



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103826740 B

(45)授权公告日 2017.01.18

(21)申请号 201280044087.1

(22)申请日 2012.08.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103826740 A

(43)申请公布日 2014.05.28

(30)优先权数据
61/533,297 2011.09.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.03.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2012/052502 2012.08.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/039675 EN 2013.03.21

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 A·R·西德勒 M·R·斯托费

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈文平 陈长会

(51)Int.Cl.

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/32(2006.01)

B01J 20/28(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

C01B 31/08(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

(56)对比文件

WO 2010/096571 A2,2010.08.26,

WO 2010/096571 A2,2010.08.26,

CN 1653001 A,2005.08.10,

JP H0881210 A,1996.03.26,

US 2004/0124152 A1,2004.07.01,

EP 0631565 B1,1994.01.20,

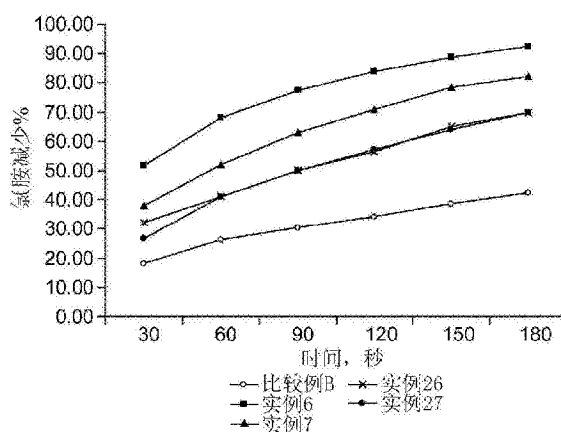
审查员 叶金胜

(54)发明名称

包含碳氧硫族元素化物的过滤介质

(57)摘要

本文描述了一种包括具有 CO_xE_y 表面的碳基质的过滤介质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3;包括所述过滤介质的过滤装置;和从水溶液中除去氯胺的方法。



1. 一种过滤装置用于从水溶液中除去氯胺的用途,所述过滤装置包括流畅地连接流体入口至流体出口的流体导管;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;所述过滤介质包括通过X射线光子光谱学测量的具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

2. 根据权利要求1所述的用途,其中x为0.01至0.1。

3. 根据权利要求1所述的用途,其中E为硫,并且硫与碳化学组合。

4. 根据权利要求1所述的用途,其中所述过滤介质包括具有 CO_xE_y 的表面和粘结剂的碳基质。

5. 根据权利要求1所述的用途,其中所述过滤介质包括具有 CO_xE_y 的表面和幅材的碳基质。

6. 根据权利要求1所述的用途,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含小于0.90质量%的氮。

7. 根据权利要求1所述的用途,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含大于2.0质量%的硫。

8. 一种用于从水溶液中除去氯胺的方法,包括:提供包含氯胺的水溶液,以及使所述水溶液与包括通过X射线光子光谱学测量的具有 CO_xE_y 表面的碳基质的组合物接触,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

9. 根据权利要求8所述的从水溶液中除去氯胺的方法,其中x为0.01至0.1。

10. 一种制备用于从水溶液中除去氯胺的含硫族元素碳基质的方法,所述方法包括:

使固体碳基质与固体含硫族元素化合物接触;以及

加热到至少500°C至至多1200°C之间的温度以形成含硫族元素碳基质,其中所述含硫族元素碳基质包括通过X射线光子光谱学测量的具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述固体含硫族元素化合物选自:元素硫、元素硒、 SeO_2 和 SeS_2 、元素碲、 TeO_2 、 $(\text{HO})_6\text{Te}$ 、以及它们的组合。

12. 根据权利要求10-11任一项所述的方法,其中所述含硫族元素化合物包含硫,并且所述含硫族元素碳基质包含以硫计算的碳基质5-15重量%的硫含量。

13. 根据权利要求10-11任一项所述的方法,包含:

在反应容器中混合所述固体碳基质和所述固体含硫族元素化合物;

排气所述反应容器;

加热所述容器至500-750°C的接触温度,从而气化所述固体含硫族元素化合物。

包含碳氧硫族元素化物的过滤介质

技术领域

[0001] 本发明描述一种具有包含碳氧硫族元素化物表面的组合物,其用作过滤介质,以及制作和使用的方法。

背景技术

[0002] 氯胺常常作为游离氯的氯化的替代形式以低浓度用作城市配水系统中的次级消毒剂。对氯胺处理过的水的味道和气味的关注导致对具有氯胺除去能力的水过滤器的需求增加。

[0003] 已使用碳粒(例如活性炭颗粒)从水流中除去氯胺。通过减小碳的平均粒径和通过增加碳床接触时间可实现氯胺除去的改善。虽然已知诸如接触时间和平均粒径的参数影响氯胺除去效率,但除去性能并不被充分理解,也不是特别有效。

[0004] 美国专利No.5,338,458(Carrubba等人)公开一种用于通过使该介质与具有催化活性的碳质炭接触来从气体或液体介质中除去氯胺的改善方法。

[0005] 美国专利No.6,699,393(Baker等人)示出从液流对氯胺的改善的除去,与具有催化活性的碳质炭相比较,当液流接触活性炭时,其已在含氮分子的存在下热解。

发明内容

[0006] 期望提供一种过滤介质,其比目前可用过滤介质便宜和/或除去氯胺更有效。在某些情况下,还期望提供一种基于碳的系统,其呈固体块状活性炭形式以除去氯胺。在其他情况下,期望具有一种可以用在填充床中的颗粒状材料。在其他情况下,期望提供一种可以幅材形式使用的材料。

[0007] 在一个方面,提供一种过滤装置,其包括流畅地连接流体入口至流体出口的流体导管;和在所述流体导管中设置的过滤介质;过滤介质包括具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

[0008] 在另一方面,提供一种水过滤装置,其包括流畅地连接液体入口至液体出口的液体导管;和在所述流体导管中设置的过滤介质;过滤介质包括具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

[0009] 在又一方面,提供一种用于从水溶液中除去氯胺的方法,其包括:提供包含氯胺的水溶液,以及使所述水溶液与包括具有 CO_xE_y 表面的碳基质的组合物接触,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

[0010] 在另一个方面,提供一种制备碳氧硫族元素化物的方法,其包括:使碳基质与含硫族元素化合物接触;以及在氧的存在下加热到300至1200℃之间的温度,其中氧的形式选自:惰性稀释剂气体、水、蒸汽、或它们的组合。

[0011] 在又一个方面,提供一种制备碳氧硫族元素化物的方法,其包括:使碳基质与氧化剂接触以形成氧化碳基质;提供含硫族元素化合物;和使该氧化碳基质和该含硫族元素化合物接触并且加热到300至1200℃的温度。

[0012] 在另一方面,提供一种组合物,其包含具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中C、O和E化学相互作用;其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x为0.01至0.1,并且y为0.005至0.3。

[0013] 上述发明内容并非意图描述每个实施例。本发明的一个和多个实施例的细节还在下面的描述中示出。根据以下“具体实施方式”和“权利要求书”,本发明的其它特征、目标和优点将显而易见。

附图说明

[0014] 图1为比较例B、实例6-7和实例26-27的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0015] 图2为比较例A-B和实例28A-D的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0016] 图3为比较例B和实例28C、29和30的氯胺减少百分相对于时间的图表。

[0017] 图4为比较例B和实例29C和31的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0018] 图5为实例35和36和碳基质M和Na的流出物中氯胺浓度相对于通过量的图表。

具体实施方式

[0019] 如本文所用,术语:

[0020] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;和

[0021] “和/或”用于表示所说明的情况之一或两者均可能发生,例如,A和/或B包括(A和B)和(A或B)。

[0022] 另外,本文中由端点描述的范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1到10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0023] 另外,本文中“至少一个”的表述包括一个和更大的所有数目(如,至少2个、至少4个、至少6个、至少8个、至少10个、至少25个、至少50个、至少100个等)。

[0024] 本发明涉及包含碳氧硫族元素化物表面的碳基质。已经发现这种组合物可用于从水溶液中除去氯胺。

[0025] 碳具有若干同素异形体,包括金刚石、石墨和无定形碳。在一个实施例中,碳基质包含显著量的 sp^2 杂化碳。换句话讲,该碳基质具有不超过20%、15%、12%或甚至10%的 sp^3 杂化碳。当 sp^3 杂化碳含量增加时, sp^2 杂化碳基质逐渐地改变为致密、各向同性的四面体碳的网络。

[0026] 碳基质的形态无特别限制并且可以包括非颗粒状、颗粒状或聚集体。示例性形态包括:碳块、碳单片、泡沫、膜、纤维、纳米管和纳米洋葱。非颗粒状为并非由可分辨的、不同粒子构成的基质。颗粒状基质为具有可分辨粒子的基质,其中该粒子可以为球形或不规则形状并且具有至少0.1、1、5、10、20、或甚至40微米(μm)至至多75 μm 、100 μm 、500 μm 、1毫米(mm)、2mm、4mm、6.5mm或甚至7mm的平均直径。通过较小粒子彼此或与较大载体粒子或表面的接合或凝聚,形成聚集体(或复合材料)。聚集体可以为自立式(抗重力自支撑)。

[0027] 通常,碳基质的形态将根据应用来选择。例如,当本发明的组合物用于需要低压降的应用(例如在其中通过气体或液体的床中)时,具有大粒度的颗粒状是理想的。可以商品名“RGC”得自弗吉尼亚州里士满的美德维实伟克公司(Mead Westvaco Corp, Richmond, VA)的颗粒状活性炭在水处理中可为优选的;由于与其较大粒度有关的较低压降,可以商品名“KURARAY GG”得自日本冈山的可乐丽化学株式会社(Kuraray Chemical Co., LTD,

Okayama, Japan)的活化椰子碳(20×25目)对空气净化应用可为优选的;并且因为其较高电导率,可以商品名“BLACK PEARLS2000”得自乔治亚州阿法乐特的卡博特公司(Cabot Corp. Alpharetta, GA)的极细粒径炭黑对电催化作用可为优选的。

[0028] 碳基质的孔的尺寸可根据应用选择。碳基质可以是微孔碳、大孔碳、介孔碳、或它们的混合物。

[0029] 特别适用的是基本上无序并且具有高表面积(如根据BET(Brunauer Emmet Teller方法)氮吸附,至少100、500、600或甚至700m²/g;和至多1000、1200、1400、1500或甚至1800m²/g)的碳基质。如本文所用,基本上无序是指具有约10-50Å(埃)的面内畴尺寸的碳基质。

[0030] 在一个实施例中,碳基质由活性炭构成,换句话讲,经处理以使其高度多孔(即具有大数量的孔,每单元体积)而赋予高表面积的碳。

[0031] 在本发明中,碳基质的表面包含CO_xE_y,其中E为硫、硒、碲、或它们的组合;其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。在一个实施例中,x为0或至少0.005、0.01、0.02、0.03、0.04或甚至0.05;并且至多0.07、0.08、0.09、0.1、0.12、0.15或甚至0.2。在一个实施例中,y为至少0.001、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05或甚至0.06;并且至多0.12、0.14、0.15、0.16、0.18、0.2、0.22、0.25、0.3、0.35或甚至0.4。

[0032] 在一个实施例中,碳基质具有基本上由CO_xE_y组成的表面,意味着只要其他原子不本质上影响本发明的基本和新型性质,该表面必然包括碳、氧和E并且还可以包括其他原子。换句话讲,除了碳、氧和硫族元素,基质的表面包含总计小于10%或甚至小于5%的其他原子。这些其他原子可以来源于起始物质。例如,在本发明所述的反应之前,碳基质可以含有在制造期间未除去并因此存在于最终产物中的钾或微量的其他元素。

[0033] 如果硫用作硫属元素化合物,则以碳基质的总质量计,硫可以大于1.2、1.3、1.5、1.8、2.0、4.0、6.0、8.0或甚至10.0质量%的量存在。

[0034] 在一个实施例中,以碳基质的总质量计,本发明的组合物包含小于0.90、0.80、0.70、0.50、0.30、0.10、0.05、0.01或甚至0.005质量%的氮。

[0035] 在一个实施例中,本发明的组合物基本上不含氢,以碳基质的总质量计,包含小于0.40、0.30、0.20、0.10、0.05或甚至0.01质量%的氢。

[0036] 通过使碳基质暴露于硫族元素或含硫族元素化合物和任选地暴露于氧,制备本发明的组合物。通过在加热条件下使硫族元素或含硫族元素化合物的固体、液体或气体形式暴露于碳基质,使如本文用于指硫、硒、碲的硫族元素反应至碳基质上。

[0037] 可用的含硫化合物包括但不限于元素硫、SO₂、SOCl₂、SO₂Cl₂、CS₂、COS、H₂S和环硫乙烷。

[0038] 可用的硒化合物包括但不限于元素硒、SeO₂和SeS₂。

[0039] 可用的碲化合物包括但不限于元素碲、TeO₂和(HO)₆Te。

[0040] 在一个实施例中,硫、硒和碲化合物可以彼此组合使用,以生成含有不止一种硫属元素化合物元素(例如硫和硒)的碳氧硫族元素化合物。

[0041] 除了硫族元素之外,碳基质的表面还包含氧。该碳基质(按原样)可含有化学上显著量的附接至表面碳原子的氧。例如,根据X射线光电子光谱法(XPS)分析,RGC含有约2.9原子%的氧。这种量的氧对本发明可能是足够的,但当需要较高量的表面氧时,可以将额外的

氧掺入到碳中。

[0042] 在一个实施例中,在暴露于含硫族元素化合物之前,可以将额外的氧加入碳基质。例如,该碳基质可在空气中加热或用水性硝酸、过硫酸铵、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾、芬顿试剂,或其他熟知氧化剂处理。

[0043] 在另一个实施例中,通过在空气或水的存在下进行碳基质和含硫族元素化合物之间的反应,额外的氧可掺入到本发明的组合物中。所用空气的量必须受限以防止碳燃烧。额外的氧也可通过加入水或蒸汽供应,该水或蒸汽可在加热反应期间加入,或可在存在于碳基质的表面上,例如在高表面积碳质材料、特别是化学吸附水的亲水性氧化碳的情况下。氧可以二氧、二氧化硫、二氧化碳、或它们的组合的形式在加热反应期间加入。

[0044] 除了在加热碳和硫族元素期间加入氧源,在可供选择的实施例中,在不加入氧的情况下进行加热。

[0045] 元素碳的反应通常具有大活化能并因此在高温下进行。将硫族元素和任选的氧引入碳基质表面的反应可在至少200、250、300、400或甚至500℃;且至多650、700、800、900、1000、1200或甚至1400℃的温度下进行。实例中将示出,在一个实施例中,随着反应温度增加,本发明的组合物对氯胺的除去变得更有效。

[0046] 热反应可以在空气下进行。然而,为控制燃烧,可在以下情况下进行热反应:在真空中;吹扫,例如氮气吹扫;或在惰性气氛中,其中使用真空从反应容器中抽出空气并随后使用干燥氮气来回填该反应容器。

[0047] 含硫族元素化合物可以固体、液体或气体形式使用。使用高于含硫族元素化合物沸点的反应温度,导致固体-气体反应的化学作用。

[0048] 在一个实施例中,用含硫族元素化合物的液体润湿碳基质,并随后暴露于反应温度和任选的氧以形成碳氧硫族元素化物表面。这些反应在碳基质的表面上进行。在多孔碳基质的情况下,碳氧硫族元素化物可涂布(或覆盖)多孔碳基质的孔的表面。

[0049] 本发明的组合物通过固体-气体(或固体-蒸气)化学作用来获得。在该类反应中,仅碳基质的外部部分暴露于该反应性气体。这种反应可有自抑制性,因为产物的重迭层抑制气体的向内扩散。在这种情况下,形成的新化合物被限制于表面附近的区域并且包含表面化合物。一般来讲,这意味着反应在碳基质上10纳米(nm)或更小的深度处发生以形成 CO_xE_y 涂层。

[0050] 当碳基质为大粒子时,导致芯壳结构,其中芯为碳基质,其由包含碳氧硫族元素化物的壳或第二层覆盖。

[0051] 因为本文所公开的反应为表面反应,当碳材料为具有高表面积(如标称-325目的RGC粉末,具有1400-1800m²/g的标称表面积)的小粒子形式时,粒子的表面和内部可共同扩张。在一种情况下,粒子的外表面和内部之间可能不存在明显化学区别。在另一种情况下,整体上的硫族元素含量可能接近或甚至超出表面硫族元素含量。

[0052] 本发明的固体-蒸气方法允许小分子反应物渗透入由高度不规则表面形成的微孔和凹陷(nich)。这导致硫族元素的有利的均匀分布。

[0053] 因为并非来自含硫族元素化合物的所有硫属元素化物掺入到碳基质表面(例如某些可转变为 COE 或 H_2E),所以重要的是分析所得组合物以确定碳、氧和硫族元素在碳基质表面上的原子分数。

[0054] 在本发明中,碳基质表面上的碳(C)、氧(O)和硫族元素(E)的原子分数表示为 CO_xE_y ,其中在一个实施例中,x为0或至少0.005、0.01、0.02、0.03、0.04或甚至0.05;并且至多0.07、0.08、0.09、0.1、0.12、0.15或甚至0.2;并且y为至少0.001、0.005、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05或甚至0.06;并且至多0.12、0.14、0.15、0.16、0.18、0.2、0.22、0.25、0.3、0.35或甚至0.4。

[0055] 在本发明的一个实施例中,所公开组合物的碳、氧和硫族元素彼此化学相互作用,意味着这些元素可化学组合(即邻接元素之间的共价化学键合)或非邻接元素之间可存在较弱相互作用,诸如氢键。

[0056] 基于对本发明的组合物的分析,在至少一个实施例中,氧和硫族元素在碳基质的表面上化学组合。氧和碳为碳基质表面的整体部分,并且加热到400℃不易除去。碳氧硫族元素化物的结构和键合的本质是络合物。本发明的所得组合物的谨慎去卷积XPS(X-射线光电子光谱学)光谱反映出硫处于四种不同的化学环境,并且 $S2p_{3/2}$ 键合能为约162.0、164.3、165.8和168.9eV [$C(1s)=285.0\text{eV}$]。它们因此以三个正式价态[S(VI)、S(IV)和S(II)]和四种不同化学环境含有化学组合的硫。这些化学环境为:(1)S(VI),如 SO_4^{2-} 或有机砷, $C-SO_2-C$; (2)S(IV),如有机亚砷, $C-SO-C$; (3)S(II),如噻吩和; (4)S(II),如有机硫化物, $C-S-C$ 或二硫化物, $C-S-S-C$ 。

[0057] 在一个实施例中,本发明的组合物具有高热稳定性。例如,在硫氧化碳情况下,在约200℃,高于硫的沸点之前,在氮气下不会有大量重量损失,从而表明本发明的组合物不仅是起始物质的物理混合物。

[0058] 通过使用固体-蒸气方法来将碳氧硫族元素化物表面结合到碳基质上,可以实现若干优点。因为该反应可能无溶剂或至少不含有有机溶剂,所以不需干燥操作来分离产物。另外,通常不存在残留而阻塞固体中的小孔的非挥发性副产物。如果不使用溶剂,则可以预见本文所述方法作为连续工艺运行,这可降低成本和/或增加通过量。

[0059] 在一个实施例中,本发明的组合物可以用于除去氯胺。

[0060] 在一个实施例中,本发明的组合物可用于从液流、特别是水性液流中除去氯胺。氯胺由从氨和氯(次氯酸盐)之间的水性反应形成。因此,将氨(NH_3)加入使氯转化为氯胺的氯化系统。具体而言,低浓度的一氯胺(下文中称为“氯胺”)来自饮用水源的消毒。

[0061] 虽然不想受到理论的限制,但据信,碳基质表面上的碳、硫族元素、氧原子形成某些化学部分,使得硫族元素以可由氯胺氧化的一种或多种形式存在。这导致氯胺的破坏和除去。

[0062] 在一个实施例中,本发明的组合物可用作过滤介质。由于本发明组合物除去氯胺的能力,本发明组合物可用作过滤介质。可使用本领域已知的过滤方法。

[0063] 包含碳氧硫族元素化物表面的碳基质可单独使用,或与惰性稀释剂或官能性活性物质混合使用,诸如吸附剂。例如,由RGC碳制备的氧硫化物可与具有较高吸附挥发性有机化合物能力的碳在床中密切混合或分层。以此方式,可以产生具有不止一种功能性的吸附剂系统。

[0064] 本发明的组合物可以粉末形式、颗粒形式,或成型为所需形式来使用。例如,本发明的组合物可为包含碳氧硫族元素和粘结剂材料的碳基质的压缩共混物,例如聚乙烯,如超高分子量PE或高密度聚乙烯(HDPE)。在另一个实施例中,本发明的组合物可加载到幅材

中,例如吹塑微纤维,该幅材可压实或可不压实,例如美国公布No.2009/0039028(Eaton等人)中所述,该专利全文并入本文。

[0065] 在一个实施例中,包含碳氧硫族元素化物的碳基质可设置在流体导管中,其中该流体导管具有流体入口和流体出口,其中过滤介质(例如,包含碳氧硫族元素化物的碳基质)设置在两者间。随后,含氯胺溶液可以从流体入口进入流体导管以接触过滤介质。滤液(离开流体出口的溶液)应含有小于1、0.5、0.1或甚至小于0.05ppm(份每一百万份)的氯胺。

[0066] 本发明的实施例包括:

[0067] 项目1.一种过滤装置,所述过滤装置包括流畅地连接流体入口至流体出口的流体导管;和在所述流体导管中设置的过滤介质;所述过滤介质包含具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

[0068] 项目2.根据项目1所述的过滤装置,其中x为0.01至0.1。

[0069] 项目3.根据前述任一项目所述的过滤装置,其中E为硫并且硫与碳化学组合。

[0070] 项目4.根据前述任一项目所述的过滤装置,其中所述过滤介质包含具有 CO_xE_y 的表面和粘结剂的碳基质。

[0071] 项目5.根据项目1-3中任一项所述的过滤装置,其中所述过滤介质包含具有 CO_xE_y 的表面和幅材的碳基质。

[0072] 项目6.一种水过滤装置,所述水过滤装置包括流畅地连接液体入口至液体出口的液体导管;和在所述流体导管中设置的过滤介质;所述过滤介质包含具有 CO_xE_y 表面的碳基质,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于1,并且y为0.005至0.3。

[0073] 项目7.根据项目1所述的水过滤装置,其中x为0.01至0.1。

[0074] 项目8.根据项6-7中任一项所述的水过滤装置,其中E为硫并且硫与碳化学组合。

[0075] 项目9.根据项目6-8中任一项所述的水过滤装置,其中所述过滤介质包含具有 CO_xE_y 的表面和粘结剂的碳基质。

[0076] 项目10.根据项目6-8中任一项所述的水过滤装置,其中所述过滤介质包含具有 CO_xE_y 的表面和幅材的碳基质。

[0077] 项目11.一种用于从水溶液中除去氯胺的方法,包括:提供包含氯胺的水溶液,以及使所述水溶液与包含具有 CO_xE_y 表面的碳基质的组合物接触,其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x不大于0.1,并且y为0.005至0.3。

[0078] 项目12.根据项11所述的从水溶液中除去氯胺的方法,其中x为0.01至0.1。

[0079] 项目13.根据项目11-12中任一项所述的用于从水溶液中除去氯胺的方法,其中E为硫并且硫与碳化学组合。

[0080] 项目14.根据项目11-13中任一项所述的用于从水溶液中除去氯胺的方法,其中碳基质为微孔的、介孔的、大孔的碳、或它们的组合。

[0081] 项目15.一种制备碳氧硫族元素化物的方法,包括:使碳基质与含硫族元素化合物接触;和在氧的存在下加热到300至1200℃之间的温度,其中氧的形式选自:惰性稀释剂气体、水、蒸汽、或它们的组合。

[0082] 项目16.根据项目15所述的方法,其中氧的形式选自二氧、二氧化硫、水、二氧化碳、或它们的组合。

[0083] 项目17.根据项目15-16中任一项所述的方法,其中含硫族元素化合物选自:元素

硫、SO₂、CS₂、H₂S、环硫乙烷、元素硒、SeO₂和SeS₂、元素碲、TeO₂、(HO)₆Te、以及它们的组合。

[0084] 项目18.一种制备碳氧硫族元素化物的方法,包括:使碳基质与氧化剂接触以形成氧化碳基质;提供含硫族元素化合物;并且使所述氧化碳基质和所述含硫族元素化合物接触并加热到300至1200℃的温度。

[0085] 项目19.根据项目18所述的方法,其中所述氧化剂选自:空气、过硫酸铵、水性硝酸、臭氧、过氧化氢、高锰酸钾和芬顿试剂。

[0086] 项目20.根据项目18-19中任一项所述的方法,其中所述含硫族元素化合物选自:元素硫、SO₂、CS₂、H₂S、C₂H₄S、元素硒、SeO₂和SeS₂、元素碲、TeO₂、(HO)₆Te、以及它们的组合。

[0087] 项目21:一种组合物,所述组合物包含具有CO_xE_y表面的碳基质,其中C、O和E化学相互作用;其中E选自S、Se和Te中的至少一个;并且其中x为0.01至0.1,并且y为0.005至0.3。

[0088] 项目22.根据项目21所述的组合物,其中E为硫并且硫与碳化学组合。

[0089] 项目23.根据项目21-22中任一项所述的组合物,其中所述碳基质为微孔的、介孔的或大孔的碳。

[0090] 项目24.根据项目1-5中任一项所述的过滤装置,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含小于0.90质量%的氮。

[0091] 项目25.根据项目1-5中任一项所述的过滤装置,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含大于2.0质量%的硫。

[0092] 项目26.根据项目6-10中任一项所述的水过滤装置,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含小于0.90质量%的氮。

[0093] 项目27.根据项目6-10中任一项所述的水过滤装置,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含大于2.0质量%的硫。

[0094] 项目28.根据项目11-20中任一项所述的方法,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含小于0.90质量%的氮。

[0095] 项目29.根据项目11-20中任一项所述的方法,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含大于2.0质量%的硫。

[0096] 项目30.根据项目21-23中任一项所述的组合物,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含小于0.90质量%的氮。

[0097] 项目31根据项目21-23中任一项所述的组合物,其中以所述碳基质的总质量计,所述碳基质包含大于2.0质量%的硫。

[0098] 实例

[0099] 以下实例进一步说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为不当地限制本发明。除非特别指出,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0100] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料均可自例如威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,WI)商购获得,或是本领域技术人员已知的。

[0101] 以下实例中使用这些缩写:cc=立方厘米,g=克,hr=小时,in=英寸,kg=千克,min=分钟,mol=摩尔;M=摩尔,cm=厘米,mg/L=毫克每升;mm=毫米,ml=毫升,L=升,N=正常,psi=每平方英寸的压力,MPa=兆帕和wt=重量。

[0102] 方法

[0103] 表观密度测定

[0104] 通过在带刻度的圆筒中轻叩已称量样品直至获得最密堆积,确定碳基质样品(根据本发明的比较例或实例制备)的表观密度。当轻叩不能使得碳基质样品的体积进一步下降时,视为最密堆积。

[0105] 制备碳块

[0106] 40cm³的碳材料(碳氧硫族元素化物样品或碳基质)加入混合机中。在最大未压缩密度下确定碳材料的体积。40cc的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)粉末(可以商品名“GUR UHMW-PE2126”得自肯塔基州佛罗伦斯的泰科纳北美公司(Ticona North America, Florence, KY))在其最大未压缩密度下测量并且置于混合机中。将碳材料和UHMWPE混合3分钟。随后,混合物定量地转移到具有中空圆柱形芯体的圆柱形模具,其尺寸为1.35英寸(34.3mm)外径、0.375英寸(9.5mm)内径和3.6英寸(91.4mm)长度。该模具使用如美国专利No.8,206,627(Stouffer等人)中所描述的脉冲填充来填充至最大未压缩密度。覆盖该模具并随后在180℃下对流烘箱中加热50分钟。在加热之后,用活塞立即将该模具压缩到3.1英寸(78.7mm)的固定块长。将模具冷却至室温并且将所得碳块从模具中取出。使用热熔融胶将端帽施加至碳块以形成封端的碳样品。

[0107] 氯胺测试

[0108] 由样品中的总氯含量确定水样品的氯胺含量。通过DPD总氯法(Hach法8167,哈希公司(Hach Company)声称等同于USEPA方法330.5)测量总氯(OC1-和氯胺)浓度。通过DPD游离氯胺分析(Hach法8021, Hach Company声称等同于EPA方法330.5)定期测量游离氯(OC1-)浓度。游离氯维持在可忽略的浓度(<0.2ppm),因此,认为该总氯分析是对水中的氯胺浓度的良好近似计算。所有试剂和仪器为标准Hach法中所述的那些,并且可以得自科罗拉多州拉弗兰的哈希公司(Hach Company, Loveland, CO.)。

[0109] 氯胺制备

[0110] 通过向去离子水添加适当量的商用漂白剂(5.25%的NaOCl),制备3ppm的氯胺。在搅拌同时,将1.5当量的氯化铵水溶液加入漂白剂溶液并且搅拌1小时。通过加入NaOH或HCl将pH调整至7.6,并且使用pH计(以商品名“ORION3-STAR”得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公司(Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA))测试。

[0111] 氯胺除去测试

[0112] 制备水性氯胺测试溶液,含有27℃下pH7.6的3ppm的NH₂Cl(如上述制备)。在测试之前,如上述氯胺测试中所描述的测量氯胺测试水溶液的初始总氯含量。在连续搅拌下,将1.5mL的等分试样的碳基质样品(即,根据本发明的比较例或实例制备的样品)加入氯胺测试水溶液。根据上述确定的碳基质的表观密度(其为约0.3g/mL),确定碳基质样品的等分试样的质量。混合之后,紧接着开启定时器。30秒之后,取出25mL的等分试样的混合物,并且在取出的5秒之内,使混合物通过1-微米注射过滤器以除去悬浮固体。在上述取得25mL的等分试样的30秒之内,测量过滤的等分试样的氯胺含量。在3分钟的过程中定期取得来自混合物的等分试样并且使用上述氯胺测试进行分析。氯胺除去的效率记录为由以下公式确定的氯胺减少%:

$$[0113] \quad \left(1 - \frac{[NH_2Cl]_{\text{过滤等分试样}}}{[NH_2Cl]_{\text{初始}}}\right) \times 100$$

[0114] 氯胺除去测试2(流动系统方法)

[0115] 用根据减少氯胺的NSF/ANSI标准42(饮用水处理-美观效果)的方法评估流动系统中的氯胺容量。制备3mg/L的氯胺测试水溶液,其具有 9.0 ± 0.25 的pH;200–500mg/L的总溶解固体;小于170mg/L的硬度,如CaCO₃;小于1比浊法浊度单位的浊度;以及 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 的温度。通过加入次氯酸钠溶液并随后加入氯化铵溶液,将氯胺浓度控制在2.7–3.3mg/L。通过按需加入氢氧化钠,控制pH。

[0116] 封端的碳样品(如上所述制备)随后置于标准过滤容器中,该标准过滤容器允许从过滤介质的外部到内部的径流。该容器配备有入口和出口。以0.13加仑/分钟的流速,使水性氯胺测试溶液通过该过滤系统。在该测试中,保持水流速恒定以提供加速测试;即,不存在NSF标准中指定的工作循环或停工期。

[0117] 上述氯胺测试水溶液经5分钟流过滤系统以润湿碳块样品。此后,定期取得流出物的样品(从碳块样品外流)并且以加仑记录通过量。使用上述氯胺测试,分析流出物样品的氯胺。随后,氯胺流出浓度作为氯胺测试水溶液通过量的函数作图。按照NSF42,最大流出物氯胺浓度为0.5mg/L。碳块样品的容量作为在流出物中氯胺浓度升至0.5mg/L以上之前达到的通过量记录。

[0118] 碳基质样品

[0119] 碳基质A为活性炭粉末(标称-325目,以商品名“AQUAGUARD POWDER”得自南卡罗来纳州北查尔斯顿的美德维实伟特种化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals, North Charleston, SC)),以原样使用而无进一步处理。

[0120] 碳基质B(RGC粉末)为活性炭粉末,灰含量为2.9重量%(标称-325目,以商品名“RGC POWDER”得自南卡罗来纳州北查尔斯顿的美德维实伟特种化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals, North Charleston, SC)),以原样使用而无进一步处理。

[0121] 碳基质C如下制备:将碳基质B(500g)加入配有回流冷凝器和机械搅拌器的5L釜中的2L的7.5M HNO₃。在褐色NO_x的演变停止后,混合物回流并搅拌过夜。然后,混合物冷却至室温并且固体收集在烧结玻璃过滤器上。用十份1L-份的去离子水洗涤固体,随后在130℃烘箱中干燥16小时。收率为532g。

[0122] 碳基质D如下制备:以机械搅拌将碳基质B(150g)逐份加入30g(NH₄)₂S₂O₈的1L2N H₂SO₄溶液中。20小时之后,固体收集在玻璃过滤器上。用四份1L-份的去离子水洗涤固体,随后在130℃下干燥16小时。收率为158g。

[0123] 碳基质E如下制备:碳基质B(400g)分成三批。各批加载入陶瓷舟皿并在空气中500℃下加热。此三批进行组合并且充分混合。收率为368g。

[0124] 碳基质F为炭黑粉末(以商品名“BLACK PEARL”得自马萨诸塞州波士顿的卡博特公司(Cabot Corporation, Boston, MA)),以原样使用而无进一步处理。

[0125] 碳基质G为活性炭粉末(以商品名“KURARAY GG”得自加利福尼亚州伍德兰的可乐丽化学公司(Kuraray Chemical Company, Woodland Hill, CA)),以原样使用而无进一步处理。

[0126] 碳基质H如下制备:将碳基质G(498g)加入110g(NH₄)₂S₂O₈的1L2N H₂SO₄的搅拌溶

液。机械搅拌16小时之后,固体通过过滤分离,用三个2L份的去离子水洗涤,然后在130℃烘箱中干燥。氧化的颗粒碳的产率为438g。

[0127] 碳基质I如下制备:碳基质B(170g)和1L的去离子水置于配备有机械搅拌器的3L反应釜中。在搅拌下经1小时将17g的溴滴加入1.4L的去离子水溶液。搅拌继续1小时。然后,将混合物过滤并且用三份1L份的去离子水洗涤固体。在130℃下干燥2小时之后,溴化碳经称量为214g并且分析,并且发现含有3.0%的Br。

[0128] 碳基质K如下制备:通过将34g的液体溴逐滴加入16g的氢氧化钠于300mL去离子水的冰冷却的搅拌溶液中,制备次溴酸钠(NaOBr)的溶液。

[0129] 170g的碳基质B、1L去离子水和600g的碎冰的混合物置于冰浴包围的3L反应釜中。在搅拌下经30分钟加入上述氢溴化钠溶液。搅拌继续1小时。然后,固体产物通过过滤分离,用三份1L份的蒸馏水洗涤并且在130℃下干燥2小时。产率为204g并且分析并发现含有1.4%的Br。

[0130] 碳基质L如下制备:碳基质B(400g)加载到陶瓷舟皿中并且在流动氮气中400℃下加热(即,煅烧)并随后在氮气气氛中冷却。

[0131] 通过热程序化氧化可以确定碳、氧和碳的灰含量。这基本上为TGA仪器中的燃烧。重量损失是由于碳(如CO₂)的损失,所以样品中的氧百分比有差值。表明碳基质B、C、D和E分别含有0.2、6.0、1.9和0.4±0.2%的氧。

[0132] 碳基质M(RGC325)为木基活性炭(标称80×325目,以商品名“RGC325”得自南卡罗来纳州北查尔斯顿的美德维实伟特种化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals, North Charleston, SC)),以原样使用而无进一步处理。

[0133] 碳基质N为木基活性炭(标称80×325目,以商品名“AQUAGUARD325”得自南卡罗来纳州北查尔斯顿的美德维实伟特种化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals, North Charleston, SC)),以原样使用而无进一步处理。碳基质N目前为商业销售,以用于除去氯胺。碳基质N通过激光散射确定具有粒度分布,类似于碳基质M。

[0134] 碳基质O为椰子壳活性炭,以商品名“PGW100MP”得自日本大阪的可乐丽化学公司(Kuraray Chemical, Osaka Japan)。其具有标称80×325目粒度。

[0135] 用于制备碳氧硫族元素化物的一般方法:10g的碳基质与1g的微细粉硫(标称10重量%)充分混合,并且转移到由15×1.5英寸(381mm×38.1mm)玻璃管组成的反应器,其通过20mm Solv-密封接头(新泽西州瓦恩兰的安德鲁斯玻璃公司(Andrews Glass Co., Vineland, NJ))连接至10mm的无脂高真空旋阀和真空线路接口。玻璃棉塞插入旋阀的前面以防止夹带固体的损失。逸气30分钟之后,反应器和内容物在竖炉中400℃下加热1小时。冷却到室温之后,反应器通过液氮-冷却阱再次抽空15分钟,并随后开启以分离产物。

[0136] 通过TGA(热解重量分析)来分析实例2、3、5、6和7的材料以确定热稳定性。各自表现出两个重量损失情况,并且最大重量损失在211-22℃和307-351℃(T_{max})的温度范围中。通过绘制重量损失相对于温度的一阶导数定位最大值。

[0137] 实例5的材料的T_{max}发生于211℃和329℃下;而实例7的材料发生于221℃和351℃下。这两个样品中的每一个在170℃和315℃下加热并且通过质谱分析检测释放的挥发物。仅检测到二氧化硫。

[0138] 实例1-24和比较例A-D

[0139] 根据上述用于制备碳氧硫族元素化物的一般方法来制备实例1-24。比较例A-D为按上述获得或制备的碳基质A-D。下表1汇总了用于制备各比较例A-D和实例1-24的样品的材料(例如碳基质和硫族元素化合物,以及它们的相关组合物)和方法条件。注意到与一般条件的偏差。

[0140] 实例25

[0141] 实例25样品如下制备:通过翻转并随后转移到玻璃管式反应器,将碳基质H(61g)和6.3g微细粉硫混合。抽空20分钟之后,反应器置于炉中并且加热到400℃。1.5小时之后,反应器冷却至室温并且在真空下除去挥发物。所得产物称量为62.5g。

[0142] 下表1汇总了用于制备各比较例A-D和实例1-25的样品的材料(例如碳基质和硫族元素化合物,以及它们的相关组合物)的方法和条件。注意到与一般条件的偏差。某些样品所制备样品的氯胺减少也包括在表1中。150秒之后,使用上述方法确定表1中记录的氯胺减少。

[0143] 表1。

[0144]

实例	碳基质	所用硫族元素化合物(% 类型)	温度(℃)	氯胺减少 (%)
比较例 A	A	不适用	不适用	82
比较例 B	B	不适用	不适用	41
比较例 C	C	不适用	不适用	18
比较例 D	D	不适用	不适用	18
1	B	10%, S	300	39
2	B	1%, S	300	53
3	B	10%, S	400	55
4	C	10%, S	400	50

[0145]

5	D	10%, S	400	50
6	e	10%, S	400	78
7	B	10%, S	400*	63
8	B	8%, SeO ₂	400	28
9	B	1.5%, SeO ₂	400	33
10	B	10%, Se	400	28
11	C	10%, Se	400	51
12	C	13%, Te #	400	42
13	C	10%, SeS ₂	400	28
14	B	26kPa, SO ₂	400	52
15	B	10%, S 和 3%, H ₂ O	400	22
16	B	16%, SOCl ₂	400	52
17	C	11%, (HO) ₆ Te	400	42
18	C	12%, TeO ₂	400	29
19	B	15%, SOCl ₂	400	43
20	C	20%, S	400	57
21	B	12%, CS ₂	400	39
22	C	12%, CS ₂	400	63
23	F	10%, S	400*	23
24	F	10%, S	400†	10
25	h	10%, S	400	未测试

[0146] *空气中进行

[0147] †真空中进行

[0148] #最无定形产物的X-射线粉末衍射分析仅公开由于Te和TeO₂所致弱线,说明大部分装填的Te被消耗。通过翻转1.5小时实现的Te和C的混合在此实验中十分重要

[0149] NA,不适用

[0150] 上述比较例B(Comp. B)和实例2-7的样品通过X-射线光电子光谱学(XPS)分析,并且对C(1s)、O(1s)和S(2p_{3/2})峰积分以确定表面组合物。下表2汇总了这些样品的XPS数据。注意,表2中的值表示样品的三个单独区域中测定的平均值。不受理论的束缚,据信,这些数据为所得材料中的氧提供直接实验证据和定量。

[0151] 表2。

[0152]

实例	原子浓度 %, C	原子浓度%, O	原子浓度 %, S	原子浓度%, N
比较例 B	96.8	2.9	0	不适用
2	93.2	2.9	3.2	不适用
3	92.6	3.4	3.4	不适用
4	86.6	8.8	3.0	1.6
5	91.8	4.2	3.1	不适用
6	91.2	5.1	3.1	不适用
7	93.8	2.4	3.0	不适用

[0153] NA=低于>0.1%的检测限

[0154] 通过燃烧分析确定上述某些实例的样品的体积硫族元素含量。因为某些挥发性硫族元素副产物可形成,并且因为碳氧硫族元素化物可吸附少但可变量的大气水分,元素组合物不能由质量平衡测定。结果示出于表3中。

[0155] 表3。

[0156]

实例	类型和存在的硫族元素 %
1	S, 9.1
2	S, 0.9
3	S, 8±1

[0157]

4	S, 7.2
5	S, 7.4
6	S, 9.7
7	S, 5.6
8	Se, 3.5
10	Se, 3.9
11	Se, 7.6
12	Te, 7.3
13	S, 2.8; Se, 5.4
14	S, 1.9
15	S, 8.9±0.6
16	S, 2.5; Cl, 3.5
17	Te, 5.8
19	S, 1.6; Cl, 4.5
20	S, 19.0
21	S, 1.3
22	S, 5.2±0.9
25	S, 5.2±0.9

[0158] 不受理论的束缚,据信,所得碳氧硫族元素化物样品不包括残留而阻塞小孔的非挥发性副产物。例如,如下表4中所示,原样碳基质B的BET表面积为 $1637\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。当使用制备碳基质D的上述方法来预氧化碳基质B时,其BET表面积为 $1632\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。当所得碳基质D在真空 400°C 下与10重量%的粉末硫加热时(类似于实例5的方法),所得碳氧硫化物样品仍具有非常高的BET表面积($1425\text{m}^2\text{g}^{-1}$)。注意,在测量BET表面积之前,样品在 150°C 下进行排气,并且 N_2 为探针分子。

[0159] 表4。

[0160]

样品	BET表面积, m^2g^{-1}
----	-----------------------------------

[0161]

	1
碳基质B	1637
碳基质D	1632
实例5	1425

[0162] 实例26

[0163] 实例26样品如下制备:12g的碳基质I与1.2g的粉末硫混合。混合物在室温下排气2小时,并随后在真空400℃下加热1小时。冷却至室温之后,真空下除去挥发物。产物称量为9.2g并且分析并发现含有:S,10.3±0.7%;Br,1.0±0.09%。

[0164] 实例27

[0165] 实例27样品如下制备:12g的碳基质K与1.2g的粉末硫混合,排气并且真空400℃下加热1小时。冷却之后,真空下除去挥发物。产物称量为10.2g并且分析并发现含有S,9.7±1.0%;Br,0.7±0.05%。

[0166] 使用上述氯胺除去测试,随时间变化,测试实例6、7、26和27和比较例B的样品的氯胺减少%。结果示于图1中。注意,实例6和7的氯胺减少%高于比较例B。相似地,通过使用不同氧化剂制备的实例26和27也具有与比较例B相比更高的氯胺减少%。虽然实例6、7、26和27均使用图2中所示的相同碳基质(RGC),但碳基质的不同处理得到具有不同氯胺除去动力学的材料。不受理论的束缚,据信,根据在热反应期间存在的氧浓度和在此方法期间产生的官能团的量和类型(如CO₂H、C=O或C-OH),可回顾性地使这一观察结果合理化。

[0167] 实例28

[0168] 通过首先在坩埚中将碳基质B(40.0g)热到180℃,并随后在搅拌下加入元素硫(10.0g,得自阿法埃莎公司(Alfa Aesar),-325目,99.5%),制备实例28样品。硫熔化并且掺入到碳基质B中。

[0169] 来自上文的碳基质-硫混合物的四个小样品(各~2g)转移到具有松配合盖的较小坩埚以构成实例28A、28B、28C和28D。各实例28A-D坩埚随后单独地在氮气吹扫的马弗炉中分别在180、350、550和750℃下加热10分钟。热处理之后,各坩埚随后转移到氮气吹扫的容器中以便冷却到接近室温。

[0170] 如上所述,随时间变化,测试上述制备的实例28A-D样品和比较例A和B样品的氯胺减少%。结果示于图2中。550℃下制备的实例28C的氯胺减少%的速率类似于比较例A的速率,其为市售用于氯胺减少的极高活性介质的特种碳。不受理论的束缚,据信,在硫的存在下加热碳基质的步骤期间温度增加时,硫蒸气中非环状S_x(x=2-8)种类分布朝向较小的更反应性低聚物变化。

[0171] 通过X-射线光电子光谱学(XPS)和C(1s)、O(1s)和S(2p_{3/2})峰的积分来确定表面组合物,分析实例28C样品。实例28C样品的表面组合物为90.4原子(at)%的C、2.8at%的O和6.8at%的S。注意,这些值表示在样品的三个单独区域的测定的平均值。

[0172] 实例29

[0173] 以与实例28C相同的方式制备实例29样品,不同的是使用碳基质D,而非碳基质B。

[0174] 实例30

[0175] 以与实例28C相同的方式制备实例30样品,不同的是使用碳基质E,而非碳基质B。

[0176] 如上所述,随时间变化,测试上述制备的实例28C、29、30样品和比较例B样品的氯胺减少%。结果示于图3中。

[0177] 实例31

[0178] 以与实例28C相同的方式制备实例31样品,不同的是使用碳基质L,而非碳基质B。

[0179] 如上所述,随时间变化,测试上述制备的实例28C、31样品和比较例B样品的氯胺减

少%。结果示于图4中。

[0180] 实例32

[0181] 按照上述用于制备碳氧硫族元素化物的一般方法,使用碳基质B(10.0g)和灰色硒(1.0g,得自阿法埃莎公司(Alfa Aesar),-200目)制备实例32A-32G,不同的是实例32A样品加热到400℃,实例32B加热到500℃,实例32C加热到600℃,实例32D加热到700℃,实例32E加热到800℃,实例32F加热到900℃并且实例32G加热到1000℃。实例32A-32G样品的XRD图案不包括Se或SeO₂的峰,表明所有Se在反应中消耗。通过使用ICP光学发射分光光度计(Perkin Elmer Optima3300VP型,得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金埃尔默公司(Perkin Elmer, Inc. Waltham, MA)),确定实例32A-32G的样品的体积硫族元素含量。实例32A-32G样品分别含有4.2、5.8、5.5、7.1、7.3、6.0、3.6重量%的Se。如上所述,随时间变化,测试上述制备的实例32A-32G样品和比较例B样品的氯胺减少%。测试300秒之后,比较例B样品除去51.5%的氯胺。测试300秒之后,实例32A-32G样品分别除去62.5、59.4、54.5、53.1、53、40.6和25%的氯胺。

[0182] 实例33

[0183] 按照上述用于制备碳氧硫族元素化物的一般方法,使用碳基质B(10.0g)和CS₂(1.2g)制备实例33A-33E,不同的是在加热之前空气未从反应器中除去。样品实例33A加热到400℃,实例33B加热到500℃,实例33C加热到600℃,实例33D加热到700℃,实例33E加热到800℃,加热到900℃。通过使用燃烧分析确定实例33A-33E的样品的体积硫族元素含量。实例33A-33E样品分别含有2.4、3.0、3.5、3.9、4.0重量%的S。如上所述,随时间变化,测试上述制备的实例33A-33E样品和比较例B样品的氯胺减少%。测试300秒之后,比较例B样品除去53.3%的氯胺。测试300秒之后,实例33A-33E样品分别除去63.3、66.7、63.3、63.3和60%的氯胺。

[0184] 实例34

[0185] 按照上述用于制备碳氧硫族元素化物的一般方法,使用碳基质B(8.0g)和粉末SeO₂(1.0g)制备实例34A-34E,不同的是在排气之后将反应器回填1大气压的氮,并且实例34A样品加热到500℃,实例34B加热到600℃,实例34C加热到700℃,实例34D加热到800℃,实例34E加热到900℃,加热到900℃。实例34A-34E样品的XRD图案不包括Se或SeO₂的峰,表明所有SeO₂在反应中消耗。通过使用ICP光学发射分光光度计(Perkin Elmer Optima3300VP型,得自马萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金埃尔默公司(Perkin Elmer, Inc. Waltham, MA)),确定实例34A-34E的样品的体积硫族元素含量。实例34A-34E样品分别含有8.0、5.1、5.6、5.8、5.3重量%的Se。如上所述,随时间变化,测试上述制备的实例34A-34E样品和比较例B样品的氯胺减少%。

[0186] 实例35

[0187] 首先在坩埚中将碳基质M(>40cc)加热到180℃,随后在搅拌下加入元素硫(0.2g的硫每克碳,得自阿法埃莎公司(Alfa Aesar),-325目,99.5%),制备实例35样品。硫熔化并且掺入到碳基质M中。

[0188] 上述的碳基质-硫混合物的样品(~40至100cc)转移到具有松配合盖的坩埚。坩埚随后置于氮气吹扫的马弗炉,进行平衡到550℃并且保持在该温度下10分钟。从炉中取出坩埚并且转移到氮气吹扫的容器中以便冷却到接近室温。

[0189] 实例36

[0190] 以与实例35相同的方式制备和测试实例36,不同的是使用碳基质O,而非碳基质M。

[0191] 按照上述制备碳块方法,实例35和36的碳氧硫族元素化物样品以及碳基质M和N分别制成碳块。按照上述氯胺移除测试2(流动-系统方法),测试各碳块的氯胺除去。制备包含碳基质N的三个碳块并分析氯胺除去,并且制备包含实例35碳氧硫族元素的3个碳块并分析氯胺除去。结果示于图5中,其中碳基质M制备的碳块为CS-M,碳基质N为CS-N,实例35为Ex35,并且实例36为Ex36。图5示出流出物中存在的氯胺的量(以ppm计)与通过量(即多少加仑的含氯胺水通过碳块)的关系。

[0192] 下表5中所示为根据0.5mg/L最大流出浓度测试的碳块的近似平均氯胺容量。

[0193] 表5

[0194]

用于制备碳块的碳材料	氯胺容量
CS-M	<1加仑
CS-N	30-40加仑
实例35	>400加仑
实例36	>400加仑

[0195] 氢、氮和硫的分析

[0196] 通过使用LECO TruSpec Micro CHNS元素分析器(密歇根州圣约瑟的实验室设备公司(Laboratory Equipment Co.St.Joseph,MI))燃烧,分析实例35和36的碳、氢、氮和硫重量百分比。简而言之,将样品放置于该仪器中并且吹扫大气气体。然后,在氧的存在下,将样品加热到1000℃以上以燃烧该样品。然后,使该样品通过第二炉以进一步氧化、还原和除去颗粒。然后,使燃烧气体通过各种检测器以确定碳、氢、氮和硫的含量。

[0197] 将磺胺甲基嘧啶标准物(>99%,来自LECO)稀释以制作范围从1mg至2.6mg磺胺甲基嘧啶的校准曲线。用环境空气对仪器进行基线化直至CHNS检测器稳定。然后,测量3-4个空坩埚并且设为仪器空白对照。接着,分析磺胺甲基嘧啶标准物,形成校准曲线。元素的磺胺甲基嘧啶标准物的绝对标准偏差(用于纯均相材料的可接受精度)为:<氢+/-0.3重量%,<氮+/-0.3重量%和<硫+/-0.3重量%,并且各元素的检测极限为0.10重量%。随后分析实例35和36的碳、氢、氮和硫含量。实例35具有14.42重量%的硫,并且氢和氮低于检测极限。实例36具有8.44重量%的硫,0.12重量%的氮并且氢低于检测极限。

[0198] 关于本发明的可预见的修改和改变对本领域技术人员来说将是显而易见的,并不背离本发明的范围与精神。本发明不应该受限于本专利申请中为了达到说明的目的而陈述的实施例。

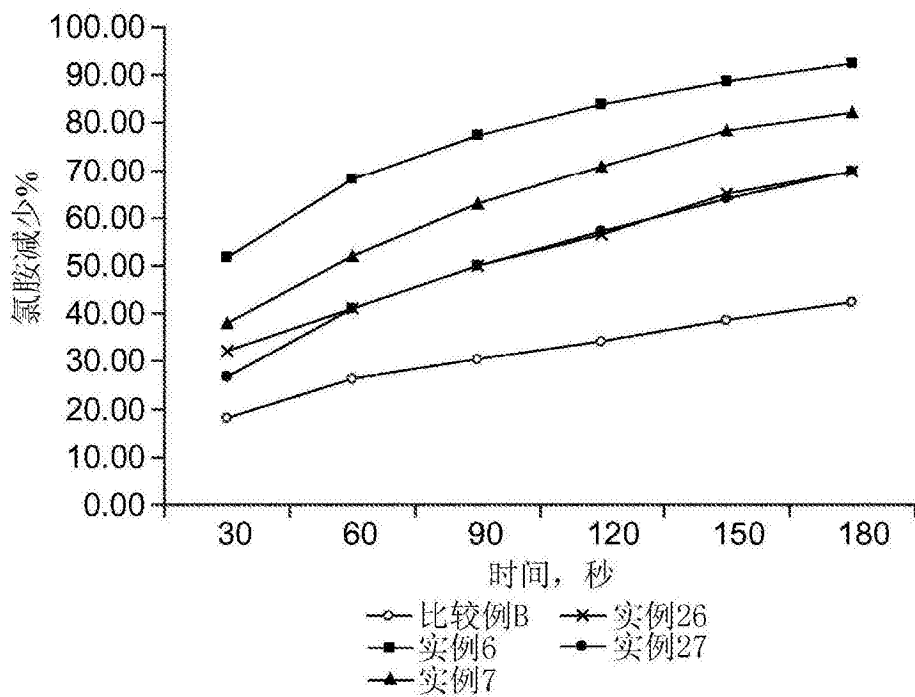


图1

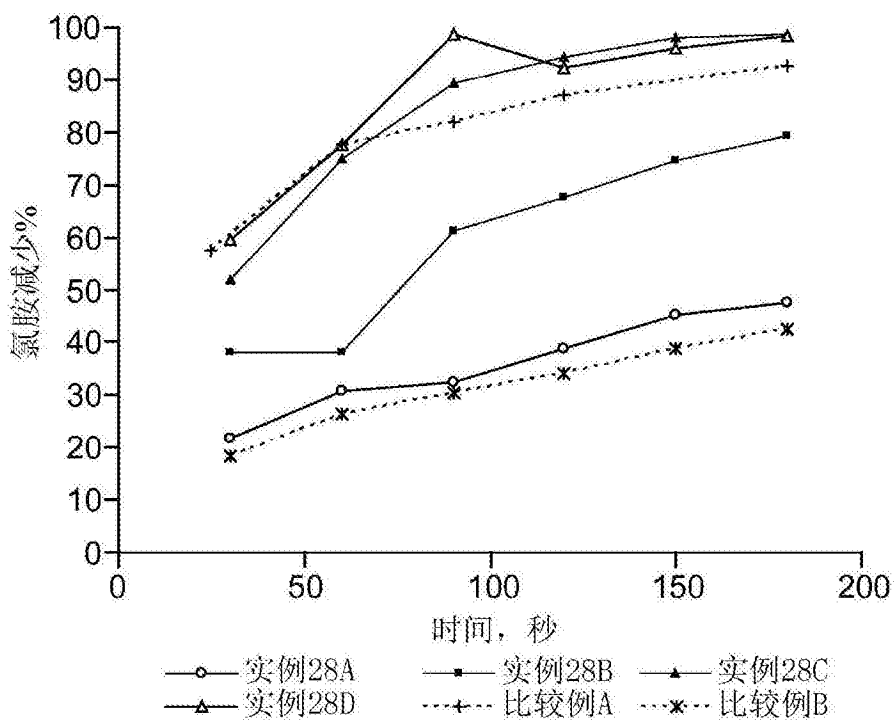


图2

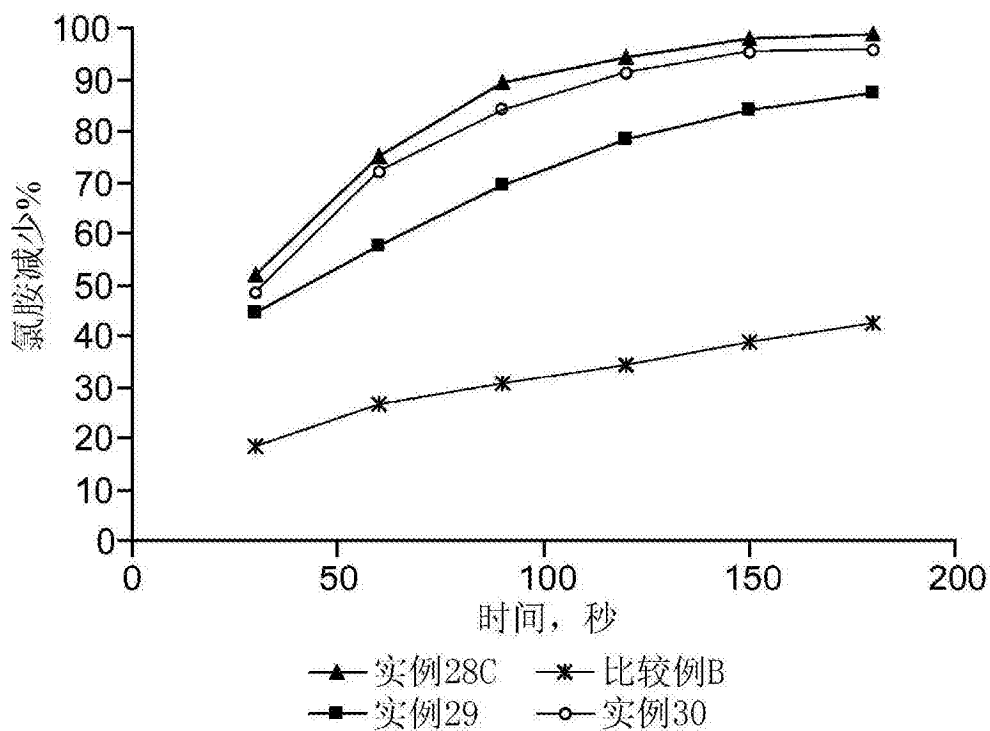


图3

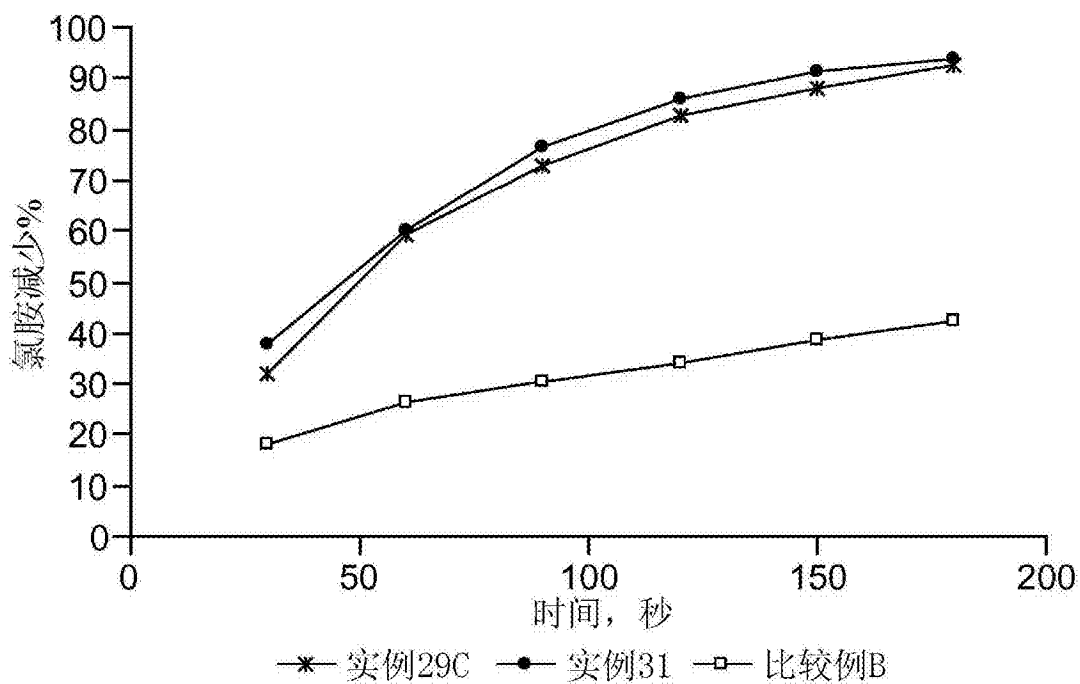


图4

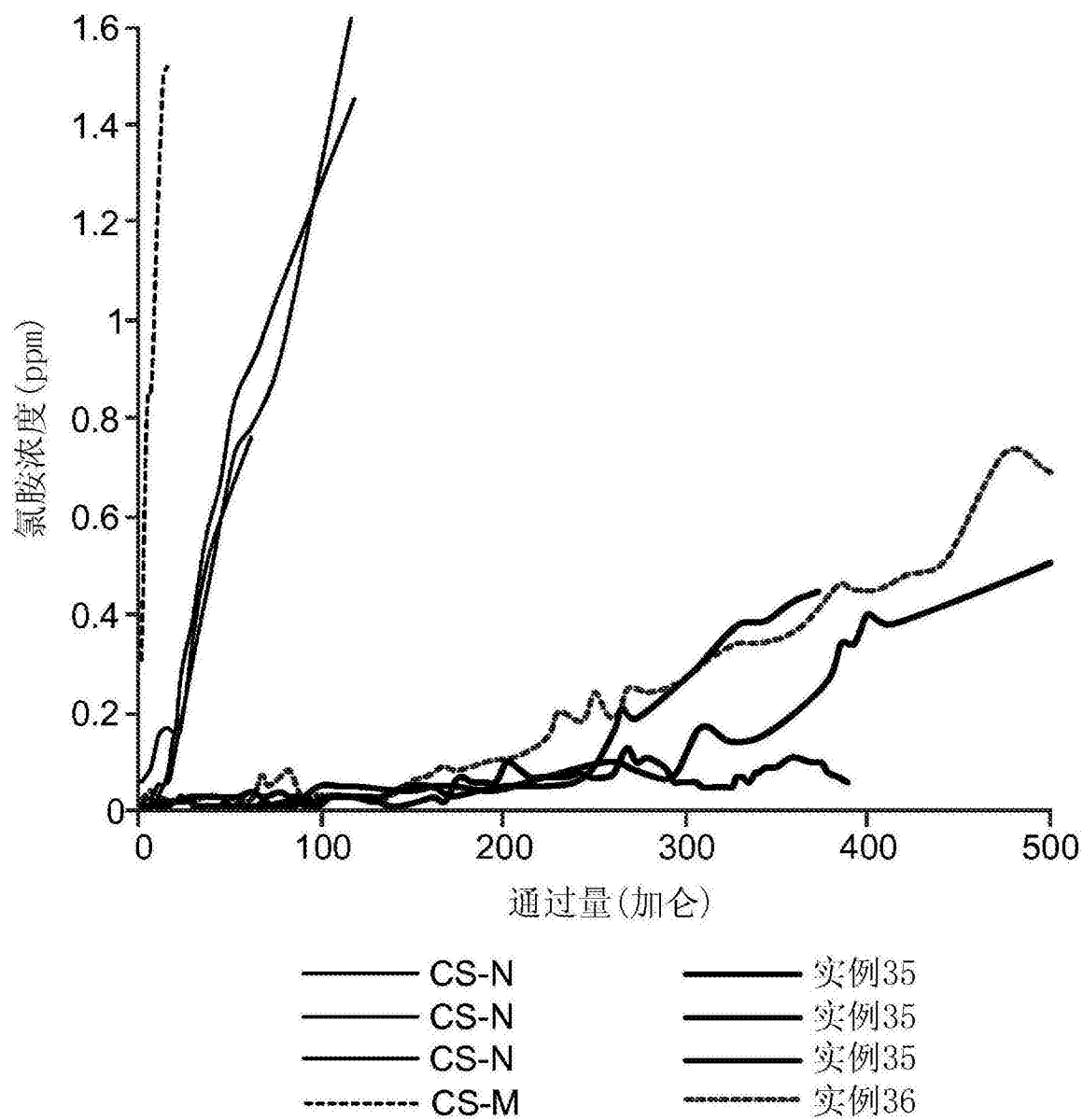


图5