



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106687189 B

(45) 授权公告日 2020.12.15

(21) 申请号 201580052037.1

(22) 申请日 2015.08.14

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106687189 A

(43) 申请公布日 2017.05.17

(30) 优先权数据

62/038,068 2014.08.15 US

62/117,932 2015.02.18 US

62/203,294 2015.08.10 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2017.03.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2015/045339 2015.08.14

(87) PCT国际申请的公布数据

W02016/025873 EN 2016.02.18

(73) 专利权人 哈洛资源公司

地址 美国华盛顿

(72) 发明人 陈拥军 河井弘幸 P・Q・博塔里
C・R・阿什利 A・F・梅森

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
代理人 王长青

(51) Int.CI.
B01D 39/02 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 9732646 A1, 1997.09.12

WO 2011098211 A1, 2011.08.18

CN 101443090 A, 2009.05.27

CN 1200353 A, 1998.12.02

CN 102762295 A, 2012.10.31

审查员 朱芳萍

权利要求书2页 说明书21页 附图2页

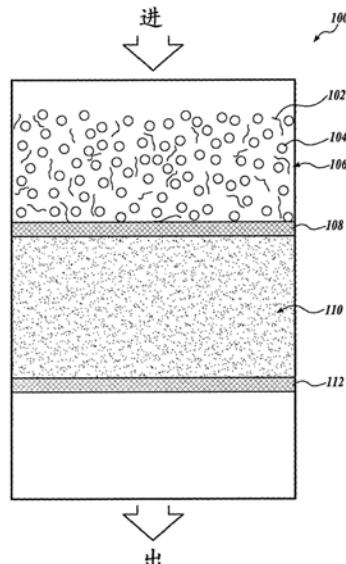
(54) 发明名称

粒状过滤介质混合物以及在水净化中的用

途

(57) 摘要

提供了包括粒状过滤介质和基于干重小于5%的纳米纤维的粒状过滤介质，其制备方法及其用于从水中去除污染物（包括金属、重金属、合成或天然有机物质、胶体或悬浮颗粒）以出于水净化的目的改进水的化学安全性和纯度的用途，具体而言，所公开的本发明的一个实施方案是粒状过滤介质用于从高pH水去除颗粒状铅的用途。



1. 粒状过滤介质,其包括:

纳米纤维;

粒状活性炭;和

粒状离子交换树脂;

其中将所述纳米纤维与多于一种不同的粒状颗粒包含在混合物中,其中所述粒状颗粒包括至少粒状活性炭和粒状离子交换树脂,和其中所述纳米纤维包括至少聚合物纳米纤维,其中单独的所述粒状颗粒具有通过将纳米纤维引入所述粒状颗粒而降低的空隙份额,和其中所述纳米纤维以干重计占所述粒状过滤介质的小于2%。

2. 根据权利要求1所述的粒状过滤介质,其中所述粒状颗粒具有100微米至2,000微米的平均粒度和所述纳米纤维具有5纳米至2微米的平均直径。

3. 根据权利要求1或2所述的粒状过滤介质,其中所述纳米纤维以干重计占所述粒状过滤介质的小于1%。

4. 根据权利要求1或2所述的粒状过滤介质,其中所述粒状过滤介质具有3重量%至70重量%的水分含量。

5. 根据权利要求1或2所述的粒状过滤介质,其中所述粒状颗粒还包括粒状活性氧化铝、粒状硅藻土、粒状硅胶、粒状沸石、粒状硅酸盐、粒状合成分子筛、粒状矿物粘土、粒状铝硅酸盐、粒状钛酸盐、粒状骨炭、粒状KDF过程介质、粒状碘化树脂、粒状陶瓷、粒状珍珠岩、粒状砂、离子交换树脂与金属氧化物的粒状杂化物、活性炭与金属氧化物的粒状杂化物、聚合的吸附树脂或其任意组合。

6. 制备前述权利要求任一项所述的粒状过滤介质的方法,包括:

将所述纳米纤维分散在溶剂中;

将所述多于一种不同的粒状颗粒添加至所述溶剂;

将所述溶剂与所述纳米纤维和所述粒状颗粒混合;和

分离所述溶剂以制备粒状过滤介质,其中单独的所述粒状颗粒具有通过将纳米纤维引入所述粒状颗粒而降低的空隙份额,和所述纳米纤维以干重计占所述粒状过滤介质的小于2%。

7. 根据权利要求6所述的方法,还包括干燥所述粒状过滤介质。

8. 根据权利要求6或7所述的方法,其中所述粒状颗粒具有100微米至2,000微米的平均粒度和所述纳米纤维具有5纳米至2微米的平均直径。

9. 从流体中去除杂质的方法,包括:

使包括杂质的流体通过包括根据权利要求1所述的粒状过滤介质的过滤器。

10. 根据权利要求9所述的方法,其中所述粒状颗粒具有100微米至2,000微米的平均粒度和所述纳米纤维具有5纳米至2微米的平均直径。

11. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述杂质是卤素、重金属离子、有机化合物或胶体颗粒。

12. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述杂质是铅。

13. 根据权利要求9或10所述的方法,其中所述流体是空气或水。

14. 从流体中去除杂质的方法,包括:

使包括杂质的流体通过包括根据权利要求1所述的粒状过滤介质的过滤器,和其中所

述杂质是氧化铁、氢氧化铁、二氧化硅、铜、汞、镉、锌或其任意组合，其中单独的所述粒状颗粒具有通过将纳米纤维引入所述粒状颗粒而降低的空隙份额。

15. 根据权利要求14所述的方法，其中所述流体是空气或水。

16. 过滤器，其包括：

具有根据权利要求1所述的粒状过滤介质的过滤器室。

17. 根据权利要求16所述的过滤器的用途，用于从空气或水中去除杂质。

18. 根据权利要求16所述的过滤器的用途，用于重力进料的和/或低压进料的过滤系统以在重力进料的和/或低压进料的过滤器中去除铜、锌、汞、镉、铅而满足NSF 42/53规范。

粒状过滤介质混合物以及在水净化中的用途

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于2014年8月15日提交的美国临时申请第62/038,068号；于2015年2月18日提交的美国临时申请第62/117,932号；和于2015年8月10日提交的美国临时申请第62/203,294号的权益，它们的公开在此通过引用明确并入本文。

技术领域

[0003] 本发明的实施方案涉及用于水净化应用的包括粒状过滤介质和纳米纤维的混合物以从水源如饮用水中去除污染物的复合粒状过滤介质。

[0004] 发明背景

[0005] 安全和清洁的饮用水是人类发展、健康和幸福的基本需要。由于全球工业化和经济发展继续增长，所以与水污染相关的担忧变得越发严重并且急需处理。人类越来越多地消耗受污染的水也产生了越来越多的健康相关的公众关注。因此，对改进水净化技术的需求在美国和国外继续显著增长。

[0006] 一般而言，水中的污染物可以被分类为化学污染物和生物污染物。随着水污染越来越多地发生，与水中的化学污染物相关的潜在的健康和安全问题正变成更突出的全球问题。化学污染物的一些实例包括有毒的阴离子（氟离子、亚砷酸根、砷酸根、硝酸根、铬酸根、亚硒酸根、硒酸根等）；金属；重金属（铅、汞、镉、锌、铜、铬等）；合成或天然有机物质；等。公知的是，大多数重金属对人类是有毒的并且应当从饮用水中去除。

[0007] 此外，要求许多水处理应用满足与在排放前去除这些物类有关的具体法规要求。这些法规由于科学发现以及改进的检测/分析技术而经历改变。例如，在2007年，NSF国际饮用水处理单元联合委员会基于对铅颗粒的本质的研究修订了NSF/ANSI标准53协定（pH 8.5铅减少）。新协定规定了原先未定义的胶体或细颗粒部分的尺寸范围（介于0.1-1.2微米）。该改变并未对加压过滤器（例如碳块）引起明显的问题，但是确实对低压（低于30psi）和重力流动过滤器（它们对胶体材料有困难）提出了额外的挑战。

[0008] 重力流动或低压流动过滤系统因为它们通常较低的成本和用户便利性而是本领域公知的。这样的系统包括灌注式玻璃瓶、水冷却器和冰箱水箱，其已由Clorox

Company®、Culligan®、Rubbermaid® 和 Glacier Pure® 等开发。典型地，用来自市政供应的自来水或农村水井填充这些系统，因为用户希望去除氯和/或铅或其它化学污染物，或希望一般地改进水的化学安全性和水的滋味/气味。这些装置的市场需求继续快速增长，特别是鉴于强调更健康和更安全的饮用水和进一步鉴于购买瓶装水的花费和不便。

[0009] 大多数重力进料或低压流动过滤器利用粒状过滤介质如粒状活性炭（GAC）和离子交换树脂（IER）的组合。已证实这些装置在去除污染物如有机物质、铜、汞、镉、锌和残留的氯等方面是有效的，符合监管标准。商业上，这些过滤装置的典型特征在于相对小的一次性和可替代的滤芯，将所述滤芯插入水净化装置并用于几周的正常使用。然而，与包含粒状活性炭和离子交换树脂的混合物的过滤器相关的一个问题在于，它们具有有限的污染物去除

能力。当将大的粒料包装在一起时，则可在所述粒料之间形成大的间隙性空隙，这导致大于胶体颗粒的有效孔尺寸。这些颗粒如通过NSF/ANSI 53协定规定的颗粒那样，可以通过这些空隙并进入流出物，因此可能不能满足法规标准。

[0010] 已充分开发了粒状活性炭（具有或不具有粘结剂，并且具有或不具有各种其它添加剂如铅清除剂）并将其作为水净化过滤器中的过滤介质广泛地使用了多年。典型地将粒状活性炭负载至过滤器外壳之内的隔室以充当过滤器或碳“床”。将外壳和内部构件设计为将松散的粒料适当地容纳在隔室中，将水分配至所述床的入口，并在所述床的出口处收集水。通常，因为穿过粒料的床的压降比其它介质相对低，所以具有任选的其它粒状介质或添加剂的GAC的床是对于低压或重力流动应用而选择的典型的介质组合物。

[0011] 穿过过滤器的良好的水流动速率是低压或重力流动水系统（如水壶装置、水冷却器装置等）中的另一主要关注点，因为这影响从新填充水的装置多快过滤水才可被用于满足消费者的期望。即为什么频繁地选择粒状过滤介质混合物来填充那些类型过滤器。

[0012] 总体上，用于重力进料或低压装置的理想的过滤器提供在污染物去除时的高效率和高流速。现有的重力流动或低压流动过滤器可以一般地实现良好的流速，然而如前文所提及，它们也具有一些有限的污染物去除能力来从水源中去除颗粒状污染物。因此，现有的重力流动和低压流动粒状过滤介质混合物需要加以改进，以实现更高的污染物去除效率（具体而言关于胶体和悬浮颗粒）。

[0013] Knipmeyer在美国专利第8,167,141号中公开了重力进料的碳块水过滤器，其包括活性炭和铅清除剂，其可以在151升的源水过滤之后输送包含小于10ppb的最终流出水，以满足铅去除要求的经修订的NSF标准。然而，当将为加压的系统设计的碳块应用于重力流动系统时，它们经常增加更多的成本并且不能随时间流逝始终如一地产生期望的流速。

[0014] Schroeder在2011年8月23日发布的美国专利第8,002,990号公开了使用过滤器介质（如离子交换树脂）的负载原纤化纳米纤维的细粉末的过滤器，以从流体中去除可溶和不溶性颗粒。然而，当将介质用于重力进料或低压过滤系统时，与粒状过滤介质相比，流速将明显降低。此外，与填充有粒状过滤介质的目前商购可得的重力进料或低压进料的过滤器相比，成本还会更高。

[0015] Koslow在美国专利第6,872,311;6,913,154号中公开了纳米纤维用于改进过滤效率的用途。这些专利教导了原纤化的物理过程，其可以增强现有的标准过滤介质如纤维素纤维的性能，并且进一步教导了制备结合有纳米纤维的改进的空气过滤介质的方法。然而，该发明并没有教导出于从受污染的水中去除颗粒物的目的如何通过使用纳米纤维改进现有的粒状过滤介质。

[0016] Halbfoster在美国专利第4,190,532号中公开了过滤器原料组合物，其包括离子交换树脂颗粒和纤维素助滤剂的混合物，用于从水中去除悬浮和胶体颗粒如二氧化硅或氧化铁。该发明已在高质量的供水过程方面在商业上长时间实践，然而颗粒去除效率仍然需要改进。

[0017] 相信存在对改进用于重力流动和低压过滤器的现有的粒状介质（和组合）的需求，从而实现足够的流速同时保持高的污染物去除。具体而言，存在对可以从水中去除胶体和悬浮颗粒，如NSF/ANSI 53规定的颗粒状铅的介质的需求。

[0018] 发明简述

[0019] 提供了粒状过滤介质混合物,其包括粒状过滤介质和基于干重计低于5%的纳米纤维,并且还具有在3重量%至70重量%范围内的水分含量。

[0020] 在一个实施方案中,粒状过滤介质包括但不限于,多孔的或非多孔的、干燥的或含水分的粒状颗粒,其具有在100–2000微米范围内的粒度。

[0021] 在另一实施方案中,纳米纤维包括但不限于,合成聚合物纳米纤维、天然聚合物纳米纤维、天然聚合物纳米纤维的衍生物、无机纳米纤维或其任意组合,并且还具有5纳米至2微米范围内的平均直径。

[0022] 在本发明的另外的实施方案中,提供了制备粒状过滤介质混合物的方法,包括如下步骤:

[0023] 1) 将纳米纤维分散在溶剂组合物中,以制备纳米纤维分散体。

[0024] 2) 将粒状过滤介质添加至纳米纤维分散体并将它们共混在一起和通过过滤将它们分离。最终的粒状介质产物可被原样使用或进一步被干燥至不低于3%的水分含量。

[0025] 在另一实施方案中,提供了使用通过本发明所提供的粒状过滤介质混合物以从水(例如饮用水、工业用水、环境水、娱乐用水)中去除污染物的方法,所述方法通过使水与组合或不组合出于水净化应用的目的的其它过滤介质的粒状过滤介质混合物接触而进行。

[0026] 在本发明的一个实施方案中,提供了水过滤器,其包括单独的或与其它现有过滤介质组合的粒状过滤介质混合物,可以将其用于来自市政供应的自来水或农村水井;使用点;入口点;市政水处理;来自水池或矿泉的娱乐用水;环境水;工业过程用水;工业废水;市政废水和农业灌溉水,以去除污染物,如颗粒状颗粒、胶体颗粒、细颗粒、悬浮颗粒、有机物、残留卤素、硒、金属、重金属(铅、铜、汞、镉、锌、铬)等。

[0027] 在一个实施方案中,粒状过滤介质混合物包括粒状过滤介质和纳米纤维,其中所述粒状过滤介质具有在100微米至2000微米范围内的平均粒度和所述纳米纤维具有在5纳米至2.0微米范围内的平均直径。

[0028] 在一个实施方案中,粒状过滤介质混合物包括粒状过滤介质和以干重计所述过滤介质的小于5%的量的纳米纤维。

[0029] 在一个实施方案中,粒状过滤介质混合物包括粒状过滤介质和原纤化的纳米纤维,其中所述混合物具有在3%至70%范围内的水分含量。

[0030] 在一个实施方案中,粒状过滤介质混合物包括粒状过滤介质和纳米纤维,其中所述粒状过滤介质具有在100微米至2000微米范围内的平均粒度并且选自粒状活性炭、粒状活性氧化铝、粒状硅藻土、粒状硅胶、粒状沸石、粒状硅酸盐、粒状合成分子筛、粒状离子交换树脂颗粒、粒状矿物粘土、粒状铝硅酸盐、粒状钛酸盐、粒状骨炭、粒状KDF过程介质、粒状碘化树脂、粒状陶瓷、粒状珍珠岩、粒状砂、离子交换树脂与金属氧化物的粒状杂化物、活性炭与金属氧化物的粒状杂化物、官能化的粒状活性炭、聚合的吸附树脂或其任意组合。其中具有在5纳米至2.0微米范围内的平均直径的所述纳米纤维选自合成聚合物纳米纤维、天然聚合物纳米纤维、天然聚合物纳米纤维的衍生物、无机纳米纤维或其任意组合。

[0031] 在一个实施方案中,制备粒状过滤介质混合物的方法包括以下步骤:分散纳米纤维;和将粒状过滤介质添加至纳米纤维分散体;和混合;和通过过滤分离;和通过干燥获得湿介质或干介质。

[0032] 在一个实施方案中,增强包含粒状过滤介质的过滤器的性能的方法包括以下步

骤：

- [0033] 提供原纤化的纳米纤维分散体；将分散体湿法铺设或置于过滤器的过滤介质的顶面，其中所述原纤化的纳米纤维的总量以干重计不大于过滤器的总粒状过滤介质的5%。
- [0034] 在一个实施方案中，将包括粒状过滤介质和原纤化的纳米纤维的混合物的粒状过滤介质用于从流体系统中去除杂质。
- [0035] 在一个实施方案中，待净化的流体系统是水。在一个实施方案中，待净化的流体系统是空气。
- [0036] 在一个实施方案中，待从水或空气流体系统中去除的杂质选自残留卤素、重金属离子、胶体颗粒、细颗粒、有机污染物或其任意组合。
- [0037] 在一个实施方案中，待从水或空气流体系统中去除的杂质是颗粒状铅。
- [0038] 在一个实施方案中，待从水或空气流体系统中去除的杂质选自铅、铜、氧化铁、氢氧化铁和二氧化硅的胶体颗粒和细颗粒。
- [0039] 在一个实施方案中，待从水或空气流体系统中去除的杂质选自铜、汞、铅、镉和锌。
- [0040] 在一个实施方案中，待从水或空气流体系统中去除的杂质是所述水中的总可得残留卤素(例如氯或溴)。
- [0041] 在一个实施方案中，水净化过滤器包括第一粒状过滤介质、筛网分离器以及粒状过滤介质和纳米纤维的过滤介质混合物。
- [0042] 在一个实施方案中，将包括第一粒状过滤介质、筛网分离器以及粒状过滤介质和纳米纤维的过滤介质混合物的水净化过滤器用于重力进料的和/或低压进料的过滤系统，以在重力进料的或低压进料的过滤器中去除铜、锌、汞、镉、铅而满足NSF 42/53规范。
- [0043] 在一个实施方案中，水净化过滤器包括含有粒状活性炭、离子交换树脂和原纤化的纳米纤维的过滤介质的混合物。
- [0044] 在一个实施方案中，将包括含有粒状活性炭、离子交换树脂和原纤化的纳米纤维的过滤介质的混合物的水净化过滤器用于重力进料的和/或低压进料的过滤系统，以去除水污染物，包括但不限于残留卤素、铜、锌、镉、汞、铅、有机污染物。
- [0045] 在一个实施方案中，水净化过滤器包括在粒状活性炭和离子交换树脂的过滤介质混合物的顶部的湿法铺设的原纤化的纳米纤维分散体。
- [0046] 在一个实施方案中，将包括在粒状活性炭和离子交换树脂的过滤介质混合物的顶部的湿法铺设的原纤化的纳米纤维分散体的水净化过滤器用于重力进料的和/或低压进料的过滤系统，以去除水污染物，包括但不限于残留卤素、铜、锌、镉、汞、铅、有机物。
- [0047] 在一个实施方案中，净化水的方法包括：
- [0048] 使受污染的水流过包括混合的粒状过滤介质与原纤化的纳米纤维的过滤器，然后流过包括离子交换树脂的过滤器，以去除水污染物，包括但不限于残留卤素、铜、锌、镉、汞、铅、有机物。
- [0049] 在一个实施方案中，制备水净化过滤器的方法包括：
- [0050] 将粒状过滤介质首先放置在过滤器室或床的底部，然后放置筛网分离器，将混合的粒状过滤介质与原纤化的纳米纤维放置在顶部，并密封。
- [0051] 在一个实施方案中，制备水净化过滤器的方法包括将原纤化的纳米纤维、离子交换树脂和粒状活性炭的混合的过滤介质填充在滤芯和/或过滤器床中。

[0052] 在一个实施方案中,制备水净化过滤器的方法包括首先用粒状过滤介质的混合物填充滤芯,然后将原纤化的纳米纤维分散体湿法铺设在过滤器的顶部上。

[0053] 在一个实施方案中,制备水净化过滤器的方法包括首先将粒状过滤介质放置在滤芯的底部,然后将筛网放置在第一过滤介质的顶部,然后放置原纤化的纳米纤维和多种粒状过滤介质的混合过滤介质。

[0054] 在一个实施方案中,水净化过滤器包括含有粒状过滤介质和纳米纤维的第一介质混合物;和第二粒状过滤介质,具有或不具有分隔所述第一介质和所述第二介质的筛网,或仅将所述第一和第二介质共混在一起。

[0055] 在一个实施方案中,第一介质混合物选自与活性炭颗粒、沸石、离子交换树脂或二氧化硅的任意组合混合的纳米纤维的组合;和第二过滤介质选自离子交换树脂、沸石。

[0056] 在一个实施方案中,将包括含有粒状过滤介质和纳米纤维的第一介质混合物和第二粒状过滤介质的水过滤器用于重力流动和/或低压流动芯,以去除饮用水源中的化学污染物,包括但不限于有机物质、铜、锌、汞、镉、铅、残留卤素如残留氯或残留溴。

[0057] 这些和其它实施方案将进一步参考以下详细描述和实施例而加以领会。

[0058] 附图简述

[0059] 图1是过滤器的实施方案的示意图;和

[0060] 图2是另外的过滤器的实施方案的示意图。

[0061] 发明描述

[0062] 本发明的目的在于提供包括粒状过滤介质和纳米纤维的粒状过滤介质混合物组合物及其用于改进水净化应用的去除效率或水污染物减少的用途。

[0063] 公知的是现有技术中的粒状过滤介质已广泛用于水净化,这不仅为了高流速的优点而且为了便利和成本有效,然而从水中去除颗粒状颗粒的效率需要改进。

[0064] 定义

[0065] 术语“来自水的杂质或污染物”应当表示化学污染物和或生物污染物。生物污染物通过消毒技术处理。化学污染物将包括但不限于,颗粒状颗粒、胶体颗粒、细颗粒、悬浮颗粒、有机化合物、残留卤素、硒、砷酸盐、亚砷酸盐、氟化物、重铬酸盐、锰、锡、铂、铁、钴、铬酸盐、钼酸盐、亚硒酸盐、硒酸盐、铀、钒、钒酸盐、钌、锑、钼、钨、钡、铈、镧、锆、钛、和/或镭、锌、铜、铅、汞、镉以及天然有机物质(NOM)、杀虫剂和除草剂残留物、内分泌干扰物、制药残余物和通过工业排放释放的有机化合物。例如,大部分重金属对人类是有毒的并且应当通过过滤或净化过程去除。

[0066] 术语“颗粒和颗粒物”基本上可互换使用。通常,颗粒是小片或单独的部分。颗粒物属于颗粒或由颗粒形成。用于本发明的实施方案的颗粒可以保持分开或可以成块、物理上互相结合、静电结合或以其它方式结合以形成颗粒物。颗粒物可以包括粒度在50nm至100微米范围内的悬浮颗粒、胶体颗粒或细颗粒。

[0067] 本文中所使用的术语“胶体颗粒或细颗粒”是指在水中的尺寸范围在50纳米至2微米(1微米为0.001毫米)的颗粒状颗粒的部分,例如NSF定义了在水中的铅粒度为0.1至1.2微米的细颗粒状部分。

[0068] 术语“悬浮颗粒”是指颗粒物尺寸大于2微米。

[0069] 术语“重力进料的或重力流动的”过滤是指流体通过过滤介质的流动,其中重力基

本上是对流体起作用以促使流体通过过滤介质的仅有的动力。

[0070] 术语“低压流动”过滤是指流体通过过滤介质的流动，其中在30psi以下的流体压力是使流体移动通过过滤介质的动力。

[0071] 术语“纳米纤维”或“多个纳米纤维”是指具有小于约2.0微米的直径或平均直径的纤维。在优选的实施方案中，纳米纤维的直径或平均直径小于1000纳米。

[0072] 术语“纳米纤维的分散体”应当意指一个或多个纳米纤维分散在溶剂中，所述溶剂包括水、含水溶剂、有机溶剂或其任意组合，分散体中的总纳米纤维以干重计不大于10%，优选不大于5%。

[0073] 术语“粒状过滤介质”(GFM)应当意指多孔的和/或多孔的、干燥的或含水分的粒状过滤介质颗粒，其具有在100-2000微米范围内的粒度或平均粒度。

[0074] 在本发明的一个实施方案中，提供了粒状过滤介质混合物，其包括粒状过滤介质(GFM)和基于干重计小于5%的纳米纤维的混合物，并且水分含量在3重量%至70重量%范围内。

[0075] 粒状过滤介质(GFM)可以为多孔的和/或多孔的、干燥的或含水分的粒状过滤介质颗粒，其具有在3%-70%范围内的水分含量，具有在100-2000微米范围内的粒度或平均粒度。在优选的实施方案中，水分含量在3%-60%范围内，粒度或平均粒度分布在200-2000微米范围内。在本发明的最优选的实施方案中，粒度或平均粒度分布在300-1500微米范围内。粒状过滤介质的实例包括但不限于，活性炭颗粒，粒状活性炭(GAC)，官能化的粒状活性炭，硅胶，砂，破碎的无烟煤，离子交换树脂珠，基于离子交换剂的杂化颗粒如描述于美国专利第7,504,036、7,291,578、7,708,892号的氢氧化铁杂化离子交换杂化物，聚合的吸附树脂如AmberliteTM XAD型聚合吸附剂，活性氧化铝，沸石，粘土矿物，合分子筛，KDF过程过滤介质(Cu-Zn制剂)，铝硅酸盐，钛酸盐，骨炭，陶瓷，硅藻土(DE)或金属氧化物氢氧化物浸渍的DE(商品名:NXT-2介质，进一步描述于美国专利第8,110,526号)或其任意组合。在优选的实施方案中，粒状过滤介质选自离子交换树脂颗粒、沸石、活性炭颗粒(粒状活性炭)、合分子筛颗粒、硅藻土、二氧化硅、粘土等。

[0076] 纳米纤维包括但不限于，合成聚合物纳米纤维、天然聚合物纳米纤维、天然聚合物纳米纤维的衍生物、无机纳米纤维或其任意组合。一个或多个纳米纤维是指直径或平均直径在5纳米至2.0微米范围内的纤维；在优选的实施方案中，直径或平均直径在10至1000纳米范围内的纤维；在最优选的实施方案中，直径或平均直径在20至800纳米范围内、介于100和700纳米之间、介于200和500纳米之间或介于300和400纳米之间的纤维。在一个实施方案中，纳米纤维的长度为介于1mm和20mm之间、介于2mm和10mm之间、介于3mm和8mm之间或介于4和6mm之间。在一个实施方案中，粒状过滤介质混合物中的纳米纤维以干重计在0.01%至5%范围内，优选地以干重计在0.04-3%范围内。

[0077] “粒状过滤介质混合物”可以包括如本文中所描述的一种或多种类型的粒状过滤介质和一种或多种类型的纳米纤维。

[0078] 本发明的纳米纤维的实例包括但不限于，纳米合成聚合物纤维、纳米工程树脂纤维、纳米陶瓷纤维、纳米原纤化或微纤化的纤维素纤维、纳米壳多糖纤维、纳米壳聚糖纤维、纳米纤维素纤维的衍生物、纳米人造丝纤维、纳米玻璃纤维、纳米氧化铝纤维、纳米氧化铝氢氧化物纤维、纳米二氧化钛纤维、纳米碳管、纳米碳纤维或纳米活性炭纤维、纳米二氧化

硅纤维、纳米沸石纤维或其任意组合。

[0079] 通常可以通过界面聚合、电纺丝、强制纺丝 (force spinning) 从不同的材料生产纳米纤维。纳米纤维制备的最常见的方法是电纺丝 (也被称为静电纺丝)，是指使用流体动力学、带电荷的表面和带电荷的液体之间的相互作用从聚合物溶液或聚合物熔体生产纤维的技术。Y.Filatov, A.Budyka和V.Kirichenko的书“Electrospinning of Micro-and Nanofibers; Fundamentals and Applications in Separation and Filtration Processes”致力于电纺丝方法的科学和技术方面。可以将超过100种不同的合成和天然聚合物电纺丝成纳米纤维，大部分来自聚合物溶液，一些实例包括但不限于聚丙烯腈 (PAN)、聚(氧化乙烯) (PEO)、聚(对苯二甲酸乙二醇酯) (PET)、聚苯乙烯 (PS)、聚(氯乙烯) (PVC)、尼龙-6、聚(乙烯醇) (PVA)、聚(ϵ -己内酯) (PCL)、Kevilar [聚(对亚苯基对苯二甲酰胺) 或 PPTA]、聚(偏氟乙烯) (PVDF)、聚苯并咪唑 (PBI)、聚氨酯 (PU)、聚碳酸酯、聚砜、聚(乙烯基苯酚) (PVP)、微纤纤维素、羧甲基纤维素、聚乳酸、壳多糖、壳聚糖、胶原蛋白、明胶、聚苯胺、苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的实例所示的嵌段共聚物、纳米碳纤维、电纺丝的二氧化钛 (TiO₂) 纳米纤维、氧化铝纳米纤维、陶瓷纳米纤维等。

[0080] 在本发明的优选的实施方案中，一个或多个纳米纤维选自纳米纤维素纤维、纳米原纤化的纤维素纤维 (NFC)、微纤化的纤维素纤维 (MFC)、纳米壳多糖纤维、纳米壳聚糖纤维、纳米胶原蛋白纤维、纳米明胶纤维、纤维素纳米纤维的衍生物、纳米聚(乙烯醇) (PVA) 纤维、纳米聚丙烯腈 (PAN) 纤维、纳米碳纤维、电纺丝的二氧化钛 (TiO₂) 纳米纤维、氧化铝纳米纤维、氧化铝氢氧化物纳米纤维、陶瓷纳米纤维或其任意组合。

[0081] 在本发明的更优选的实施方案中，一个或多个纳米纤维选自纳米纤维素纤维、纳米原纤化的纤维素纤维 (NFC)、微纤化的纤维素纤维 (MFC)、纳米纤维素纤维的衍生物、纤维素纳米纤维的衍生物、纳米壳多糖纤维、纳米壳聚糖纤维或其任意组合。

[0082] 在本发明的最优选的实施方案中，一个或多个纳米纤维选自纳米纤维素纤维、纳米原纤化的纤维素纤维 (NFC)、微纤化的纤维素纤维 (MFC)、纳米纤维素纤维的衍生物、纤维素纳米纤维的衍生物或其任意组合。包括具有高长径比的纳米尺寸的纤维素原纤维的纳米纤维素纤维也被称为微纤化的纤维素 (MFC)；纤维素微原纤维；原纤化的纤维素；纳米原纤维纤维素 (NFC)；原纤维聚集体；纳米尺度纤维素原纤维；微纤化的纤维素纳米纤维；纤维素原纤维聚集体；纤维素纳米纤维 (CNF)；纤维素纳米原纤维；纤维素微纤维；微原纤维聚集体；纤维素微原纤维聚集体；纤维素原纤维；纳米原纤化的纤维素 (NFC)；微原纤维纤维素；纳米晶须；纳米晶体纤维素 (NCC)。纳米原纤化的纤维素纤维 (NFC) 可以通过包括以下的方法制备：将浆纤维均质化；研磨盘；低温压碎 (cryocrushing)；高强度超声处理；电纺丝等。其制备和性质也公开于美国专利第4,374,702、4,483,743、4,481,077号中，并且许多用途描述于美国专利第4,341,807和4,378,381号等中，将它们通过引用并入本文。

[0083] 在本发明的一个实施方案中，与纳米纤维共混的或混合的粒状过滤介质中的水分含量在3重量%至70重量%范围内，优选地在5至65%范围内；更优选地在5%至60%范围内，在10%至60%范围内，在20%至50%范围内，在30%至40%范围内或在35%至45%范围内。

[0084] 在另一实施方案中，还提供了制备粒状过滤介质混合物的方法，包括以下步骤：

[0085] a. 将纳米纤维分散在溶剂组合物中，以制备纳米纤维分散体。通过强力搅拌或混

合(如通过均质机)将干燥的纳米纤维或湿的饼状纳米纤维加入和进一步分散在溶剂组合物中达2-60分钟的时间。溶剂组合物包括但不限于,水、水溶液、有机溶剂或它们的任意组合,具有或不具有首先添加的分散剂。纳米纤维在最终分散体中的浓度为在分散体中不大于10%,优选不大于5%。

[0086] b. 将常规粒状过滤介质添加至纳米纤维分散体并将它们在一起混合2-60分钟的时间。然后通过过滤分离共混的粒状介质。最终粒状过滤介质混合物产物可以原样使用或待进一步干燥至不低于90%、80%、75%、70%、65%、60%、55%、50%、45%、40%、35%、30%、25%、20%、15%、10%、5%或3%的水分含量。

[0087] 在本发明的一个实施方案中,提供了使用包括纳米纤维的粒状过滤介质混合物以从水源(例如饮用水、工业用水、环境水、娱乐用水)中去除污染物的方法,所述方法通过使水与组合或不组合出于水净化的目的的其它过滤介质的粒状过滤介质混合物接触而进行。

[0088] 可以通过与本发明的混合物介质接触而去除的污染物包括但不限于:颗粒状颗粒、胶体颗粒、细颗粒、悬浮颗粒、有机物、残留卤素如残留氯或残留溴、硒、砷酸盐、亚砷酸盐、氟化物、重铬酸盐、锰、锡、铂、铁、钴、铬酸盐、钼酸盐、亚硒酸盐、硒酸盐、铀、钒、钒酸盐、钌、锑、钼、钨、钡、铈、镧、锆和/或镭、锌、铜、铅、汞、镉以及天然有机物质(NOM)、杀虫剂和除草剂残留物、内分泌干扰物、制药残余物和通过工业排放释放的有机化合物。颗粒包括但不限于:铅、铜、铁氧化物、铁氧氢氧化物、二氧化硅等的颗粒。受污染的水源包括但不限于:来自市政供应的自来水或农村水井;市政水处理;来自水池或矿泉的娱乐用水;环境水;工业过程用水;工业废水;市政废水和农业灌溉水。可以将经处理的水用于饮用、工业过程、农业应用或废水排放。使用包括粒状过滤介质和纳米纤维的粒状过滤介质混合物的优选的水处理应用是使用点;入口点;和用于饮用水净化的市政水处理。

[0089] 在优选的实施方案中,金属污染物包括但不限于,锌、铜、铅、汞、镉、铁、钴、铬酸盐、重铬酸盐、锰、锡等。

[0090] 来自水源的污染物颗粒包括但不仅限于,颗粒状颗粒、胶体颗粒、细颗粒、悬浮颗粒,其广泛地存在于受污染的水中。那些污染物颗粒可以来自:

[0091] • 水源中的分离的土壤、矿物或污染物颗粒。

[0092] • 由于来自与注入或渗透的地表水混合的氧化还原条件方面的改变而经历地球化学沉积的溶质。

[0093] • 来自水中的游离相烃的细液滴的乳液。

[0094] • 通过水中的大分子如腐植酸种晶而形成胶束的聚集。

[0095] • 来自垃圾填埋场或其它地表来源的直接引入地下水的胶体。

[0096] 例如,以质量计,地下水中的胶体浓度可以在1至75mg/L范围内。

[0097] 更优选地,来自水源的污染物颗粒包括但不限于,铁氧化物、氢氧化铁、二氧化硅、铅、铜等。

[0098] 在本发明的最优选的实施方案中,水中的重金属污染物的颗粒状颗粒为铅,其以各种无机形式存在于水中。水中的无机颗粒状铅的最常见的形式是碳酸铅(PbCO₃)、氢氧化铅[Pb(OH)₂]和碱式碳酸铅[Pb₃(OH)₂(CO₃)₂]。可以存在于水中的铅的离子形式是Pb²⁺、PbOH⁺和Pb(OH)³⁻。铅离子可以与水中的天然有机物质(NOM)如腐植酸、鞣酸和黄腐植酸配位。此外,使铅吸附至水中的颗粒上并与粘土颗粒离子交换。随着饮用水的pH范围中的pH和

所述水中的碳酸盐浓度升高,铅的溶解度降低,并进一步生成不溶的颗粒状铅。

[0099] 更具体地,根据NSF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月),其定义了协定以测定水中的铅,必须将代表总铅[Pbt]样品的第一部分(来自流入物或流出物)立即转移至包含足以将样品的pH降低至低于2.0的硝酸的样品瓶用于总铅测定。必须使所收集的样品的第二部分(来自相同的流入物或流出物)立即通过0.1微米绝对过滤器并收集在包含足以将样品的pH降低至低于2.0的硝酸的样品瓶中。收集该样品以测定0.1微米滤出物铅[fPb0.1]。必须使样品的第三部分(来自相同的流入物或流出物)立即通过1.2微米绝对过滤器并收集在包含足以将样品的pH降低至低于2.0的硝酸的样品瓶中。该样品为1.2微米滤出物铅样品[fPb1.2]。

[0100] 如下计算总颗粒状铅[Pbtp]:

$$[PBTP] = [PBT] - [FPB0.1]。$$

[0102] 如下计算总颗粒状铅百分比%[Pbtp]:

$$\% [PBTP] = \{ [PBT] - [FPB0.1] \} / [PBT] \times 100。$$

[0104] 将细颗粒状铅[Pbf]定义为尺寸(细)介于0.1和1.2微米之间的总颗粒状铅的部分并如下计算:

$$[PBF] = [FPB1.2] - [FPB0.1]。$$

[0106] 如下计算细颗粒状铅百分比%[Pbf]:

$$\% [PBF] = \{ [PBF] / [PBTP] \} \times 100。$$

[0108] 在NSF/ANSI 53协议(2011a,公开于2012年4月)中还具体定义了标准NSF 53pH 8.5颗粒状铅测试用水。将根据NSF/ANSI 53协议(2011a,公开于2012年4月)示例性的源水规格描述为如下:硬度为90-110mg/L,碱度为90-110mg/L,总氯为0.25-0.75mg/L,pH为8.3-8.6。测试用水必须包含总体平均 150 ± 15 ppb的总铅并且允许测试用水中的总颗粒状铅(铅%[Pbtp])的总体平均为20-40%,并且测试用水必须还包含总体平均大于20%的%[Pbf],这是尺寸(细粒度)介于0.1和1.2微米之间的总颗粒状铅的部分。

[0109] 参见图1,示意性示出了根据一些实施方案的过滤器100。过滤器100包括通过筛网108隔开的第一上室106和第二下室110。筛网108在一些实施方案中是任选的。如箭头所示,待过滤的水可以从过滤器顶部流动并从过滤器底部离开。例如可以将过滤器100连接至收集罐的入口,其中可以将未过滤的水倾倒在过滤器100顶部上,从而使得水在重力下通过过滤器100流入所述罐。

[0110] 在一些实施方案中,上室106具有包括粒状过滤介质104和纳米纤维102的混合物的第一介质层。可以将纳米纤维102放置在单独的粒状颗粒104之间的间隙空间中。在其它实施方案中,下室110可以包括粒状过滤介质106和纳米纤维102的混合物。在一些实施方案中,过滤器100可以包括具有粒状过滤介质104和纳米纤维102的混合物的单个室。如从图1中所见,纳米纤维102部分地填充粒状过滤介质104之间产生的空隙。例如,没有纳米纤维的单独的粒状过滤介质的空隙份额可以在0.02(2%)至0.07(70%)范围内。然而当将纳米纤维与粒状过滤介质组合时,将空隙份额降低至0.01(1%)至0.65(65%)的范围。在一个实施方案中,将空隙份额降低至0.02(2%)至0.5(50%)的范围。在另一实施方案中,将空隙份额降低至0.30(30%)至0.4(40%)的范围。纳米纤维的有利之处在于保留某些细颗粒和胶体颗粒的能力,否则所述细颗粒和胶体颗粒将会由于单独的粒状过滤介质的空隙空间而不经

过滤地穿过。纳米纤维也并不明显降低通过过滤器的流动。因此,可以单独地通过重力或通过低压应用诱导水的充分流动。

[0111] 在一些实施方案中,下室110填充有第二粒状过滤介质并且所述粒状过滤介质负载在第二筛网112上。

[0112] 上室106的粒状过滤介质104可以包括但不限于,任意本文中所描述的并且具有同样如本文中所描述的性质的粒状过滤介质。纳米纤维102可以包括任意本文中所描述的并且具有同样如本文中所描述的性质的纳米纤维。第二下室110的第二过滤介质可以包括但不限于,沸石、离子交换树脂和二氧化硅。

[0113] 参见图2,示出了根据一些实施方案的另一过滤器200。如在图2中所见,过滤器200包括通过筛网212负载的具有过滤介质的单个层的单个室206。在图2的实施方案中,移除了隔开第一和第二过滤介质的筛网。

[0114] 正如图1的实施方案那样,图2的实施方案也包括粒状过滤介质204和纳米纤维202的混合物。此外,过滤介质可以包括另外的过滤介质210,其对应于图1中的第二室的过滤介质110。也就是说,可以将另外的过滤介质如沸石、离子交换树脂和二氧化硅与粒状过滤介质204和纳米纤维202组合。

[0115] 粒状过滤介质204可以包括但不限于,任意本文中所描述的并且具有同样如本文中所描述的性质的粒状过滤介质。纳米纤维202可以包括任意本文中所描述的并且具有同样如本文中所描述的性质的纳米纤维。过滤介质210对应于图1中所示的第二下室110的过滤介质。也就是说,过滤介质210可以包括但不限于,沸石、离子交换树脂和二氧化硅。

[0116] 在图2的实施方案中,纳米纤维202可以降低通过粒状过滤介质和第二介质210产生的空隙空间和孔隙率。例如没有纳米纤维的单独的粒状过滤介质的空隙份额可以在0.02(2%)至0.07(70%)范围内。然而,当将纳米纤维与粒状过滤介质组合时,将空隙份额降低至0.01(1%)至0.65(65%)的范围。在一个实施方案中,将空隙份额降低至0.02(2%)至0.5(50%)的范围。在另一实施方案中,将空隙份额降低至0.30(30%)至0.4(40%)的范围。纳米纤维的有利之处在于保留某些细颗粒和胶体颗粒的能力,否则所述细颗粒和胶体颗粒将会由于单独的粒状过滤介质的空隙空间而不经过滤地穿过。纳米纤维也并不明显降低通过过滤器的流动。因此,可以单独地通过重力或通过低压应用诱导水的充分流动。

[0117] 在本发明的一个实施方案中,提供了水过滤器,其包括上文所描述的单独的粒状过滤介质和纳米纤维的混合物介质或与其它粒状过滤介质组分的任意组合,所述其它粒状过滤介质组分可以是多孔的或非多孔的、干燥的或含水分的,具有在100-2000微米范围内的粒度或平均粒度。在优选的实施方案中,其它粒状过滤介质的粒度或平均粒度分布在250-2500微米范围内,更优选地,粒度或平均粒度分布在300-1000微米范围内。其它过滤介质的实例包括但不限于活性炭颗粒,粒状活性炭(GAC),硅胶,砂,破碎的无烟煤,离子交换树脂珠,活性炭与金属氧化物的粒状杂化物,官能化的粒状活性炭,基于离子交换剂的杂化颗粒如描述于美国专利第7,504,036、7,291,578、7,708,892号的氢氧化铁杂化离子交换杂化物,聚合的吸附树脂如AmberliteTM XAD型聚合吸附剂,活性氧化铝,沸石,粘土矿物,合分子筛,KDF过程过滤介质(Cu-Zn制剂),铝硅酸盐,钛酸盐,骨炭,陶瓷,硅藻土(DE)或金属氧化物氢氧化物浸渍的DE(商品名:NXT-2介质,进一步描述于美国专利第8,110,526号)或其任意组合。在优选的实施方案中,粒状过滤介质选自离子交换树脂颗粒、沸石、活性

炭颗粒(具有或不具有官能化的形式)、合分子筛颗粒、硅藻土、二氧化硅、粘土。

[0118] 本发明的水过滤器可以通过如下制备:将包括粒状过滤介质和纳米纤维的混合物填充至滤芯室或过滤器床或过滤容器,具用或不具用筛网,组合或不组合其它过滤介质的一个层或多个层。可以通过使受污染的水流过滤芯或过滤器床以出于水净化的目的去除污染物而去除水污染物。更具体地,可以将水过滤器设计或提供为重力进料的或低压进料的滤芯、过滤床和/或过滤柱,以从水中去除污染物用于水净化应用。

[0119] 具体而言,可以将本发明的水过滤器用于来自市政供应的自来水或农村水井;使用点;入口点;市政水处理;来自水池或矿泉的娱乐用水;环境水;工业过程用水;工业废水;市政废水和农业灌溉水以去除污染物,包括但不限于:颗粒状颗粒、胶体颗粒、细颗粒、悬浮颗粒、有机物、残留卤素、硒、砷酸盐、亚砷酸盐、氟化物、重铬酸盐、锰、锡、铂、铁、钴、铬酸盐、钼酸盐、亚硒酸盐、硒酸盐、铀、钒、钒酸盐、钌、锑、钼、钨、钡、铈、镧、锆和/或镭、锌、铜、铅、汞、镉以及天然有机物质(NOM)、杀虫剂和除草剂残留物、内分泌干扰物、制药残余物和通过工业排放释放的有机化合物。

[0120] 在一个优选的实施方案中,本发明提供了水净化过滤器,其包括通过混合两种不同的粒状过滤介质与纳米纤维的第一层介质和粒状过滤介质的第二层,具有或不具有将第一介质和第二介质隔开的筛网,或仅第一和第二介质层的共混物。优选地,通过本发明提供的第一过滤介质层选自与活性炭颗粒(包括官能化的和/或经处理的)、沸石、离子交换树脂或二氧化硅等的任意组合混合的纳米纤维的任意混合物组合。第二过滤介质层选自离子交换树脂、沸石。隔开第一介质和第二介质的筛网具有大于70的筛目大小。该过滤器可以进一步被设计、生产或用于重力流动和/或低压流动芯,以去除化学污染物,包括但不限于饮用水中的有机物质、铜、锌、汞、镉、铅、残留卤素如残留氯或残留溴。可以将该过滤器用于使用点或进入点,一些实例包括但不限于灌注式玻璃瓶、水冷却器和冰箱水箱和壶等。

[0121] 在一个方面,可以将本文中描述的发明用于使用重力进料或低压进料装置从饮用水中去除具体的和可溶的铅。在一个实施方案中,对于300L水而言,经净化的水中的总铅量低于10ppb。

[0122] 由于可溶的和颗粒状铅物种之间存在动力学平衡,所以颗粒状铅物种与可溶的铅来回转换。该平衡受溶液中的可溶的铅的浓度并且也受水的pH的影响。取决于尺寸,可以将可溶的铅称为胶体。

[0123] 在一个方面,本发明描述了粒状过滤介质和纳米纤维的粒状过滤介质混合物,其有利之处在于将较小尺寸的铅捕获在粒状过滤介质的孔中并且将较大尺寸的铅颗粒捕获在粒状过滤介质混合物原纤维网中。在一个实施方案中,也将较小的铅捕获在网中。

[0124] 在一个方面,本文中所描述的发明可以利用该平衡来从水中去除颗粒物和胶体铅。使用粒状过滤介质混合物,将颗粒状铅吸附在粒状过滤介质混合物中直至它们变得可溶。在所述点,第三介质例如离子交换介质("IXR")可以将可溶性铅交换成钠或氢。粒状过滤介质混合物形成网络或基质或网,其保留或结合胶体和颗粒状铅。在一个方面,NFC可以为例如莱赛尔纤维(来自木浆),其为3-6mm长,原纤化度为40-300mL并且平均直径为0.3微米。也可以使用其它形式的NFC。GAC筛目大小可以为一个单一网(即18、20、25或30)或范围(例如8X50、12X40或20X50),优选的是16X50。在制造粒状过滤介质混合物期间形成的原纤维网络/基质/网尤其与存在于最终复合物中的水分的量("%MC")相关。%MC越高则通过网

络的铅去除率越高,但是水通过所述网络的流速越慢。理想的%MC在约40和约70%范围内。%MC也可以在约45%MC至约65%MC、约50%MC至约60%MC或约65%MC范围内。可以使用约500至800微米、约550至750微米、约600至700微米、约650至900微米、约650至790微米或约730至780微米的IXR粒度。在一个实施方案中,粒状过滤介质混合物复合物在组成方面是非常均匀的或在组成方面不是均匀的。

[0125] 在一个实施方案中,将颗粒状铅捕获在制造粒状过滤介质混合物期间形成的原纤维网络/基质/网中转变成可溶的铅并且然后通过IXR交换成钠和氢。在另一实施方案中,钾缓冲液在铅去除或减少方面是有利的。

[0126] 在另一方面,混合物的纳米纤维相对于每130mL的粒状过滤介质混合物为在约0.05至约0.8g纳米纤维之间。在一个实施方案中,相对于每130mL的粒状过滤介质混合物,所述范围的下限为约0.06至约0.3并且所述范围的上限为约0.31至约5.0g纳米纤维。

[0127] 在一个实施方案中,所产生的过滤的水中的铅的量为低于约50ppb、低于约47ppb、低于约45ppb、低于约42ppb、低于约40ppb、低于约37ppb、低于约35ppb、低于约32ppb、低于约30ppb、低于约27ppb、低于约25ppb、低于约22ppb、低于约20ppb、低于约19ppb、低于约18ppb、低于约17ppb、低于约16ppb、低于约15ppb、低于约14ppb、低于约13ppb、低于约12ppb、低于约11ppb、低于约10ppb、低于约9ppb、低于约8ppb、低于约7ppb、低于约6ppb、低于约5ppb、低于约4ppb、低于约3ppb、低于约2ppb或低于约1ppb。

[0128] 虽然已阐释和描述了示意性实施方案,但将会意识到的是可以在其中进行许多改变而不脱离本发明的精神和范围。

实施例

[0129] 实施例1:GAC和NFC的混合物的颗粒状铅去除测试

[0130] 1) 原料和试剂:

[0131] 纳米原纤化的纤维素(NFC)湿饼由Engineered Fiber Technologies,LLC供应。

[0132] 粒状活性炭(GAC):12x40目酸洗,由Filtrex Technology,India供应。

[0133] 硝酸铅(II):Sigma-Aldrich,ACS试剂

[0134] 碳酸氢钠:VWR,ACS试剂

[0135] 硫酸镁七水合物:Sigma-Aldrich,ACS试剂

[0136] 氯化物二水合物:EMD Chemicals,>99.0%1.0N氢氧化钠溶液,实验室制。

[0137] 去离子水(DI):电阻率>1.0MΩ-cm(电导率<1μS/cm)

[0138] VWR滤纸417(孔尺寸40μm),由VWR供应。

[0139] Pall Arcodisc 32mm注射器过滤器,具有0.1μm超膜,Pall Corporation

[0140] 塑料柱:7.5cm直径。

[0141] 2) 用于颗粒状铅溶液制备的储备溶液

[0142] 根据NSF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月)使用超纯水制备以下储备溶液。氯化钙溶液(38g/L);硫酸镁溶液(32g/L);碳酸氢钠溶液(63g/L);可溶的铅储备溶液(3.6g/L,具有4mL的1:1稀硝酸);不溶的铅储备溶液(1.6g/L,pH<6.5)。

[0143] 3) 标准NSF53 pH 8.5颗粒状铅测试用水的制备

[0144] 如NAF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月)中所定义制备标准NSF 53pH 8.5

颗粒状铅测试用水。根据NSF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月)的示意性源水规格为如下:硬度为90–110mg/L,碱度为90–110mg/L,总氯为0.25–0.75mg/L,pH为8.3–8.6。

[0145] 测试用水包含平均 150 ± 15 ppb的总铅,其中20–40%的总铅为根据NSF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月)大于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒状铅。

[0146] 制备5L测试用水的程序描述为如下:

[0147] 1) 向5L塑料容器中添加5L去离子水并在中等速度混合。

[0148] 2) 在中等速度混合下将13.2mL的硫酸镁溶液、氯化钙溶液和碳酸氢钠溶液每一种连续添加至所述5L溶液。

[0149] 3) 将55 μL 市售漂白剂添加至溶液。

[0150] 4) 在混合下用1.0N氢氧化钠溶液将溶液的pH调节至pH 8.5 (pH8.3–pH8.6)。

[0151] 5) 使用HACH分光光度计检查总可得氯(TAC)在0.25–0.75mg/L TAC范围内。

[0152] 6) 在混合下将264 μL 可溶的铅储备溶液添加至所述溶液。

[0153] 7) 将13.2mL的所述溶液转移至25mL塑料容器。

[0154] 8) 将所述溶液在25mL塑料容器中快速混合,然后将264 μL 不溶的铅储备溶液添加至所述25mL塑料容器,继续快速混合60秒,然后在中等混合下立即将所述溶液转移至5L塑料容器。

[0155] 9) 将在5L塑料容器中的5L颗粒状铅测试用水趁新制立即用于铅去除测试。

[0156] 4) 颗粒状铅测试用水制剂的制备

[0157] 通过按照与上述将颗粒状铅添加至初始测试用水相同的程序,可以将额外的颗粒状铅添加至上述标准NSF 53pH 8.5颗粒状铅测试用水以进一步增加颗粒状铅浓度。将最终颗粒状铅测试用水趁新制用于铅去除测试。

[0158] 5) GAC和NFC的混合物的制备

[0159] 在强力搅拌下向150mL的去离子水中添加1.0g的NFC湿饼(0.2g干重的NFC),然后将强力混合保持另外30分钟,获得NFC水分散体。之后添加50克GAC并将中等搅拌保持另外10分钟以在水中共混GAC和NFC。通过过滤获得GAC和NFC的最终混合物并进一步如以下柱测试进行测试。通过将GAC添加至150mL去离子水,然后中等混合10分钟制得另一空白GAC样品,并通过过滤获得最终的空白GAC样品,并进一步如以下柱测试进行测试。

[0160] 6) 颗粒状铅去除的柱测试的柱装配

[0161] 向具有7.5cm直径的塑料柱中,在柱底部放置具有40微米孔尺寸的滤纸以防止颗粒或NFC从柱中漏出并进一步污染流出物。然后放置如上文制备的GAC和NFC的全部混合物,然后也将相同的滤纸放置在塑料柱中的介质的顶部。仅将GAC和NFC的混合物介质用如上文制备的空白GAC替换,以相同程序装配空白的GAC测试柱。

[0162] 7) 颗粒状铅去除的柱测试

[0163] 根据NSF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月),应当将代表总铅样品的第一部分(来自流入物或流出物)立即转移至包含足以将样品的pH降低至低于2.0的硝酸的非玻璃样品瓶。应当使从非玻璃取样容器收集的样品的第二部分(来自相同的流入物或流出物)立即通过0.1微米绝对过滤器并收集至包含足以将样品的pH降低至低于2.0的硝酸的非玻璃样品瓶中。该样品为0.1微米滤出物铅样品[fPb0.1]。

[0164] 应当如下计算总颗粒状铅[Pbtp]:

[0165] $[Pb_{tp}] = [Pbt] - [fPb0.1]$ 。

[0166] 如上述项目3制备颗粒状铅测试用水。对用于柱测试的第一升的初始流入物取样在塑料容器中首先用于总铅和总颗粒状铅分析，所述塑料容器具有硝酸作为开始柱测试之前的保存剂，立即接着将第一升的流入物颗粒状铅测试用水分别重力进料至被GAC和NFC的混合物或空白GAC填充的柱中，然后使测试用水通过重力进料流过所述柱。分别从每个柱将全部流出物样品收集在1L的塑料容器中，并进一步准备用于总铅和总颗粒状铅分析的样品。

[0167] 在第一升铅测试用水样品完全通过所述柱之后，立即接着重复相同的程序，让第二升测试用水流过所述柱。

[0168] 通过EPA 200.8方法进行铅测定，所述方法命名为“通过电感耦合等离子体质谱测定水和废弃物中的痕量元素 (Determination of Trace Elements in waters and wastes by inductively coupled plasma-mass spectrometry)”。

[0169] 下表1列出了来自GAC和NC的混合物的颗粒状铅去除结果。

[0170] 表1:GAC和NFC的混合物的颗粒状铅去除测试

测 试 用 水	项 目	空 白 GAC			GAC 和 NFC 的混 合 物		
		第 一 L	第 二 L	平 均	第 一 L	第 二 L	平 均
[0171] 流 入 物	总 Pb (ppb)	272	281	276.5	272	281	276.5
	0.1 微米滤出物 Pb (ppb)	171	164	---	171	164	---
	总颗粒状 Pb (ppb)	101	117	109	101	117	109
	pH	8.58	8.58	8.58	8.58	8.58	8.58
流 出 物	总 Pb (ppb)	123	141	132	100	117	108.5
	0.1 微米滤出物 Pb (ppb)	57.8	64.9	--	57.7	64.2	--
	总颗粒状 Pb (ppb)	65.2	76.1	70.7	42.3	52.8	47.6
	总颗粒状铅去除%	35.4	35.0	35.2	58.1	54.9	56.5
	pH	8.31	8.31	8.31	8.31	8.23	8.27
	流速(ml/min)	467	476	471.5	251	248	249.5

[0172] 来自表1的结果明确证实了GAC和NFC的混合物显示出比空白GAC高得多的总颗粒状铅去除效率。

[0173] 实施例2:沸石和NFC的混合物的颗粒状铅去除测试。

[0174] 在该实施例中，原料沸石由Zeotech Corporation以商品名Zeobrite供应，其为粒状天然沸石。通过仅用所述沸石替换GAC，按照与上述实施例1相同的方法制备沸石和NFC的混合物。通过将沸石添加至150mL去离子水然后中等混合10分钟制备空白的沸石，并通过过滤获得最终的空白沸石样品，并且通过柱测试进一步测试。

[0175] 制备全部颗粒状铅测试用水样品并趁新制使用，全部柱测试装配和测试程序如实实施例1那样重复。

[0176] 下表2列出了来自沸石和NFC的混合物的颗粒状铅去除结果。

[0177] 表2:沸石和NFC的混合物的颗粒状铅去除测试

测 试 用 水	项 目	空 白 沸 石			沸 石 和 NFC 的 混 合 物		
		第一 L	第二 L	平均	第一 L	第二 L	平均
[0178] 流 入 物	总 Pb (ppb)	184	184	184	184	184	184
	0.1 微米滤出物 Pb (ppb)	125	125	---	125	125	---
	总颗粒状 Pb (ppb)	59	59	59	59	59	59
	pH	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56	8.56
流 出 物	总 Pb (ppb)	45.8	61.3	53.6	43.7	56.2	50
	0.1 微米滤出物 Pb (ppb)	34.6	43	--	39.9	47.9	--
	总颗粒状 Pb (ppb)	11.2	18.3	14.8	3.8	8.3	6.1
	总颗粒状铅去除%	81.0	69.0	75.0	93.6	85.9	89.7
	pH	8.34	8.39	8.37	8.37	8.38	8.38

[0179] 来自表2的结果明确证实了沸石和NFC的混合物显示出比空白沸石高得多的颗粒状铅去除效率。

[0180] 实施例3:离子交换树脂和NFC的混合物的颗粒状铅去除测试

[0181] 在该实施例中,原料离子交换树脂(IER)珠Amberlyst 15(强酸性阳离子交换剂)由Dow Chemical Co.供应。将所述Amberlyst 15通过与1N氢氧化钠溶液混合而首先从质子型转变成钠型。

[0182] 木质纤维素细粉Fiber Clear(FC)由Fiber Clear, Inc.供应。通过仅分别用IER替换GAC或用FC替换NFC而通过重复实施例1的项目5的程序分别制备IER和NFC的介质混合物以及IER和Fiber Clear(FC)的介质混合物。

[0183] 通过分别将IER添加至150mL去离子水,然后中等混合10分钟制备空白的IER,并通过过滤获得最终的空白IER,并进一步通过柱测试进行测试。

[0184] 制备全部颗粒状铅测试用水样品并趁新制使用,全部柱测试装配和程序如实施例1那样重复。

[0185] 下表3列出了来自IER和NFC的混合物以及IER和Fiber Clear的混合物的颗粒状铅去除结果。

[0186] 表3:IER和NFC的混合物的颗粒状铅去除测试

测试用水项目		IER			IER 和 NFC 的混合物			IER 和 Fiber Clear 的混合物		
		第一 L	第二 L	平均	第一 L	第二 L	平均	第一 L	第二 L	平均
[0187]	总 Pb (ppb)	216	216	216	216	216	216	216	216	216
	0.1 微米滤出物 Pb (ppb)	104	104	104	104	104	104	104	104	104
	总颗粒状 Pb (ppb)	112	112	112	112	112	112	112	112	112
	pH	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52	8.52
[0188]	总 Pb (ppb)	74.8	95.5	85.2	12.9	23.4	18.15	61.3	82.2	71.75
	0.1 微米滤出物 Pb (ppb)	18.9	22.8	20.9	7.8	14.7	11.25	16.1	21.1	18.6
	总颗粒状 Pb (ppb)	55.9	72.7	64.3	5.1	8.7	6.9	45.2	61.1	53.2
	颗粒状 Pb 去除%	50.1	35.1	42.6	95.4	92.2	93.8	59.6	45.4	52.5
	pH	8.58	8.58	8.58	8.57	8.57	8.57	8.58	8.57	8.58
	流速 ml/min	288	297	292.5	253	258	255.5	258	262	260

[0188] 来自表3的结果明确证实了IER和NFC的混合物显示出比空白IER或与IER和由Fiber Clear提供的纤维素细粉的混合物相比高得多的颗粒状铅去除百分比。

[0189] 实施例4:由NFC湿法铺设的顶层的颗粒状铅去除测试。

[0190] 在该实施例中,与实施例1相同地使用原料GAC。与实施例3相同地使用由Fiber Clear (FC) 供应的原料纤维素细粉。

[0191] GAC和NFC的混合物介质以及GAC和Fiber Clear的混合物介质的柱制备之后也是重复实施例1的程序。

[0192] 通过以下制备由NFC或Fiber Clear (FC) 湿法铺设的顶层的柱:首先通过将0.2g干重的NFC或0.2g干重的Fiber Clear添加至100ml去离子水,和然后强力混合30分钟,制备100mL的NFC分散体和100ml的Fiber Clear浆料,然后之后分别将NFC的分散体或FC的浆料

倾倒至塑料柱中,所述柱首先在底部放置了40微米滤纸,然后进一步用50克GAC填充。最后将另一40微米滤纸分别放置在所述柱中的湿法铺设的NFC或FC的顶部。

- [0193] 以与实施例1中所描述相同的程序制备颗粒状铅测试用水。
- [0194] 全部取样和颗粒状铅去除柱测试遵循与实施例1中所描述相同的程序。
- [0195] 制备全部颗粒状铅测试用水样品并趁新制使用。
- [0196] 下表4列出了来自GAC和由NFC和FC顶部湿法铺设的柱的颗粒状铅去除结果。
- [0197] 表4:GAC和顶部湿法铺设的柱的颗粒状铅去除测试

		GAC			由 NFC 湿法铺设的顶层			由 FC 湿法铺设的顶层			
		第一 L	第二 L	平均	第一 L	第二 L	平均	第一 L	第二 L	平均	
[0198]	流入物	总 Pb (ppb)	234	225	229.5	234	225	229.5	234	225	229.5
		0.1μm 过滤的 (ppb)	171	118	---	171	118	---	171	118	---
		总颗粒状 Pb (ppb)	63	107	85	63	107	85	63	107	85
		pH	8.52	8.53	8.53	8.52	8.53	8.53	8.52	8.53	8.53
[0199]	流出物	总 Pb (ppb)	93.3	87.4	90.4	81.6	75	78.3	94.3	89.2	91.8
		0.1μm 过滤的 (ppb)	48.8	43.2	---	55.8	49.6	---	50.1	46.5	---
		总颗粒状 Pb (ppb)	44.5	44.2	44.4	25.8	25.4	25.6	44.2	42.7	43.5
		总颗粒状 Pb 去除(%)	29.4	58.7	44.0	59.0	76.3	67.7	29.8	60.1	45.0
		pH	8.25	8.13	8.19	8.18	8.15	8.17	8.15	8.19	8.17
[0200]	流速 (mL/min)		305	301	303	283	336	309.5	395	392	393.5

[0199] 结果明确证实了由NFC湿法铺设的顶层显示出比单独的对照GAC或由Fiber Clear供应的细纤维素纤维湿法铺设的顶层明显更低的流出物中的总铅和明显更高的颗粒状铅去除%。

- [0200] 实施例5:在Brita壶室中的混合物介质的流速测试。

- [0201] 原料

[0202] 在该实施例中,用于实施例中的纳米原纤化的纤维素(NFC)和粒状活性炭(GAC)、去离子水和VWR滤纸417与通过实施例1描述的相同。

[0203] Brita Slim型(40oz容量)和Brita壶过滤器OB03型均购自Fred Meyer。

[0204] 测试过滤器样品制备

[0205] 按照上述实施例1描述的程序制备GAC和纳米原纤化的纤维素的混合物。向300mL去离子水中添加预定量的纳米原纤化的纤维素并通过高速混合30分钟进行进一步分散,然后添加37克的GAC并继续混合另外的10分钟。通过过滤分离GAC和纳米原纤化的纤维素的最终混合物并预备使用。

[0206] 将Brita壶过滤器(型号OB03)在顶部上切割,以提供开口,然后清空过滤器外壳的介质。向空的过滤器外壳中,首先将8克的GAC介质填充至底部,然后填充如上文制备的37克的GAC和纳米原纤化的纤维素的混合物。

[0207] 通过将45克GAC填充至空的Brita壶过滤器(型号OB03)外壳中而制备另一空白的过滤器。

[0208] 流速测量

[0209] 将Brita壶Slim型用于流速测量。上述制备的Brita过滤器放置在所述Brita壶中,并将1L去离子水填充在壶的上部储液器中。由7次重复测量1L水完全通过壶过滤器所需的时间。

[0210] 表5列出了流速测量结果。

[0211]	总 GAC (g)	45	45	45	45	45	45	45
	NFC 的量(g, 千重)	0	0.18	0.54	0.63	0.72	0.81	0.90
	在 GAC 和 NFC 的混合物 中的 %NFC	0	0.48	1.43	1.67	1.91	2.14	2.37
	平均流速(ml/min)	941	596	340	257	157	134	110

[0212] 来自表5的结果明确证实了重力进料的壶滤芯的流速明显由粒状活性炭和NFC的混合物介质中的纳米原纤化的纤维素的量确定。随着NFC的量增加,流速将明显降低。可以将纳米原纤化的纤维素用作有效组分以调节填充有粒状活性炭的重力进料的过滤器中的流速。

[0213] 实施例6:改性的Brita壶过滤器的SF53pH8.5铅减少测试。

[0214] 1. 原料和试剂

[0215] 纳米原纤化的纤维素(NFC)湿饼由Engineered Fiber Technologies, LLC供应。

[0216] GAC:Resin Tech AGC-50-CSAD,粒状活性炭,由Resin Tech Inc.供应。

[0217] Brita壶过滤器OB03:购自Fred Myer,

[0218] Brita壶:购自Fred Myer.

[0219] 离子交换树脂(IER):Resin Tech WACG-HP,弱酸离子交换树脂,由Resin Tech Inc.供应,通过将其浸入pH3.7缓冲液中进一步预处理,然后在去离子水中冲洗3个循环,并且准备测试。

[0220] 硝酸铅(II):Sigma-Aldrich, ACS试剂;碳酸氢钠:VWR, ACS试剂;硫酸镁七水合物:

Sigma-Alich, ACS试剂;氯化钙二水合物:EMDChemicals 99.0%, 1.0N氢氧化钠溶液,实验室制得;去离子水(DI):电阻率>1.0MΩ·cm(电导率<1μS/cm);VWR滤纸417(孔尺寸40μm),由VWR供应。

[0221] 2.GAC和纳米原纤化的纤维素(NFC)的混合物介质的制备

[0222] 向100ml去离子水中添加0.14g干重的NFC,并通过高速混合进一步分散,以提供浆料。向所述浆料中添加40ml的GAC并进一步混合15分钟,然后将混合的介质通过过滤分离。全部介质准备用于填充至过滤器外壳中。

[0223] 3.改性的Brita壶过滤器的制备

[0224] 将Brita壶过滤器OB03切割,以打开过滤器顶部,然后通过移除全部介质而将其清空,以获得空的Brita壶过滤器外壳。向空的外壳中,首先放置90ml经预处理的Resin Tech WACG-HP,然后添加40ml的GAC和NFC的混合的介质。然后将过滤器开口胶合并准备用于NSF 53pH 8.5铅减少测试。通过仅将40ml的GAC和NFC的混合的介质用40ml的GAC替换而制备另一对照过滤器。

[0225] 4.改性的Brita壶过滤器的NSF 53pH8.5铅减少测试

[0226] 制备NSF53 pH8.5铅测试用水的详细程序描述于实施例1中。

[0227] 在将改性的Brita壶过滤器牢固地插入Brita壶之后,将1L测试用水倾倒至每个Brita壶容器中。将流出物收集在所述Brita壶中。在两升测试用水通过所述壶之后,收集第一份1L的水样品,然后在300L总测试容量期间以每30升测试体积收集1L流出物样品,并分别在30L、60L、90L、120L、150L、180L、210L、240L、270L或300L的壶测试体积进行取样。测量流入物和流出物的pH以及测试用水通过壶的流速。通过EPA 200.8协定测定收集的流入物和流出物水样品的铅浓度。

[0228] 5.改性的Brita壶过滤器的NSF 53pH8.5铅减少测试结果

[0229] 下表6证实了改性的Brita壶过滤器的NSF 53pH8.5铅减少测试结果。填充有GAC和NFC的混合的介质的过滤器在流出物显示出平均1.9ppb总铅对比在对照样品的流出物中显示出平均27.7ppb总铅,前者1.9ppb的总铅远低于NSF 53标准(其设定在最大10.0ppb)。原始对照过滤器在NSF 53标准测试中不及格,然而,填充有GAC和NFC的混合的介质的改性的Brita壶过滤器成功地通过pH8.5铅减少的NSF53测试标准。

[0230] 表6-改性的Brita壶过滤器的NSF53 pH8.5铅减少测试结果

过滤器	升	2	30	60	90	120	150	180	210	240	270	300	平均
NFC-GAC+IER	流速 ml/min	143	137	120	120	113	110	113	115	120	119	121	121
	pH	5.96	5.78	5.98	6.21	6.46	6.45	6.56	6.9	6.75	6.96	6.92	6.45
	Pb (ppb)	0	0.9	0	1.1	1.7	2.0	2.4	3.1	3.8	2.8	3.4	1.9
对照 GAC+IER	流速 ml/min	265	284	292	305	311	310	306	303	296	297	279	295
	pH	6.24	5.89	6.13	6.31	6.51	6.55	6.93	6.82	6.80	6.87	7.04	6.55
	Pb (ppb)	18.8	27.7	22.9	25.6	25.2	30.4	30.6	30.7	38.1	26.9	28.2	27.7
测试用 水 铅 (ppb)	pH	8.52	8.59	8.58	8.48	8.55	8.54	8.57	8.58	8.54	8.58	8.56	8.55
	总 Pb (ppb)	145	166	150	154	159	157	165	170	181	156	160	160
	[Pb _{tp}] (ppb)	27	52	33	41	42	40	49	40	66	39	39	42.5
	[Pb _f] (ppb)	na	18	na	Na	na	na	25	na	Na	na	16	19.7
测试用水 %[Pb _{tp}] %[Pb _f]	%[Pb _{tp}]	18.6	31.3	22.0	26.6	26.4	25.5	29.7	23.5	36.5	25.0	24.4	26.3
	%[Pb _f]	na	34.6	na	Na	na	na	51.0	na	Na	na	41.0	42.2

[0231] [0232] 实施例7:改性的Brita壺过滤器的NSF53pH6.5铅减少测试。

[0233] 用于该实施例的全部原料和试剂与实施例6中所描述的相同。如实施例6中所描述重复制备GAC和纳米原纤化的纤维素(NFC)的混合物介质的程序和制备改性的Brita壺过滤器的程序。

[0234] 根据NSF/ANSI 53协定(2011a,公开于2012年4月)进行制备测试用水的程序,将当地自来水用于测试。

[0235] 通过将0.0720g硝酸铅溶于500ml去离子水制备铅储备溶液,其中添加10滴浓硝酸。

[0236] 在将改性的Brita壺过滤器牢固地安装在Brita壺中之后,在55L塑料容器中准备30L测试用水,使用自动连续进料器将其自动进料至Brita壺。当流出物的总体积达到以下取样点时,收集1L流入物和流出物水样品:2L、75L、150L、225L、270L和300L。分析来自收集的流出物水样品的pH和残留铅。同样在测试用水流过过滤器期间测量流速。通过EPA 200.8方法测定收集的流入物和流出物水样品的铅浓度。

[0237] 下表7证实改性的Brita壺过滤器的NSF 53pH6.5铅减少测试结果。填充有GAC和NFC的混合的介质的过滤器在流出物中显示出平均3.5ppb总铅对比在流出物中实测的平均143.8ppb。流出物中实测的平均3.5ppb的铅远低于NSF 53标准(其设定为最高10.0ppb)。因此,改性的Brita壺过滤器与铅减少要求一致,也可以有效地减少铅。

[0238] 表7-改性的Brita壺过滤器的NSF 53pH6.5铅减少测试

[0239]

Pb (150ppb)		2L	75L	150L	225L	270L	300L	平均
流入物	pH	6.38	6.58	6.47	6.48	6.46	6.46	6.47
流出物	流速 (ml/min)	102.6	82.0	87.6	94.2	79.7	83.8	88.3
	pH	6.29	6.08	6.62	6.07	5.83	5.96	6.14
铅 (ppb)	流入物	143	146	154	148	145	127	143.8
	流出物	2.4	3.3	2.6	3.5	4.0	5.0	3.5

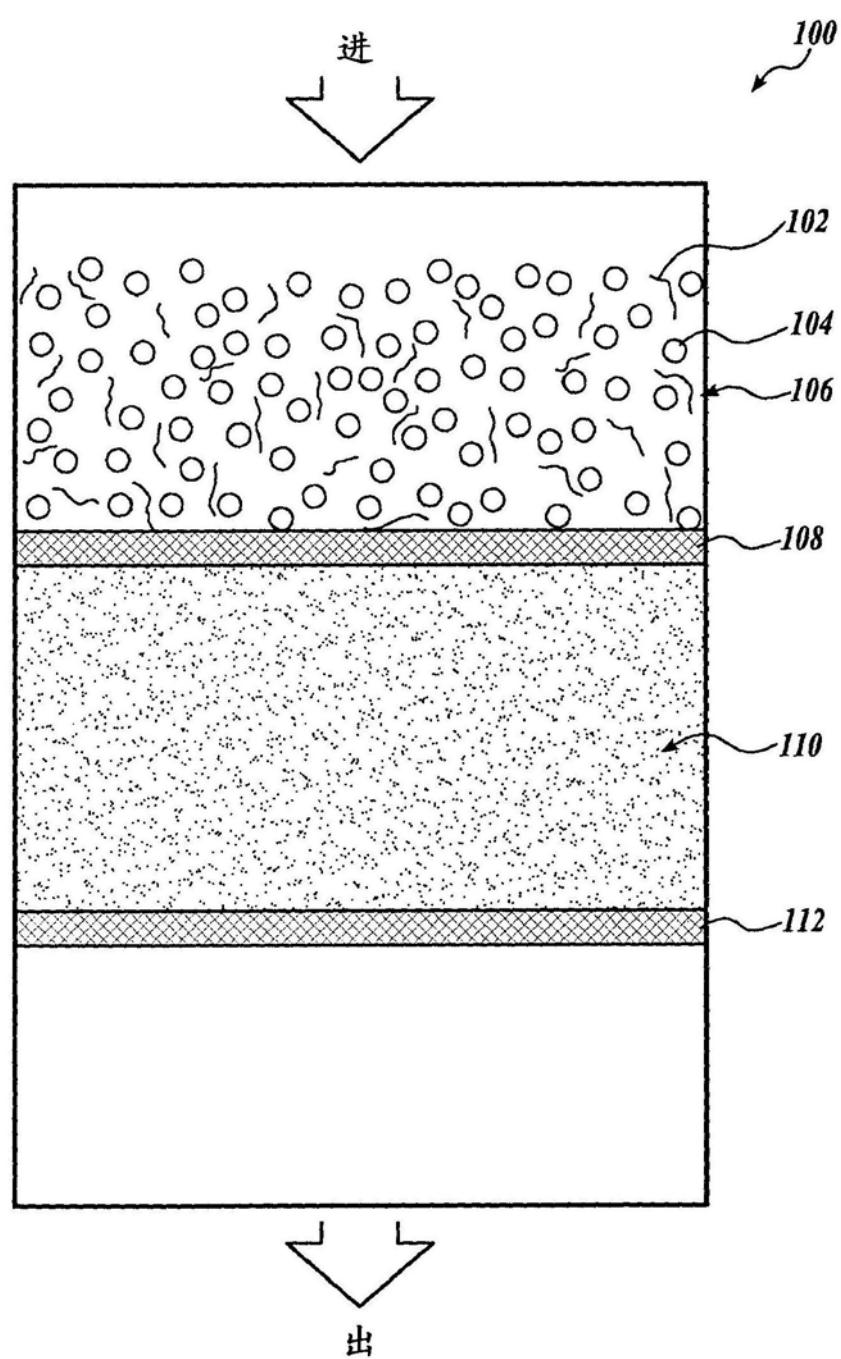


图1

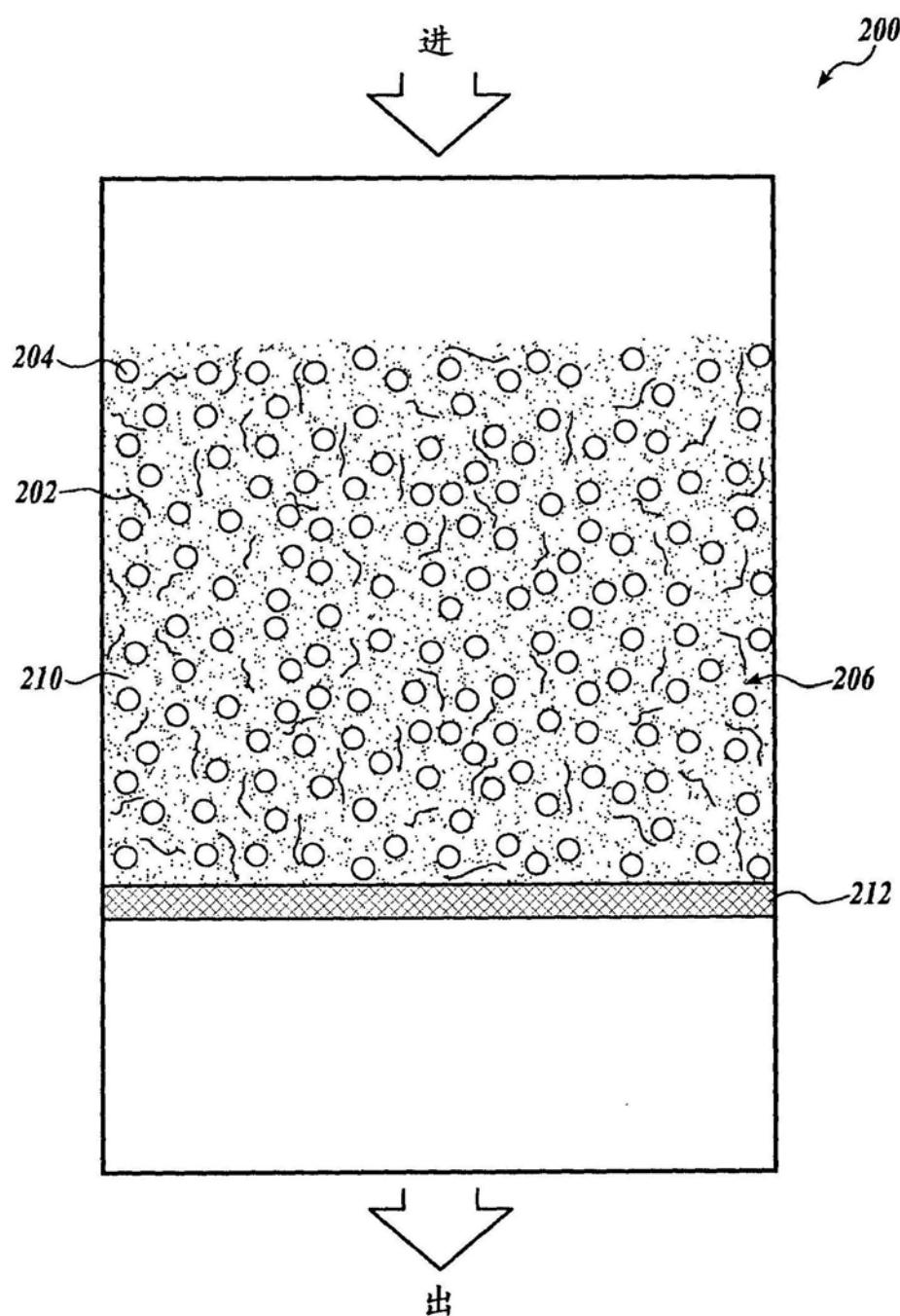


图2