“固定净水器-A”),当假定含有0.2mg/L DBS的水以3.0L/分钟的流速一天过滤25升时,推测约18个月,DBS的去除率为100%。另外,在SV=7200hr⁻¹时,同样可以保持高于对比例7的去除率。之后,使用含有15mL实施例7的过滤介质的固定净水器(在下文中,简称为“固定净水器-B”),当假定含有0.2mg/L DBS的水以1.8L/分钟的流速一天过滤15升时,推测约4个月,DBS的去除率为50%或更高。

[0258] 根据百菌清(TPN)去除率的测量结果,在SV=1200hr⁻¹时,实施例7的过滤介质所保持的TPN去除率高于对比例7的活性炭的去除率,即直到约50小时,实施例7的过滤介质保持80%或更高的去除率,该数值是水通过时间为20小时时,对比例7的活性炭的数值的约2.05倍。认为这是由于TPN的分子量为265.9,具有大吸附速度的实施例7的过滤介质比对比例7的活性炭更为有效。另外,由于TPN在水中的溶解度较低,因此可以长时间保持较高的吸附

性、高去除率。并且,根据测试结果,在实施例7中,使用固定净水器-A,当假定含有6.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ TPN的水以3.0L/分钟的流速一天过滤25升时,推测约1年,TPN的去除率为80%或更高。另一方面,在 $\text{SV}=7200\text{hr}^{-1}$ 时,虽然去除率低于 $\text{SV}=1200\text{hr}^{-1}$ 的情况,使用固定净水器-B,当假定含有6.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ TPN的水以1.8L/分钟的流速一天过滤15升时,推测约7个月,TPN的去除率为50%或更高。

[0259] 另外,根据敌敌畏(DDVP)去除率的测量结果,在 $\text{SV}=1200\text{hr}^{-1}$ 时,实施例7的过滤介质保持去除率高于对比例7的活性炭的去除率,即直到约32小时的水通过时间,实施例7的过滤介质的去除率保持80%或更高的去除率。认为这是由于DDVP具有稍大的分子量,例如分子量为221,具有大吸附速度的实施例7的过滤介质比对比例7的活性炭更为有效。由于DDVP在水中的溶解度很大(例如10g/L)且其平衡吸附量小,因此,直到32小时的水通过时间,去除率为80%或更高。然而,在这之后,在约43小时的水通过时间,去除率变为50%。当使用固定净水器-A,假定含有6.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ DDVP的水以3.0L/分钟的流速一天过滤25升时,约32小时的水通过时间对应于约8个月的使用期,而约43小时的水通过时间对应于约10个月的使用期。

[0260] 根据可溶性铅去除率的测量结果,在 $\text{SV}=1200\text{hr}^{-1}$ 时,实施例7的过滤介质保持去除率高于对比例7的活性炭的去除率,并且在约22小时的水通过时间时,去除率为50%或更高。在约8小时的水通过时间时,对比例7的活性炭的去除率为50%或更低。认为这表明实施例7的过滤介质具有很多易于吸附铅的活性位点。并且,根据测试结果,使用固定净水器-A,当假定含有6.0 $\mu\text{g}/\text{L}$ 可溶性铅(按铅换算)的水以3.0L/分钟的流速一天过滤25升时,推测约5个月,可溶性铅的去除率为50%或更高。

[0261] 根据游离氯去除率的测量结果,在 $\text{SV}=1200\text{hr}^{-1}$ 时,实施例7的过滤介质保持去除率高于对比例7的活性炭的去除率,并且即使在约48小时的水通过时间之后,去除率仍为约80%。由于,游离氯通过在过滤介质的表面上的还原反应来去除,因此推断实施例7的过滤介质不仅具有大的粒子内扩散速度(intraparticle diffusion speed),而且在表面上具有许多易于还原游离氯的活性位点。并且,根据测试结果,当假定含有0.2mg/L游离氯(以氯计)的水以3.0L/分钟的流速一天过滤25升时,使用固定净水器-A,推测约1年,游离氯的去除率为80%或更高。另一方面,即使在 $\text{SV}=7200\text{hr}^{-1}$ 时,48小时水通过时间后的去除率为约60%。并且,根据测试结果,使用固定净水器-B,当假定含有2.0mg/L游离氯(以氯计)的水以1.8L/分钟的流速一天过滤15升时,推测约1年,游离氯的去除率为60%或更高。

[0262] 根据总有机卤素(包括由腐殖物质产生的有机卤素)去除率的测量结果,在 $\text{SV}=1200\text{hr}^{-1}$ 时,直到48小时的水通过时间,实施例7的过滤介质保持去除率高于对比例7的活性炭的去除率。由于,在TOX组分中,含有具有稍大分子量的物质,认为具有更高吸附速度的实施例7的过滤介质,具有比对比例7的活性炭更大的去除率。并且,根据测试结果,使用固定净水器-A,当假定含有130 $\mu\text{g}/\text{L}$ (以氯计)总有机卤素(TOX)的水以3.0L/分钟的流速一天过滤25升时,推测约4个月,总有机卤素的去除率为50%或更高。

[0263] 实施例8

[0264] 实施例8是实施例1至实施例7的变形。在实施例8中,如图18(A)所显示的局部剖面示意图,在具有盖构件30的瓶子20(所谓的PET瓶)中分别装配有实施例1-7中所描述的各过滤介质。具体地,在盖构件30中设置实施例1-7中任意的过滤介质40,并且将过滤器31和32

设置在盖构件30的液体进口侧和液体出口侧以防止过滤介质40被洗脱出。之后,当瓶20中的液体或水(饮用水、洗液等)21通过设置在盖构件30中的过滤介质40被饮用或使用时,例如,提高了液体(水)中的矿物组分。盖构件30通常使用盖(未示出)封闭。

[0265] 或者,如图18(B)所示的剖面示意图,可采用如下形式:实施例1-7的任意过滤介质40被放置在可渗透包袋50中并且将袋50放入瓶20中的液体或水(饮用水、洗液等)21中。符号22表示封闭瓶20开口的盖。或者,如图19(A)所示的剖面示意图,实施例1-7中的任意过滤介质40被设置在杆构件60中并且过滤器(未示出)设置在杆构件的液体进口侧和液体出口侧以防止过滤介质40被洗脱出。然后,当瓶20中的液体或水(饮用水)21通过设置在杆构件60中的实施例1-7的过滤介质40而被饮用时,增加了液体(水)中的矿物成分。或者,如图19(B)所示的部分被切掉的剖面示意图,实施例1-7中任意的过滤介质40被设置在喷雾构件70内部并且过滤器(未示出)设置在喷雾构件70的液体进口侧和液体出口侧以防止过滤介质40被洗脱出。之后,通过按喷雾构件70上设置的按钮71以使瓶20中的液体或水(饮用水、洗液等)21通过设置在喷雾构件70内部的实施例1-7的过滤介质40而从喷射孔72喷出,增加了液体(水)中的矿物成分。

[0266] 在上述内容中,基于优选的实施例对本发明进行了描述。但是,本发明并不限于这些实施例并且可以进行各种变形。可以制造结合使用了实施例1中所描述的过滤介质和陶瓷过滤介质(具有微孔的陶瓷过滤介质)、结合使用了实施例1中所描述的过滤介质和离子交换树脂作为过滤介质的净水器。另外,构成本发明过滤介质的多孔碳材料可以被粒化而使用。

[0267] 在实施例中,一种情况是稻壳被用来作为多孔碳材料的原料。但是,也可以使用其它植物衍生原料。在此,作为其它植物,例如可以为稻草、芦苇或裙带菜梗,生长在陆地的维管束植物、蕨类、苔藓植物、藻类、海藻类等。这些材料可以单独使用也可以几种结合使用。具体地,通过将例如作为植物衍生材料(多孔碳材料原料)的稻杆(例如,鹿儿岛出产的Isehikari)碳化为含碳物质(多孔碳材料前体),随后进行酸处理,从而获得多孔碳材料。另外,通过将例如作为植物衍生材料(多孔碳材料原料)的稻属芦苇(rice reeds)碳化为含碳物质(多孔碳材料前体),随后进行酸处理,从而获得多孔碳材料。另外,还可以在获得多孔碳材料的处理中,使用碱性物质(碱),例如氢氧化钠的水性溶液来代替盐酸的水性溶液,可以获得相同的结果。

[0268] 或者,通过将例如作为植物衍生材料(多孔碳材料原料)的裙带菜梗(出产于岩手的Sanriku)碳化为含碳物质(多孔碳材料前体),随后进行酸处理,从而获得多孔碳材料。具体地,首先,例如,在约500°C的温度下加热裙带菜梗以碳化。在加热之前,例如,原料裙带菜梗可以用醇处理。作为具体的方法,可以提及浸泡在乙醇等中,从而,可以降低原料中的含水量并且溶出最终所获得的多孔碳材料中所含有的除碳和矿物元素以外的其它元素。另外,通过使用醇处理,可以抑制在碳化过程中产生气体。更具体地,将裙带菜梗浸泡在乙醇中48小时。期望地在乙醇中施加超声处理。之后,通过在氮气气流中在500°C下将裙带菜梗加热5小时以碳化,获得碳化物。通过进行该处理(预碳化处理),降低或去除了在随后的碳化过程中会产生的焦油成分。之后,将10克碳化物装载在氧化铝坩埚中并且在氮气流中(10L/分钟)以5°C/分钟的升温速率加热至1000°C。接下来,在1000°C碳化5小时以转化为含碳物质(多孔碳材料前体)之后,将含碳物质冷却至室温。在碳化和冷却过程中,氮气连续流

动。接下来,多孔碳材料前体通过在46体积%的盐酸水性溶液中浸泡过夜,来酸处理多孔碳材料前体,并且然后,使用水和乙醇洗涤所得物直到pH值为7。之后,通过最终干燥,可获得多孔碳材料。

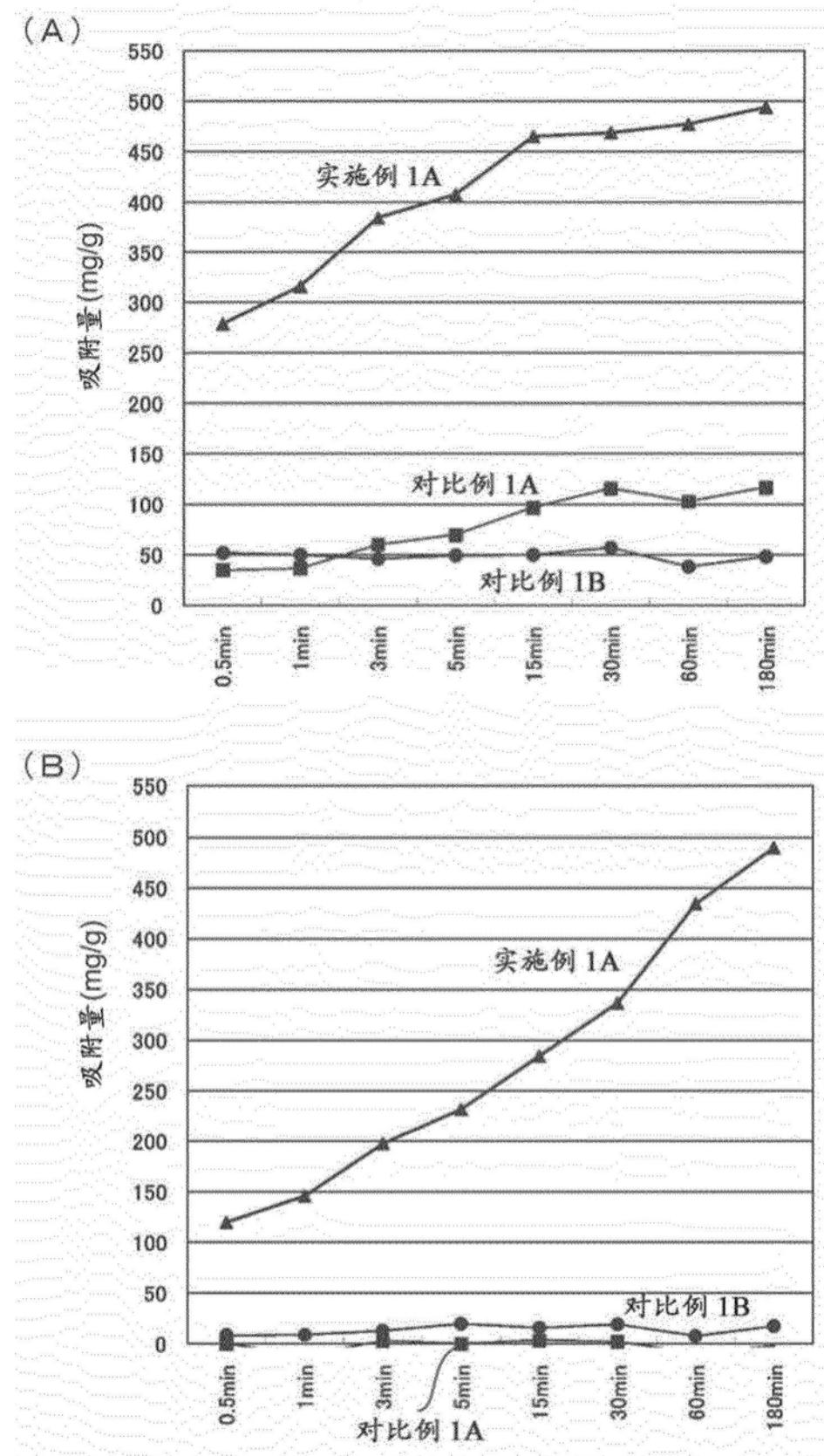


图1

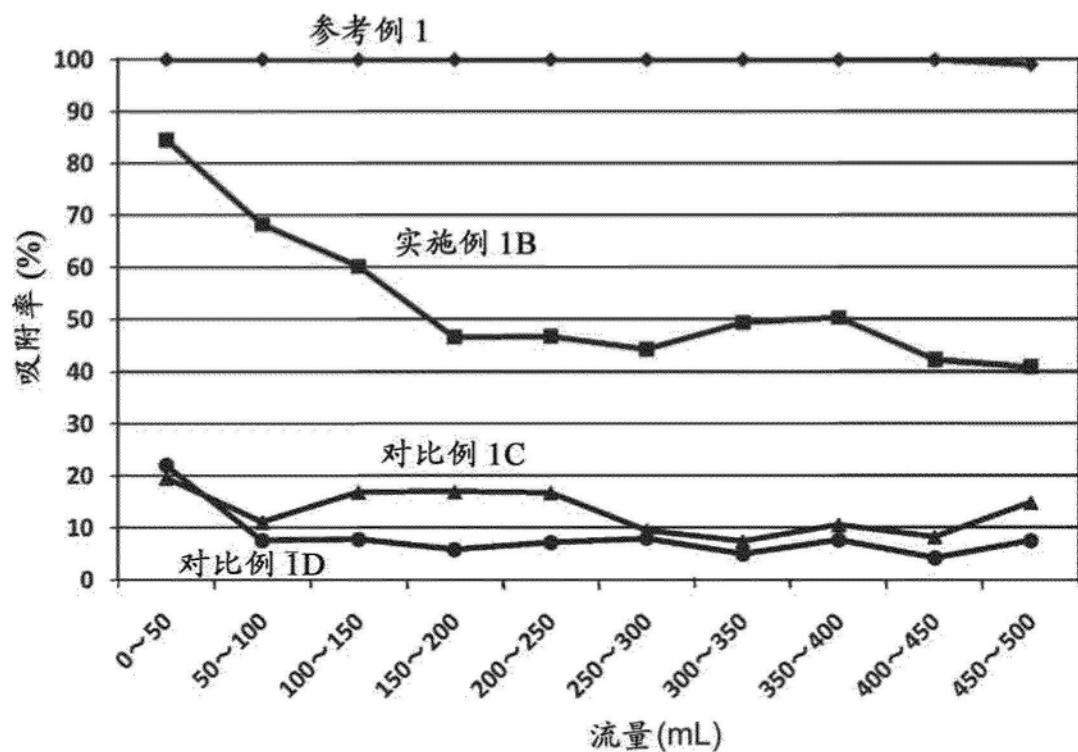


图2

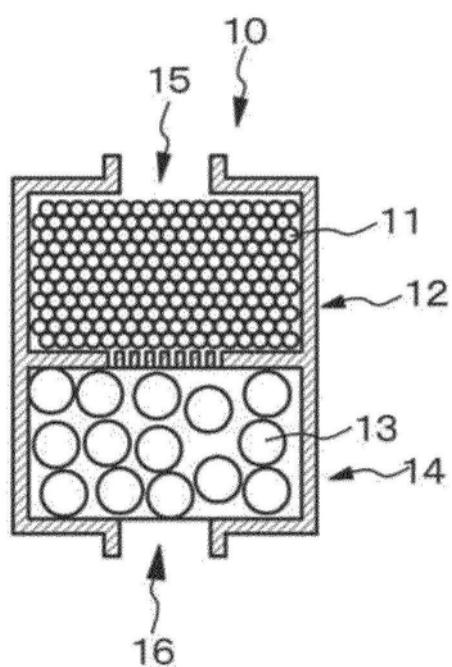


图3

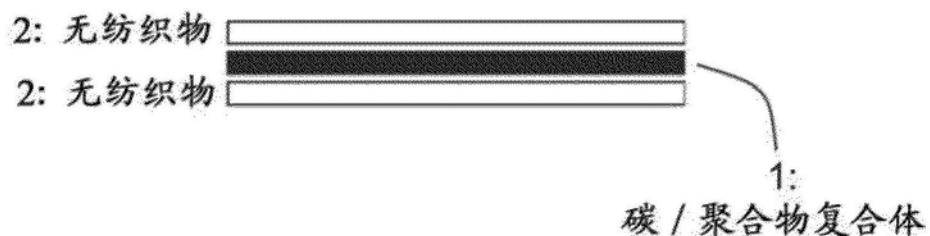


图4

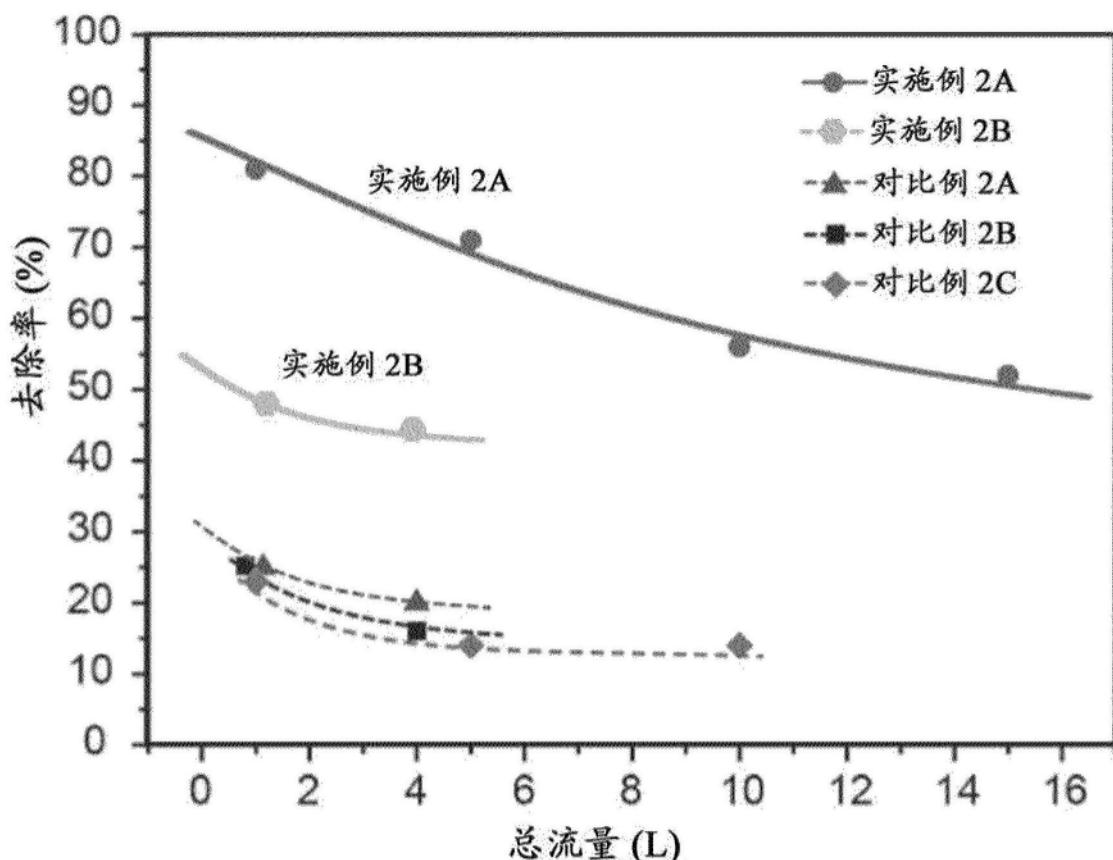


图5

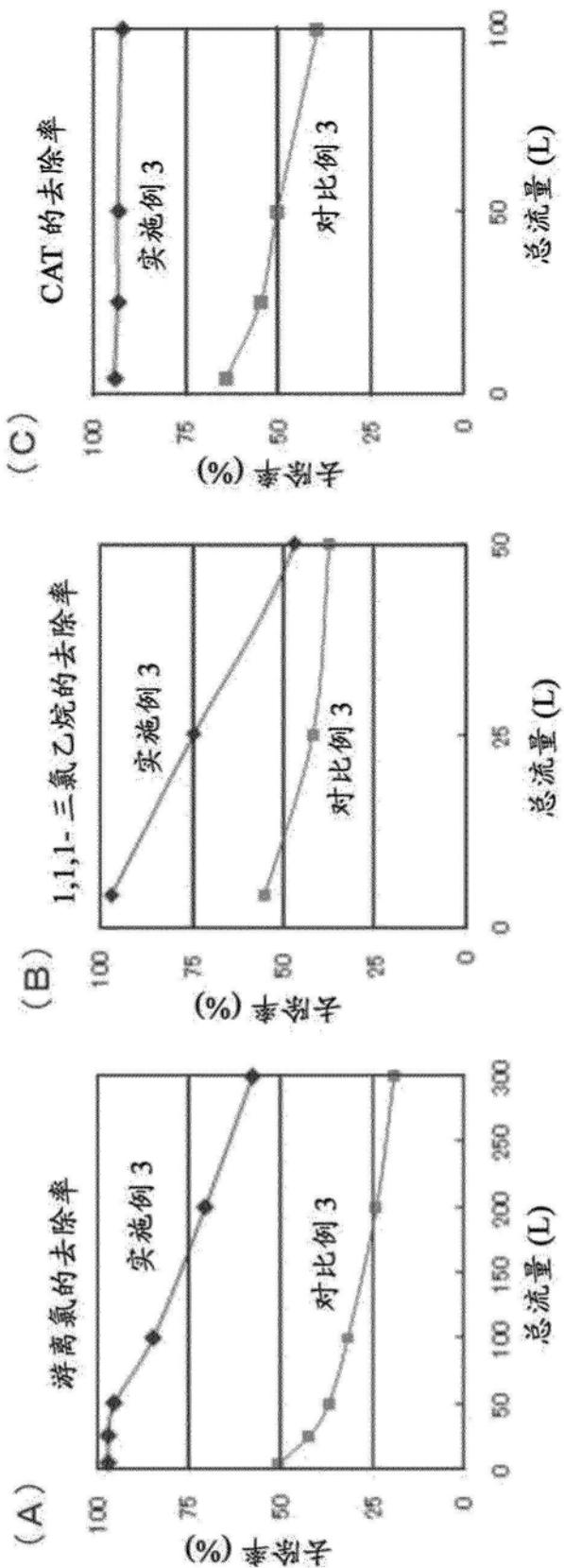


图6

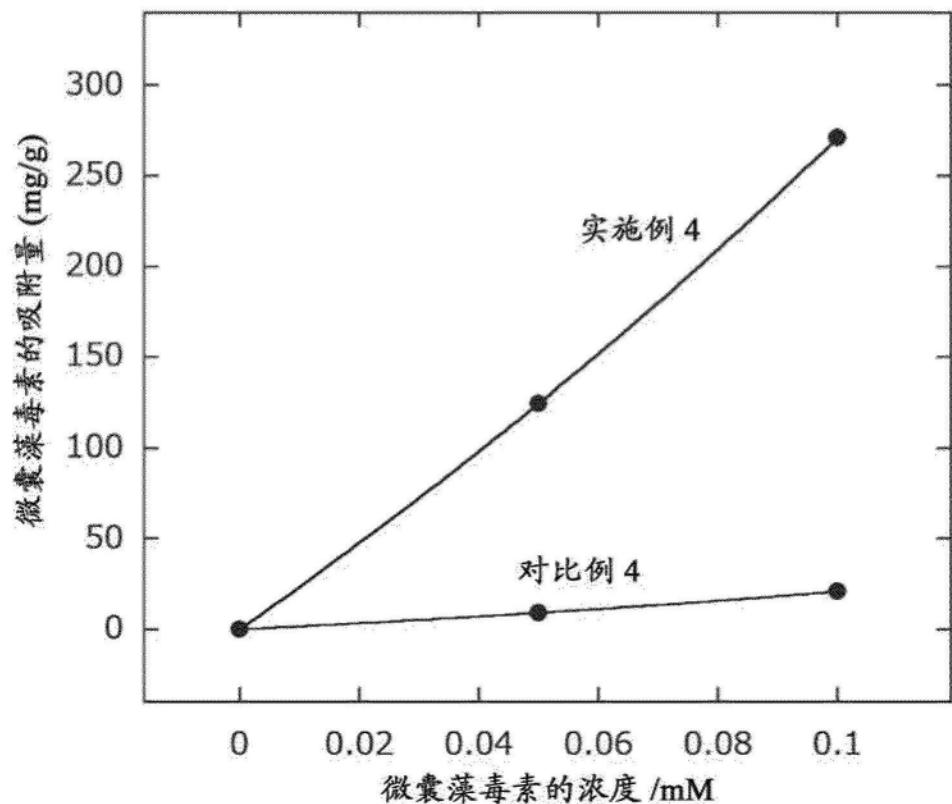


图7

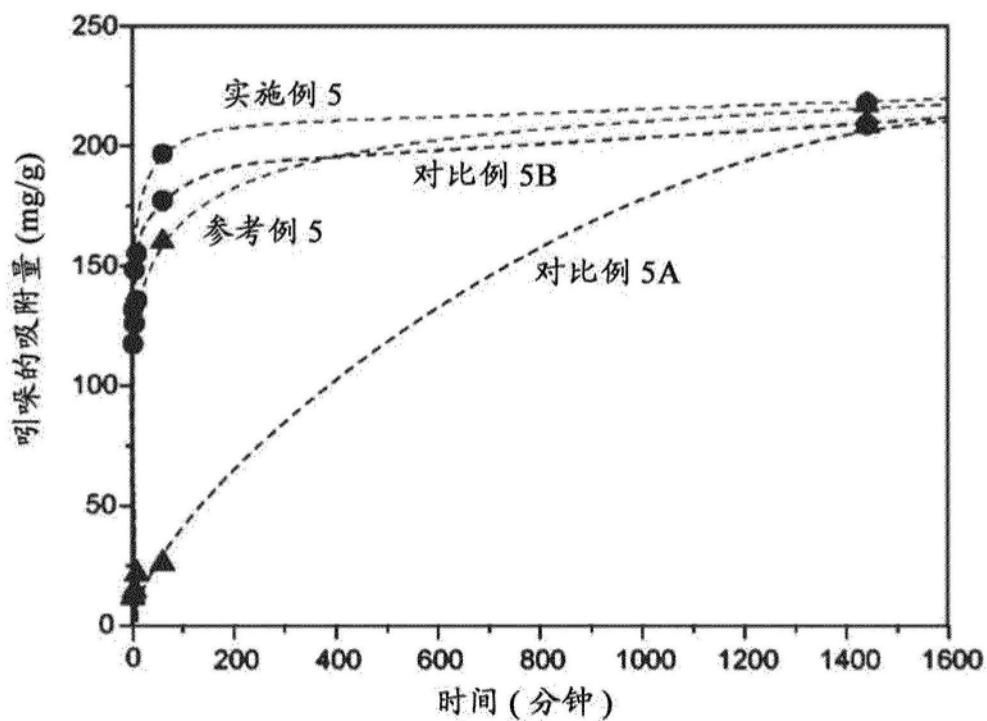


图8

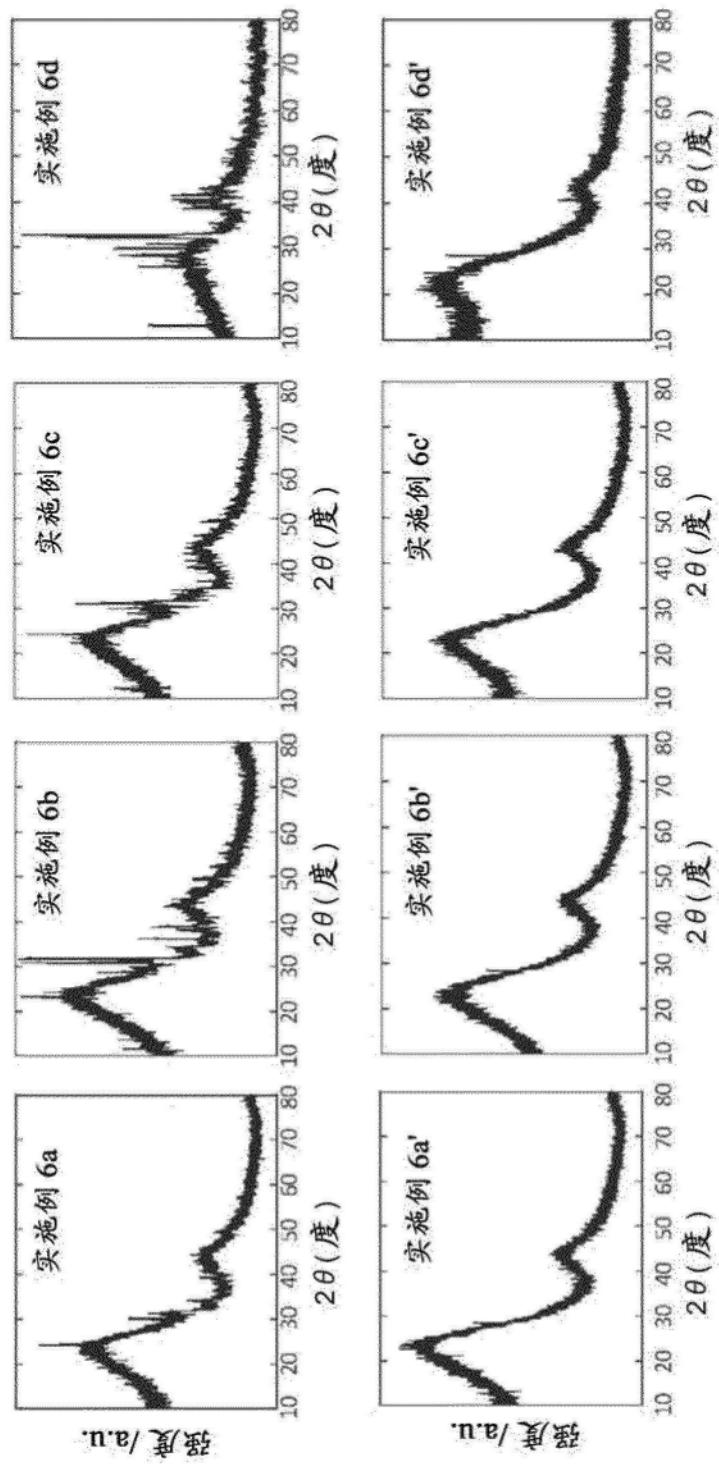
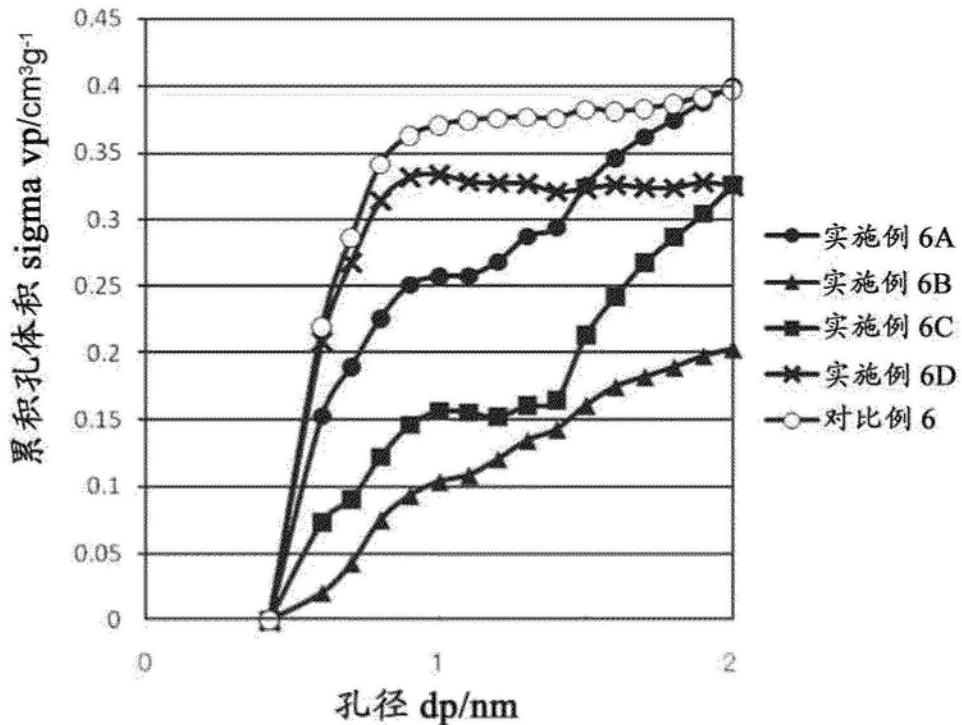


图9

(A)



(B)

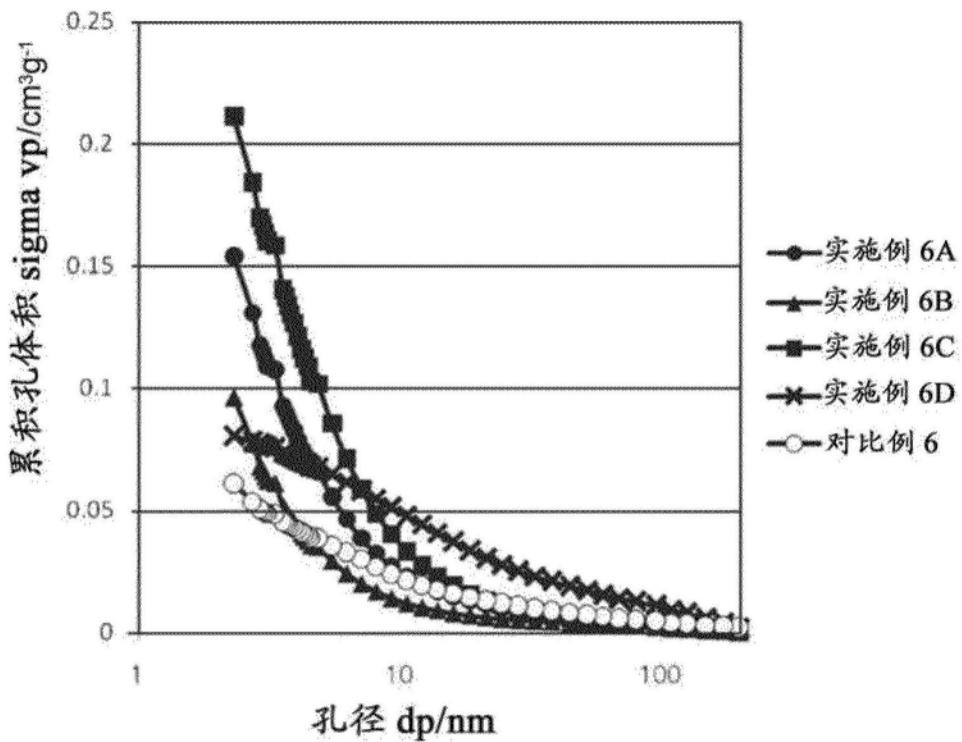


图10

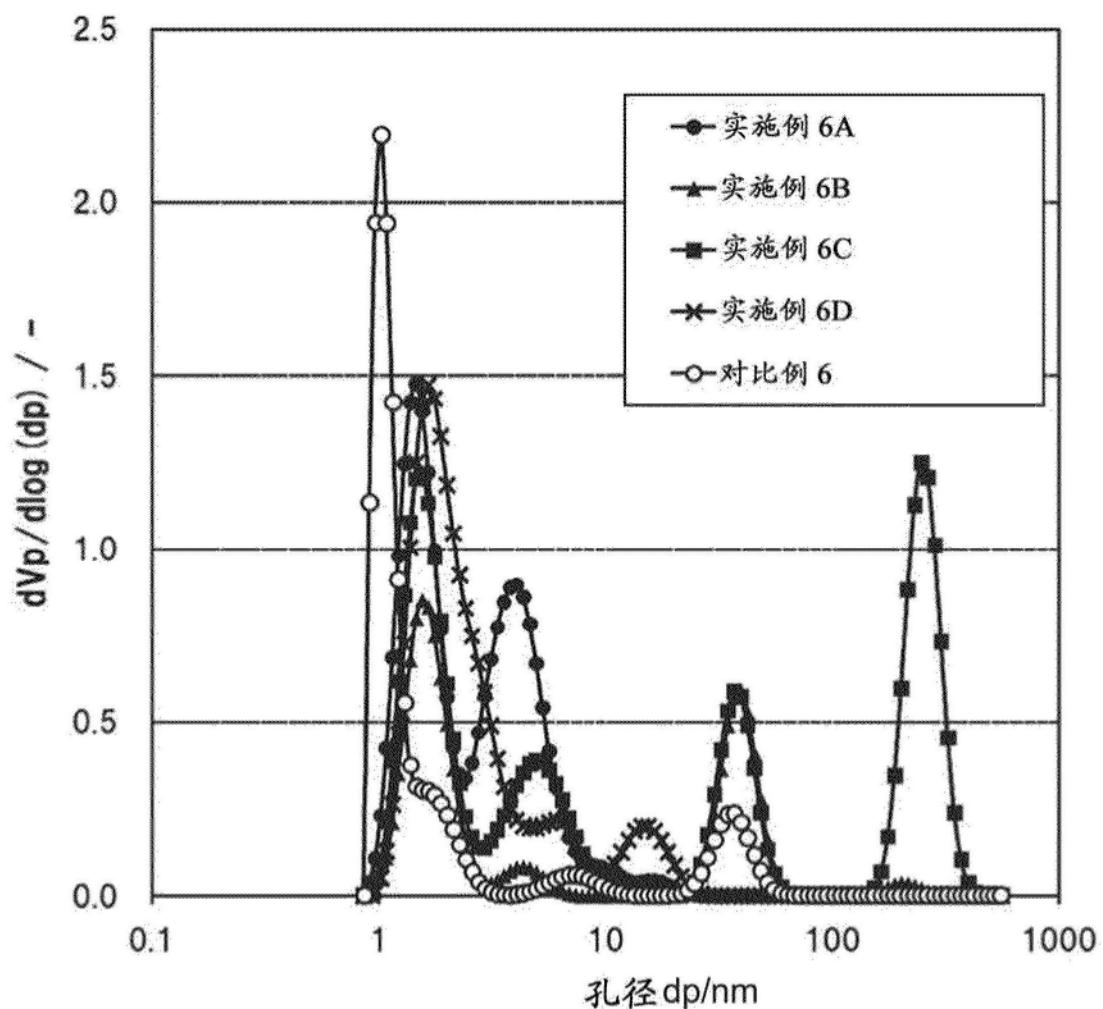
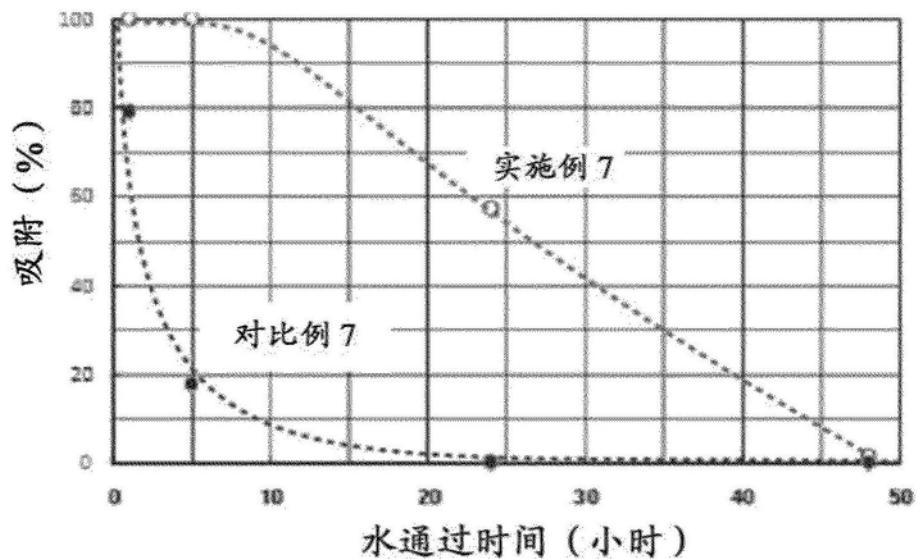


图11

十二烷基苯磺酸钠

(A) [40 mL/min]



(B) [240 mL/min]

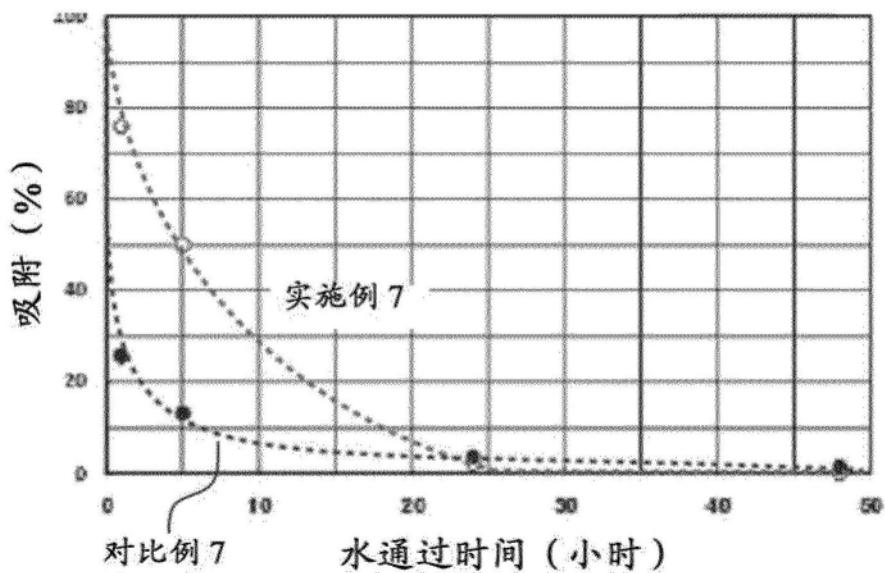
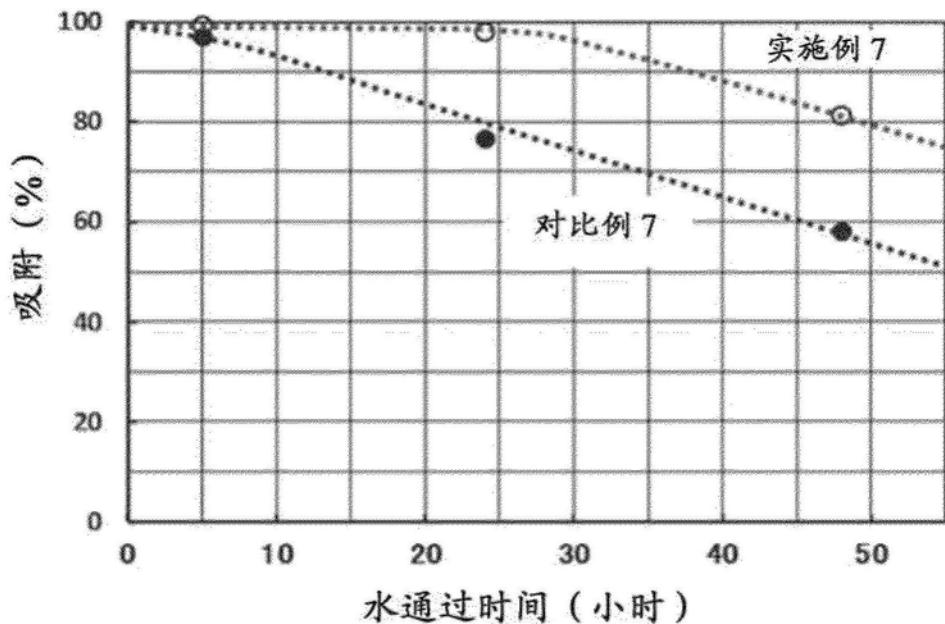


图12

百菌清
(A) [40 mL/min]



(B) [240 mL/min]

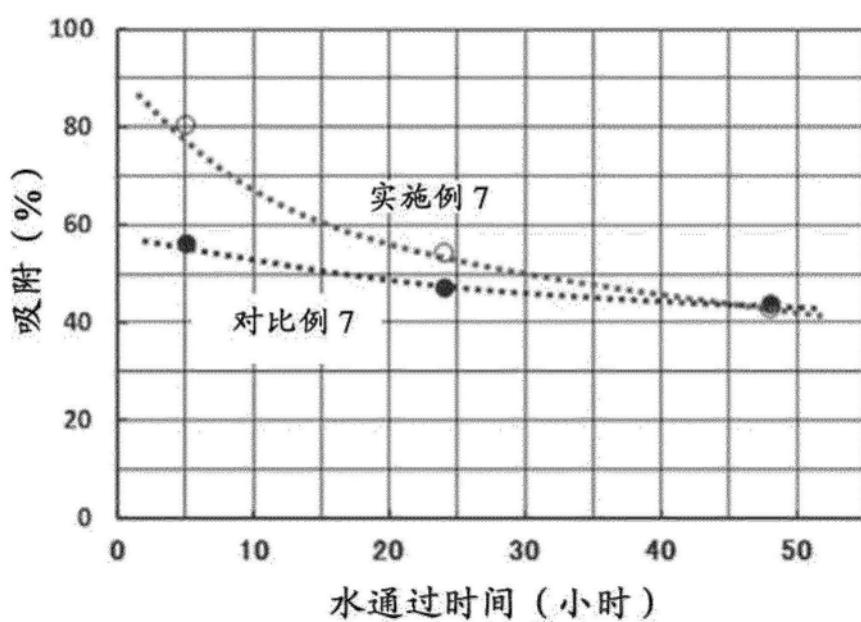


图13

故 故 畏
[40 mL/min]

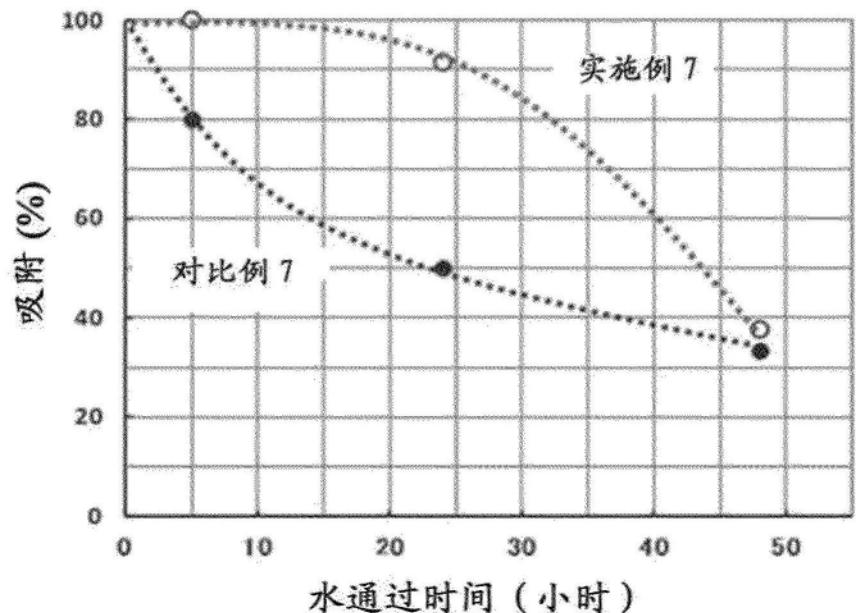


图14

可溶性铅
[40 mL/min]

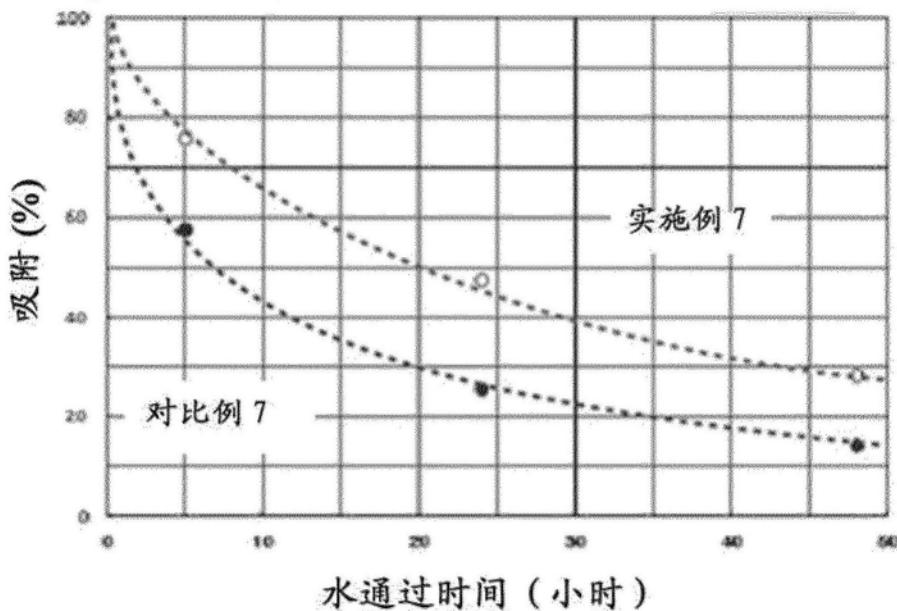
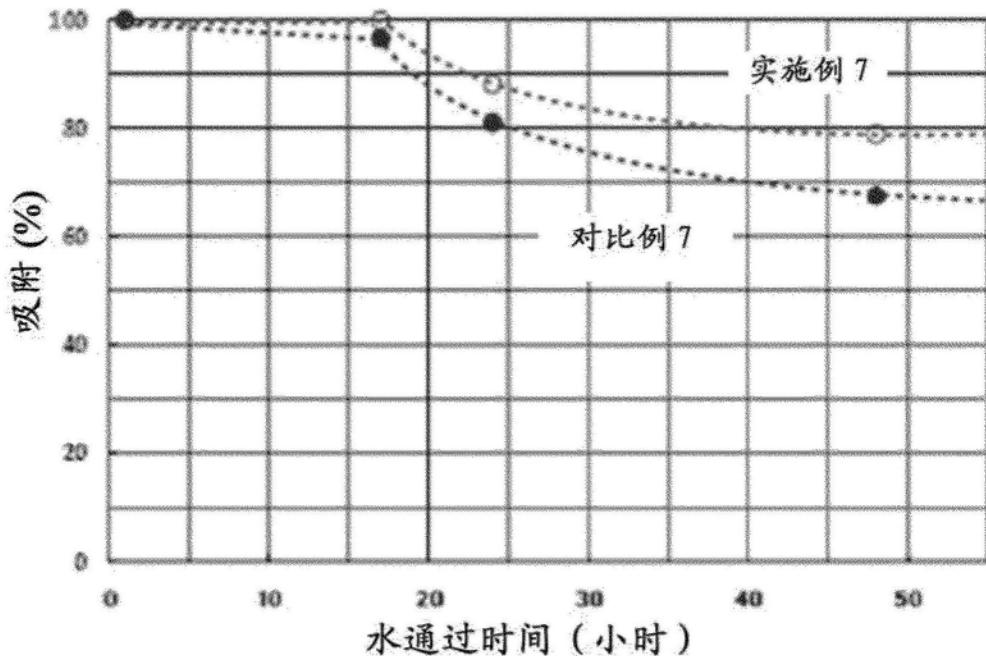


图15

游离氯

(A) [40 mL/min]



(B) [240 mL/min]

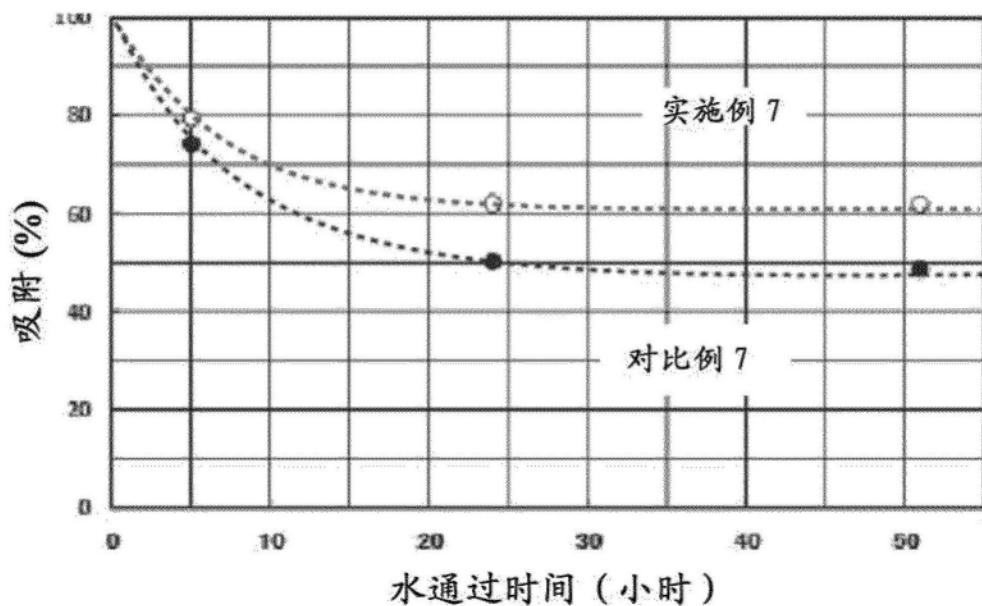


图16

总有机卤素 / 腐殖物质
[40 mL/min]

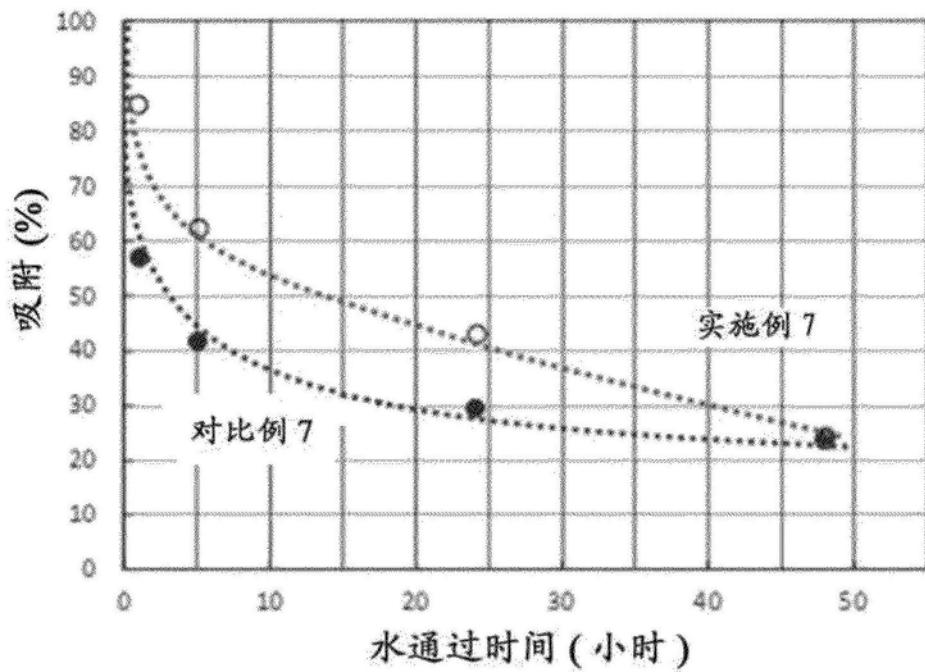
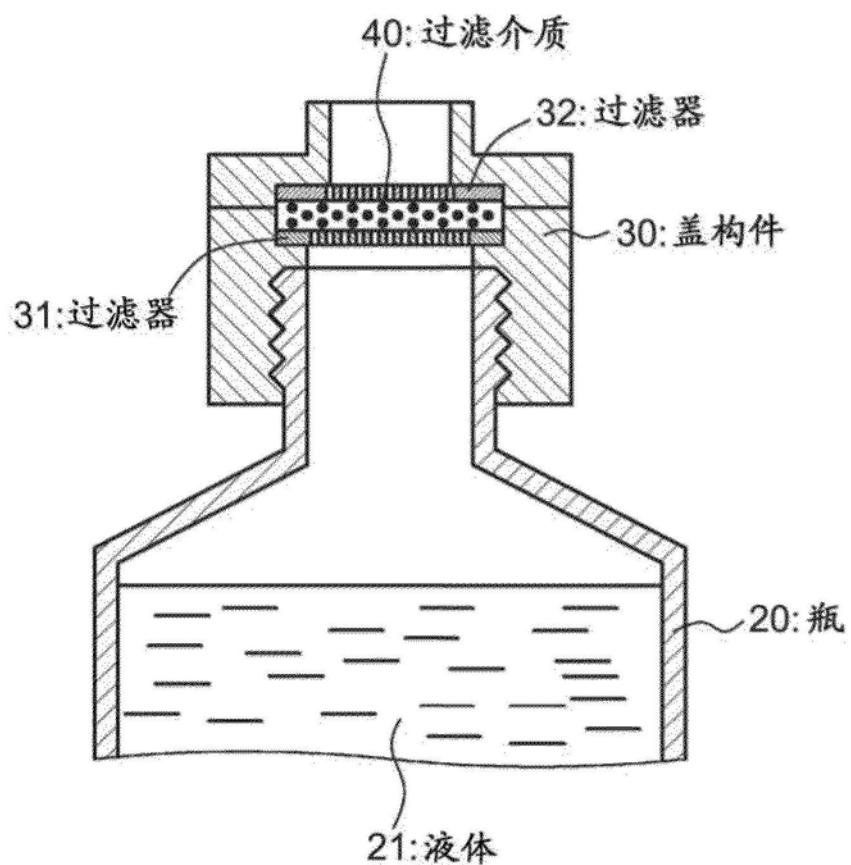


图17

(A)



(B)

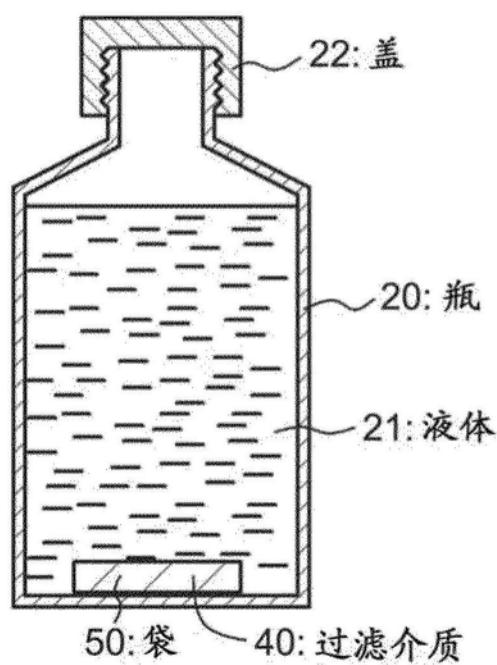


图18

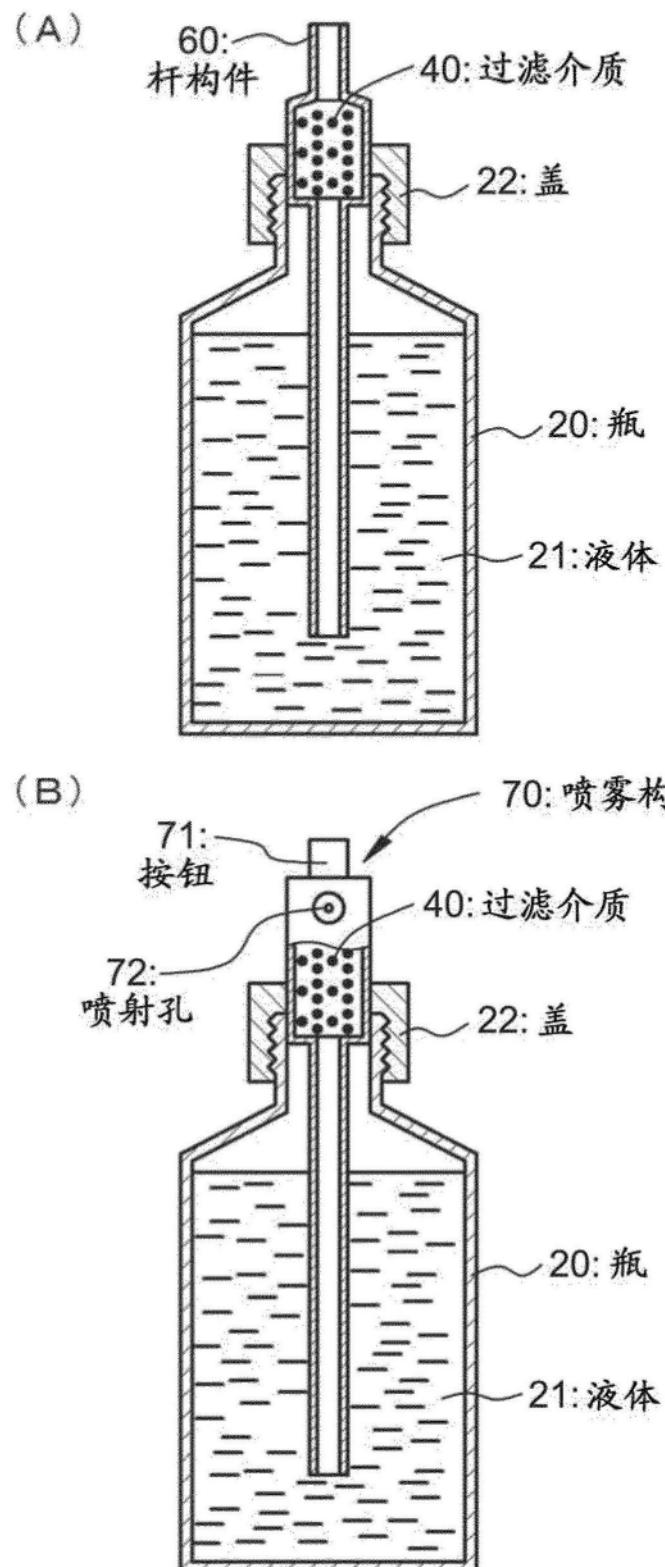


图19