



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104661743 B

(45)授权公告日 2017.03.22

(21)申请号 201380046394.8

(22)申请日 2013.03.14

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104661743 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(30)优先权数据

61/699,324 2012.09.11 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.05

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/031366 2013.03.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/042682 EN 2014.03.20

(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 马克·R·斯托弗

史蒂文·D·麦克拉蒂

安格拉·M·莫雷诺

艾伦·R·西德尔

托马斯·E·伍德

梅雷迪思·M·多伊勒

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.

B01J 20/02(2006.01)

B01J 20/04(2006.01)

B01J 20/20(2006.01)

B01J 20/32(2006.01)

C02F 1/28(2006.01)

C02F 101/12(2006.01)

(56)对比文件

US 6270822 B1,2001.08.07,

US 2004/0124152 A1,2004.07.01,

审查员 王晓平

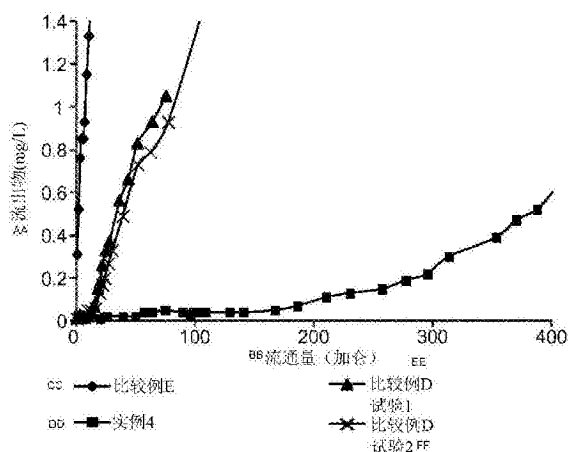
权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54)发明名称

包含氮和硫的过滤介质

(57)摘要

本文描述了一种用于处理含氯胺液体的过滤介质和方法。所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。



1. 一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括:

用于处理含氯胺液体的容器,其中所述容器包含活性的除氯胺材料,并且其中所述活性的除氯胺材料为碳基载体与包含含硫成分的化合物的热反应产物,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和大于1.2质量%的硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

2. 一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括:用于液体的流体导管,其将流体入口流体地连接至流体出口;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;其中所述过滤介质包含活性的除氯胺材料,其中所述活性的除氯胺材料为碳基载体与包含含硫成分的化合物的热反应产物,并且其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和大于1.2质量%的硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

3. 一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括:用于液体的流体导管,其将流体入口流体地连接至流体出口;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;其中所述过滤介质包含载体,其中所述载体为活性的除氯胺材料,并且所述活性的除氯胺材料为碳基载体,所述碳基载体包含(i)所述碳基载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+x}[A]^{-x}_y$ 的盐的热反应产物,其中[C]为阳离子,[A]为阴离子,并且x和y独立地为至少1;并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子;其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和大于1.2质量%的硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的液体过滤装置,其中基于XPS表面分析,至少0.2质量%的所述活性的除氯胺材料包含处于高于0的氧化态的硫。

5. 根据权利要求1所述的液体过滤装置,其中在4.8秒EBCT下,所述活性的除氯胺材料具有大于200加仑的容量。

6. 一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,所述方法包括:提供包含氯胺的水性溶液以及使所述水性溶液与活性的除氯胺材料接触,其中所述活性的除氯胺材料为碳基载体与包含含硫成分的化合物的热反应产物,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和大于1.2质量%的硫,并且其中所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料包含(i)含碳固体的表面与(ii)含氮化学物质和含硫化学物质的热反应产物。

8. 一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,所述方法包括:提供包含氯胺的水性溶液以及使所述水性溶液与活性氯胺材料接触,其中所述活性氯胺材料为碳基载体并且包含(i)所述碳基载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+x}[A]^{-x}_y$ 的盐的反应产物,其中[C]为阳离子,[A]为阴离子,并且x和y独立地为至少1,并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和大于1.2质量%的硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

9. 根据权利要求2所述的液体过滤装置,其中在4.8秒EBCT下,所述活性的除氯胺材料具有大于200加仑的容量。

包含氮和硫的过滤介质

技术领域

[0001] 一种包含活性的除氯胺材料的过滤介质,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫。此类过滤介质可用于从水性溶液除去氯胺。

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除氯胺能力的水过滤器的需求增加。

[0003] 已使用碳粒(诸如活性炭颗粒)从水性流中除去氯胺。通过减小碳的平均粒径以及通过增加碳床接触时间可实现氯胺除去的改善。虽然已知参数诸如接触时间和平均粒径影响氯胺除去效率,但是需要更显著的改善而不显著增加整个过滤介质的压降。

[0004] 美国专利5,338,458(Carrubba等人)公开一种用于通过使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进的方法。

[0005] 美国专利6,699,393(Baker等人)示出从流体流对氯胺的改善的除去,与具有催化活性的碳质炭相比较,当流体流接触活性炭时,其已在含氮分子的存在下热解。

[0006] WO专利公布2011/125504(Hitomi等人)公开了包含1.40-4.30质量%的氧、0.90-2.30质量%的氮、0.05-1.20质量%的硫、和0.40-0.65质量%的氢的活性炭,该活性炭被认为能有效地分解氯胺。Hitomi等人公开了如果这些元素的量过高,则活性炭的催化活性将被减弱。

发明内容

[0007] 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。在一些情况下,希望鉴定能够在要求高流通量及水性流与过滤床之间短接触时间的应用中有效使用的过滤介质。

[0008] 在一个方面,提供了一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括:用于处理含氯胺液体的容器,其中所述容器包含活性的除氯胺材料,并且其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,其中所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0009] 在另一方面,提供了一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括用于液体的流体导管,其将流体入口流体地连接至流体出口;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;其中所述过滤介质包含活性的除氯胺材料,并且其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0010] 在一个方面,公开了一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括用于处理含水液体的容器,其中所述容器包含过滤介质并且其中所述过滤介质包含载体,其中所述载体为碳基载体并且包含(i)碳基载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+x}[A]^{-y}$ 的盐的热反应产物,其中 $[C]$ 为阳离子, $[A]$ 为阴离子,并且 x 和 y 独立地为至少1;并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0011] 在另一方面,描述了一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括用于液体的流体导管,其将流体入口流体地连接至流体出口;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;其中所述过滤介质包含载体,其中所述载体为碳基载体并且包含(i)碳基载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+y}[A]^{-x}$ 的盐的热反应产物,其中[C]为阳离子,[A]为阴离子,并且x和y独立地为至少1;并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0012] 在另一方面,描述了一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,所述方法包括:提供包含氯胺的水性溶液以及使所述水性溶液与活性的除氯胺材料接触,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0013] 在另一方面,描述了一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,所述方法包括:提供包含氯胺的水性溶液以及使所述水性溶液与载体接触,其中所述载体为碳基载体并且包含(i)所述载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+y}[A]^{-x}$ 的盐的反应产物,其中[C]为阳离子,[A]为阴离子,并且x和y独立地为至少1,并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0014] 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

[0015] 图1为比较例A-B和实例1-2的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0016] 图2为比较例B-C和实例2的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0017] 图3为比较例D和E以及实例4的流出物相对于流通量的图表。

[0018] 图4为在各种流速下的比较例D和F以及实例4的流出物相对于流通量的图表,图4a采用0.13加仑/分钟,图4b采用0.26加仑/分钟,并且图4c采用0.38加仑/分钟。

[0019] 图5为实例5-6的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0020] 图6为比较例G和实例7-8的氯胺减少百分比相对于时间的图表。

[0021] 图7为比较例H和实例4的流出物相对于流通量的图表。

具体实施方式

[0022] 如本文所用,术语:

[0023] “一个”、“一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;并且

[0024] “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)。

[0025] 另外,本文中由端点表述的范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1至10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0026] 另外,本文中“至少一个”的表述包括一和更大的所有数目(如,至少2、至少4、至少6、至少8、至少10、至少25、至少50、至少100等)。

[0027] 本发明涉及一种包含活性的除氯胺材料的过滤介质,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,其中所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。所述活性的除氯胺材料可用于从水性溶液除去氯胺。

[0028] 在本公开中,已发现含有可测量的量的碳、氮和硫的过滤介质能有效从水性溶液除去氯胺。在一个实施例中,此类过滤介质具有高容量。

[0029] 在一个实施例中,活性的除氯胺材料包含 CN_pS_r ,其中p和r独立地大于0。在一个实施例中,p可以大于0.004、0.008、0.013、0.020、0.025、0.035、0.045、0.065、或甚至0.10,并且r可以大于0.004、0.006、0.008、0.015、0.025、0.035,或甚至0.42。

[0030] 在一个实施例中,基于活性的除氯胺材料的总质量计,硫可以大于1.2、1.3、1.5、1.8、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0,或甚至12.0质量%硫的量存在。

[0031] 在一个实施例中,基于活性的除氯胺材料的总质量计,氮可以大于0.5、1.0、1.5、2.0、2.4、2.5、2.7、3.0、4.0、5.0、7.0,或甚至10.0质量%氮的量存在。

[0032] 在另一个实施例中,基于活性的除氯胺材料的总质量计,活性的除氯胺材料包含超过4.0、4.5、5.0、7.0、9.0、10.0、12.0、15.0,或甚至22.0质量%的氮和硫的总和。

[0033] 在一个实施例中,当活性的除氯胺材料包含硫时,活性的除氯胺材料中的至少15%、20%、25%、30%、或甚至50%的硫处于高于0的氧化态。例如,处于+1、+2、+4,或甚至+6氧化态。因为本公开的活性的除氯胺材料包含大于1.2质量%的硫,因此在一个实施例中,基于XPS表面分析,至少0.2质量%、0.5质量%,或甚至1质量%的介质包含处于高于0的氧化态的硫。

[0034] 在一个实施例中,活性的除氯胺材料基本上不含氢,基于活性的除氯胺材料的总质量计,包含小于0.40、0.30、0.20、0.10、0.05,或甚至0.01质量%的氢。

[0035] 在一个实施例中,活性的除氯胺材料基本上不含金属,换句话讲,基于活性的除氯胺材料的总质量计,包含小于1、0.5、0.1,或甚至0.05质量%的金属。

[0036] 在一个实施例中,金属(诸如钙、镁、铁,等等)可以低水平存在于活性的除氯胺材料中,这是由于低水平的金属是植物来源材料诸如由坚果壳制成的碳或者煤所固有的。

[0037] 在一个实施例中,本公开的活性的除氯胺材料为含碳固体(例如,碳基载体)的表面与含氮化学物质和含硫化学物质的热反应产物。

[0038] 在一个实施例中,包含含氮化学物质和/或含硫化学物质的化合物具有不超过800、600、500、400,或甚至200克/摩尔的分子量。化合物的分子量需要适合于所用的碳基载体的性质。

[0039] 在一个实施例中,含氮化学物质和含硫化学物质是相同的化合物。

[0040] 在一个实施例中,含氮化学物质和含硫化学物质是盐。

[0041] 在一个实施例中,盐由式 $[C]^{+x}[A]^{-y}$ 表示,其中[C]为阳离子;[A]为阴离子;并且x和y独立地为至少1。这些盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0042] 在一个实施例中,阳离子为含氮碱的共轭酸并且包含至少一个氮原子。示例性阳离子包括:铵根及其烷基化或芳基化衍生物(例如, $(NH_4)^+$ 、 $(NH_3CH_3)^+$,等等)、胍𬱍、咪唑𬱍、吗啉𬱍、苯胺𬱍、硫代吗啉𬱍、吡啶𬱍以及它们的组合。

[0043] 在另一个实施例中,阳离子包含至少一个硫原子。示例性阳离子包括:三甲基硫𬱍、三甲基硫氧𬱍以及它们的组合。

[0044] 在另一个实施例中,阳离子包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。示例性阳离子包括吩噻嗪𬱍。

[0045] 在一个实施例中,阴离子包含至少一个硫原子。示例性阴离子包括:硫酸根、硫酸氢根、亚硫酸根、硫酸氢根、多硫根、氨基磺酸根、连多硫酸根[即 $S_x(SO_3)_2^{2-}$]以及它们的组合。

[0046] 在另一个实施例中,阴离子包含至少一个氮原子。示例性阴离子包括:氰酸根、胍、咪唑、吡啶、三唑以及它们的组合。

[0047] 在另一个实施例中,阴离子包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。示例性阴离子包括:硫代硫酸根、硫氰酸根以及它们的组合。

[0048] 在一个实施例中,盐可为含金属盐,例如硫氰酸钾或硫氰酸钠。

[0049] 在另一个实施例中,活性的除氯胺材料为含硫和含氮材料与碳基载体的热反应产物。示例性含硫和含氮材料包括:硫代吗啉、吩噻嗪、2-巯基吡啶、硫脲以及它们的组合。

[0050] 在另一个实施例中,含氮的碳与元素硫反应。

[0051] 在另一个实施例中,活性的除氯胺材料可使用热液工艺制备以产生硫和氮掺杂的碳,如Wohlgemuth等人在Green Chemistry, 2012, 14, 741 and 1515(《绿色化学》, 2012年, 第14卷, 第741页和第1515页)中所述。

[0052] 将含氮化学物质和含硫化学物质在存在含碳固体(或碳基载体)的情况下进行热处理以形成活性的除氯胺材料。活性的除氯胺材料为(i)碳基载体的表面与(ii)含氮化学物质和含硫化学物质的热反应产物(例如,本文所公开的盐的热分解的产物)。

[0053] 将含氮化学物质和含硫化学物质与碳基载体混合,并在热存在下反应以形成载体。碳基载体可为颗粒状材料、粉末材料、纤维、管、幅材或泡沫。

[0054] 在一个实施例中,对于碳基载体优选的是多孔的。例如,多孔的性质将允许提供用于除氯胺的更多的表面积。优选地,碳基载体具有高表面积(例如,至少100、500、600或甚至700 m²/g;和基于BET(Brunauer Emmet Teller法)氮吸附最多1000、1200、1400、1500,或甚至1800 m²/g)。可使用高度多孔的碳基底诸如活性炭基底得到高表面积。

[0055] 碳基载体的形态不受到特别限制并且可包括非颗粒、颗粒或聚集体。另外的示例性形态包括:碳块、碳单块、泡沫、膜、纤维、纳米颗粒诸如纳米管和纳米球。非颗粒碳基载体是不由可分辨的不同颗粒构成的载体。颗粒碳基载体是具有可分辨的颗粒的载体,其中颗粒可为球形或不规则形状(包括例如非球形、立方晶型、小平面化颗粒和/或其他几何形状)并且具有至少0.1、1、5、10、20或甚至40微米(μm)至最多75 μm、100 μm、500 μm、1毫米(mm)、2mm、4mm、6.5mm或甚至7mm的平均直径。通过较小颗粒彼此或与较大载体颗粒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)。

[0056] 通常,碳基载体的形态将基于应用来选择。例如,当本公开的载体用于需要低压降的应用中(诸如在气体或液体通过其中的床中)时,具有大粒度的颗粒是所需的。在另一个示例中,当在碳块单块中使用时,约20至200 μm的粒度可为优选的。

[0057] 碳基载体的孔的尺寸可基于应用来选择。碳基载体可以是微孔碳、大孔碳、中孔碳、或它们的混合物。

[0058] 在一个实施例中,碳基载体由活性炭构成,换言之讲,经处理以使其高度多孔(即每单元体积具有大量的孔)而赋予高表面积的碳。

[0059] 可商购获得的碳基载体包括:可以商品名“RGC”购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。

还可使用可以商品名“KURARAY PGW”购自日本冈山的可乐丽化学公司(Kuraray Chemical Co., LTD, Okayama, Japan)的活性椰子碳。

[0060] 碳基载体与含氮化学物质和含硫化学物质的热处理必须在足以使氮和硫化学物质(如果需要的话)热分解以及使其能够与碳基载体反应的温度下进行。示例性温度包括至少300、350、400、450或甚至500℃;并且最多650、700、800、900或甚至1000℃。

[0061] 热处理可在空气环境中进行。然而,为了防止燃烧,可将氧气的来源诸如空气或水排除(例如通过抽真空)或替换为惰性气体诸如氩气或氮气,其中氧气浓度小于2000ppm(百万分之一)、200ppm或甚至小于50ppm。

[0062] 在一个实施例中,含氮化学物质和含硫化学物质可通过干式混合而与碳基载体结合,随后暴露于热处理(加热)。通过实验测定添加到碳载体的化学物质的量以产出终产物中存在的足够氮和硫,从而产生活性的除氯胺材料。

[0063] 在另一个实施例中,可将含氮化学物质和含硫化学物质溶解于溶剂(例如,水或甲醇或者溶剂的混合物)中,并且使用所述溶液润湿碳基载体,从而使碳基载体用盐浸渍。随后,将浸渍的碳基加热以产生本公开的载体。将含氮化学物质和含硫化学物质在溶剂中溶解到其溶解度极限,以使存在的氮和硫的量最大化,但也可使用较少的量,只要终产物中存在足以产生活性的除氯胺材料的氮和硫。

[0064] 据信,使用水溶性盐诸如包含至少一个氮原子和至少一个硫原子的那些具有优点。可使用水溶性盐来浸渍碳基载体。此类浸渍可以使用简单技术诸如将盐水性溶液喷涂在碳基载体上来完成。碳基载体表面上的盐的分解据认为会产生反应性硫和反应性氮物质。据认为,水溶性盐的浸渍将允许碳基载体上更均匀分散的反应性表面,从而得到更均匀且性能更佳的氯胺除去介质。

[0065] 可进行燃烧分析以测定本公开的活性的除氯胺材料包含多少碳、氢、氮和硫。

[0066] 由于本公开的组合物除去氯胺的能力,本公开的活性的除氯胺材料可用作过滤介质。可使用本领域已知的过滤方法。

[0067] 在一个实施例中,将活性的除氯胺材料设置在基体中。基体可为管表面上或使水性溶液能够从中穿过的另一种结构中的幅材、含聚合物的复合块。在一个实施例中,过滤介质可为活性的除氯胺材料与粘合剂材料诸如聚乙烯例如超高分子量聚乙烯或高密度聚乙烯(HDPE)的压缩共混物。在另一个实施例中,可将活性的除氯胺材料加载到幅材中,诸如吹塑微纤维,该幅材可压实或可不压实,诸如美国公布2009/0039028(Eaton等人)中所述,其全文并入本文。

[0068] 该加载,表示按过滤介质的总重量计的活性的除氯胺材料的重量,可根据所使用的基体而变化。在一个实施例中,活性的除氯胺材料的量包含至少10、25、40、50、60、75或甚至80质量%;最多90、92、95、97或99质量%或甚至100质量%的过滤介质。例如,当使用碳块时,过滤介质可包含约50-85质量%的活性的除氯胺材料,而对于碳加载的幅材,过滤介质可包含约80-95质量%的活性的除氯胺材料。

[0069] 在一个实施例中,将活性的除氯胺材料设置在流体导管(或壳体)中,其中所述流体导管流体地连接到流体入口和流体出口。此类体系可包括堆积床。

[0070] 在一个实施例中,氯胺除去材料可用于从流体流,尤其是液体流体流,更具体地水性流体流中除去氯胺。氯胺由氨和氯(次氯酸盐)之间的水性反应形成。因此,将氨(NH₃)加

入使氯转化为氯胺的氯化系统。具体地,低浓度的一氯胺(下文中称为“氯胺”)来自饮用水源的消毒。在一个实施例中,在如本文所公开使水性溶液与包含碳、硫和氮的载体接触之后,所得水性溶液包含减少量的氯胺。

[0071] 在一个实施例中,使用本公开的载体制备的过滤介质具有用于除去氯胺的高容量(例如,基于每体积活性的除氯胺材料所除去的氯胺的量计,至少0.1g/cc、0.2g/cc)。该容量,进而水的流通量,是用于设计具有可接受地长的使用寿命的过滤器的关键。

[0072] 碳块样品的容量被报告为在流出物中的氯胺的浓度升高超过0.5mg/L之前所获得的流通量。在一个实施例中,在4.8秒EBCT下运行时,活性的除氯胺材料具有大于200、250、300或甚至350加仑的容量。在一个实施例中,在3.3秒EBCT下运行时,活性的除氯胺材料具有大于175、200、250或甚至300加仑的容量。

[0073] 在设计过滤介质中,还有利的是具有能够与所关注污染物快速反应的介质。已发现,使用本文所公开的载体制成的过滤介质提供快速反应速率,因此得到用于除去氯胺的良好性能且空床接触时间低至3至5秒。空床接触时间被定义为以加仑计的过滤器体积除以以加仑/秒计的水流速。快速且有效地除去氯胺的能力是减小过滤器所需尺寸的关键。在许多应用中,空间是受限的,因此使过滤器体积“小型化”是得到顾客认可的关键。空间受限的应用包括冷藏机过滤器、水龙头过滤器端部、厨房的工作台面的过滤器、用于便携式和家用透析系统的过滤器、重力流装置(储罐)和进入点家用过滤器。因此,本文所公开的介质可扩展对于顾客而言从水除去氯胺是可行且所需的应用的范围。目前,用于上述应用的氯胺过滤器在容量方面太大或太低而对于广泛的使用者而言不实用。

[0074] 如本文所公开的活性氯胺材料可用于除去下列应用的水性流中的氯胺:适合家庭或商业使用的使用点或进入点过滤器,以及用于透析水的过滤器。

[0075] 本公开的实施例包括但不限于下列:

[0076] 实施例1.一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括:用于处理含氯胺液体的容器,其中所述容器包含活性的除氯胺材料,并且其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0077] 实施例2.一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括:用于处理含氯胺液体的容器,其中所述容器包含活性的除氯胺材料,并且其中所述活性的除氯胺材料为碳基载体与包含含硫成分的化合物的反应产物,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0078] 实施例3.一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括用于液体的流体导管,其将流体入口流体地连接至流体出口;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;其中所述过滤介质包含活性的除氯胺材料,并且其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0079] 实施例4.一种液体过滤装置,所述液体过滤装置包括用于液体的流体导管,其将流体入口流体地连接至流体出口;以及设置在所述流体导管中的过滤介质;其中所述过滤介质包含载体,其中所述载体为活性的除氯胺材料,并且所述活性的除氯胺材料为碳基载体,所述碳基载体包含(i)所述碳基载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+x}[A]^{-y}$ 的盐的热反应产物,其中[C]为阳离子,[A]为阴离子,并且x和y独立地为至少1;并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0080] 实施例5.根据实施例4所述的液体过滤装置,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0081] 实施例6.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中基于XPS表面分析,至少0.2质量%的所述活性的除氯胺材料包含处于高于0的氧化态的硫。

[0082] 实施例7.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中所述活性的除氯胺材料包含碳基载体。

[0083] 实施例8.根据实施例7所述的液体过滤装置,其中所述碳基载体是活性炭。

[0084] 实施例9.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中所述活性的除氯胺材料基本上不含金属。

[0085] 实施例10.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中所述活性的除氯胺材料包含(i)所述碳基载体的表面与(ii)含氮化学物质和含硫化学物质的热反应产物。

[0086] 实施例11.根据实施例10所述的液体过滤装置,其中所述含氮化学物质和所述含硫化学物质是相同的化合物。

[0087] 实施例12.根据实施例11所述的液体过滤装置,其中所述含氮化学物质和所述含硫化学物质为具有式 $[C]^{+x}[A]^{-y}$ 的盐,其中 $[C]$ 为阳离子, $[A]$ 为阴离子,并且 x 和 y 独立地为至少1;并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0088] 实施例13.根据实施例12所述的液体过滤装置,其中所述阳离子选自:铵根及其烷基化或芳基化的衍生物、胍𬝰、咪唑𬝰、吗啉𬝰、苯胺𬝰、硫代吗啉𬝰、吩噻嗪𬝰、吡啶𬝰以及它们的组合。

[0089] 实施例14.根据实施例12-13中任一项所述的液体过滤装置,其中所述阴离子选自:硫酸根、硫酸氢根、亚硫酸根、亚硫酸氢根、硫代硫酸根、多硫根、氨基磺酸根、连多硫酸根、硫氰酸根以及它们的组合。

[0090] 实施例15.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中所述活性的除氯胺材料包含 CN_pS_r ,其中 p 和 r 独立地大于0。

[0091] 实施例16.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中所述活性的除氯胺材料包含超过2.0质量%的硫。

[0092] 实施例17.根据前述实施例中任一项所述的液体过滤装置,其中在4.8秒EBCT下,所述活性的除氯胺材料具有大于200加仑的容量。

[0093] 实施例18.一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,所述方法包括:提供包含氯胺的水性溶液以及使所述水性溶液与活性的除氯胺材料接触,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0094] 实施例19.一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,所述方法包括:提供包含氯胺的水性溶液以及使所述水性溶液与活性的除氯胺材料接触,其中所述活性氯胺材料为碳基载体并且包含(i)所述载体的表面与(ii)具有式 $[C]^{+x}[A]^{-y}$ 的盐的反应产物,其中 $[C]$ 为阳离子, $[A]$ 为阴离子,并且 x 和 y 独立地为至少1,并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0095] 实施例20.根据实施例19所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料包含碳、氮和硫,并且所述活性的除氯胺材料中的硫和氮的总和为至少4.0质量%。

[0096] 实施例21.根据实施例19-20中任一项所述的方法,其中在氯胺的除去过程中,基

于所述活性的除氯胺材料的总质量计,所述活性的除氯胺材料中至少0.2质量%的硫处于高于0的氧化态。

[0097] 实施例22.根据实施例19-21中任一项所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料包含碳基载体。

[0098] 实施例23.根据实施例22所述的方法,其中所述碳基载体是活性炭。

[0099] 实施例24.根据实施例19-23中任一项所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料基本上不含金属。

[0100] 实施例25.根据实施例19-24中任一项所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料包含(i)含碳固体的表面与(ii)含氮化学物质和含硫化学物质的热反应产物。

[0101] 实施例26.根据实施例25所述的方法,其中所述含氮化学物质和所述含硫化学物质是相同的化合物。

[0102] 实施例27.根据实施例26所述的方法,其中所述含氮化学物质和所述含硫化学物质为具有式 $[C]^{+x}[A]^{-y}$ 的盐,其中 $[C]$ 为阳离子, $[A]$ 为阴离子,并且 x 和 y 独立地为至少1;并且进一步地,其中所述盐包含至少一个硫原子和至少一个氮原子。

[0103] 实施例28.根据实施例27所述的方法,其中所述阳离子选自:铵根及其烷基化或芳基化的衍生物、胍鎓、咪唑鎓、吗啉鎓、苯胺鎓、硫代吗啉鎓、吩噻嗪鎓、吡啶鎓以及它们的组合。

[0104] 实施例29.根据实施例27-28中任一项所述的方法,其中所述阴离子选自:硫酸根、硫酸氢根、亚硫酸根、亚硫酸氢根、硫代硫酸根、多硫根、氨基磺酸根、连多硫酸根、硫氰酸根以及它们的组合。

[0105] 实施例30.根据实施例19-29中任一项所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料包含 CN_pS_r ,其中 p 和 r 独立地大于0。

[0106] 实施例31.根据实施例19-30中任一项所述的方法,其中所述活性的除氯胺材料包含超过2.0质量%的硫。

[0107] 实施例32.根据实施例19-31中任一项所述的方法,其中在4.8秒EBCT下,所述活性的除氯胺材料具有大于200加仑的容量。

[0108] 实施例33.所述氯胺活性材料用于从水性溶液除去氯胺。

[0109] 实例

[0110] 以下实例进一步说明了本公开的优点和实施例,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。除非另外指明,否则在这些实例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0111] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料均可从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,或为本领域的技术人员已知的。

[0112] 以下实例中使用这些缩写:g=克,hr=小时,in=英寸,kg=千克,min=分钟,mol=摩尔;M=摩尔,cc=cm³,cm=厘米,mm=毫米,ml=毫升,L=升,N=标准,psi=每平方英寸压力,MPa=兆帕,并且wt=重量。

[0113] 测试方法

[0114] 表观密度测定

[0115] 通过在带刻度的量筒中轻叩经称量的样品直至获得最密堆积,确定样品(根据本公开的比较例或实例制备)的表观密度。当轻叩不能使得碳基底样品的体积进一步下降时,视为最密堆积。

[0116] 氯胺测试

[0117] 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(OCl^- 和氯胺)浓度。通过DPD游离氯胺分析(Hach法8021,哈希公司声称等同于EPA方法330.5)定期测量游离氯(OCl^-)浓度。游离氯保持在忽略不计的浓度($<0.2\text{ppm}$)下,因此,认为该总氯分析是对水中氯胺浓度的良好近似。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夫兰的哈希公司(Hach Company, Loveland, CO.)。

[0118] 氯胺制备

[0119] 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添加到漂白剂溶液并且搅拌1小时。通过添加 NaOH 或 HCl 将pH调节至7.6,并且使用pH计(以商品名“ORION 3-STAR”购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。

[0120] 氯胺除去测试

[0121] 氯胺测试水性溶液包括3ppm NH_2Cl (如上所述制备),在pH 7.6、 27°C 下制备氯胺测试水性溶液。测试之前,立即如在上文氯胺测试中所述测量氯胺测试水性溶液的初始总氯含量。在连续搅拌下,将 1.5cm^3 等分试样的碳基底样品(即,根据本公开的比较例或实例制备的样品)添加到氯胺测试水性溶液中。样品基于体积进行比较,因为该应用适用于固定体积过滤器和表观密度广泛变化的碳基底。混合后立即开启定时器。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。如上所述在取得25mL的等分试样的30秒之内,测量过滤后的等分试样的氯胺含量。在3分钟的过程中周期性地(每30秒)取得来自混合物的等分试样并且使用如上所述的氯胺测试来分析。氯胺除去的效率记录为由以下公式确定的氯胺减少%:

$$[0122] \quad \left(1 - \frac{[\text{NH}_2\text{Cl}]_{\text{过滤后的等分试样}}}{[\text{NH}_2\text{Cl}]_{\text{初始}}}\right) \times 100$$

[0123] 氯胺除去测试2根据基于针对氯胺减少的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的氯胺测试水性溶液,其具有7.6的pH; 200-500mg/L的总溶解固体;以 CaCO_3 计小于170mg/L的硬度;小于1比浊法浊度单位的浊度;以及 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 的温度。通过添加次氯酸钠溶液并随后添加氯化铵溶液,将氯胺浓度控制在2.7-3.3mg/L。通过按需添加氢氧化钠,控制pH。

[0124] 封端的碳样品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。以给定的流速,使氯胺测试水性溶液通过该过滤系统。在该测试中,水流速在测试期间保持恒定以进行加速测试;即,不存在NSF标准中指定的工作循环或停工期。

[0125] 上述氯胺测试水性溶液经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)并且以加仑记录流通量。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性溶液流通量的函数作图。按照NSF 42,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以上之前达到的流通量记录。

[0126] 氢、氮和硫的分析

[0127] 通过使用LECO TruSpec Micro CHNS元素分析器(美国密歇根州圣约瑟夫的实验设备公司(Laboratory Equipment Co.St.Joseph,MI))燃烧,测量样品中的碳、氢、氮和硫重量百分比。简而言之,将样品放置于该器械中并且用大气气体吹扫。随后,在氧的存在下,将样品加热到1000℃以上以燃烧该样品。随后,使该样品通过第二加热炉以进一步氧化、还原和除去颗粒。随后,使燃烧气体通过各种检测器以测定碳、氢、氮和硫的含量。

[0128] 将磺胺甲基嘧啶标准物(>99%,来自LECO)稀释以制作1mg至2.6mg范围内的磺胺甲基嘧啶的校准曲线。用环境空气对器械进行基线化直至CHNS检测器稳定。然后,测量3-4个空坩埚并且设为器械空白对照。接着,分析磺胺甲基嘧啶标准物以形成校准曲线。元素的磺胺甲基嘧啶标准物的绝对标准偏差(用于纯均一材料的可接受精度)为:<氢+/-0.3重量%,<氮+/-0.3重量%和<硫+/-0.3重量%,并且元素各自的检测极限为0.10重量%。

[0129] XPS表面分析

[0130] 使用在低于 10^{-9} 托的基础压力下的Kratos Axis Ultra™ XPS系统(美国马里兰州哥伦比亚的岛津公司(Shimadzu Corp.,Columbia,MD))通过X射线光电子能谱来分析样品的化学状态和元素组成。单色AlK α (1486.6eV)X射线源在140瓦特(14KV,10mA)下运行。半球电子能量分析器以160eV的恒定通能运行以获得全谱,并以20eV的恒定通能运行以获得高分辨谱。结合能(BE)标度相对于C 1s峰的BE进行校准。以相对于样品表面的90°飞离角获得光谱。用PHI MultiPak V8.2B,2006和Casa XPS版本2.3.16Dev41软件进行数据处理。在对适当Scofield电离截面进行校正后,由所测量的全谱中的光电子峰面积来计算表面组成。所报告的总原子浓度是根据在多个随机选择的样品区域处收集的全谱得出的平均值。通过C 1s,O 1s,N 1s和S 2p核层光谱的去卷积/曲线拟合分析来测定催化官能团的表面含量。该曲线拟合分析基于叠加的高斯/洛伦兹GL(Gaussian/Lorentzian GL)函数以及Shirley类型背景扣除。

[0131] 基底

[0132] 基底A为活性炭粉末,其灰分含量为2.9重量%(以商品名“RGC POWDER”(325目)购自美国南卡罗莱纳州北查尔斯顿的美德维实伟克专用化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals,North Charleston,SC)),以原样使用而无进一步处理。

[0133] 基底B为粉末状活性炭,以商品名“MEADWESTVACO AQUAGUARD POWDER”获得(购自美国南卡罗莱纳州北查尔斯顿的美德维实伟克专用化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals,North Charleston,SC)),以原样使用而无进一步处理。

[0134] 基底C为活性炭,以商品名“RGC 325”(80×325目)购自美国南卡罗莱纳州北查尔斯顿的美德维实伟克专用化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals,North Charleston,SC),以原样使用而无进一步处理。

[0135] 基底D为活性炭,以商品名“MEADWESTVACO AQUAGUARD325”(80×325目)购自美国南卡罗莱纳州北查尔斯顿的美德维实伟克专用化学品公司(MeadWestvaco Specialty Chemicals,North Charleston,SC),以原样使用而无进一步处理。

[0136] 基底E为活性炭,以商品名“PKC-50MP”购自日本大阪的可乐丽化学品株式会社

(Kuraray Chemical, Osaka Japan)。使用标准筛将碳筛过 80×325 目以确保粒度类似于其他比较样品中使用的粒度,并使碳块能够在无过度压降的情况下制成。按照上文列出的“氢、氮和硫的分析”方法测试基底E。基底E具有0.5重量%得硫、0.7重量%的氮和0.4重量%的氢。

[0137] 实例1

[0138] 将在 82°C 下制备的硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, BDG ACS等级7783-20-2, 99.9%纯)在水中的饱和溶液添加到基底A以达到初湿含浸的程度。将少量(约2g)浸渍的碳转移到具有松散配合的封盖的坩埚。然后将坩埚在 900°C 下的氮气吹扫的马弗炉中加热10分钟。随后将坩埚转移到氮气吹扫的容器中以便冷却到接近室温。

[0139] 实例2

[0140] 以与实例1相同的方式制备实例2,不同的是使用在 82°C 下在水中制备的硫代硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA), A10190, 99%纯)的饱和溶液代替硫酸铵。按照上文列出的“氢、氮和硫的分析”方法测试实例2。实例2具有10.37重量%的硫和1.05%的氮。氢含量低于检测极限(<0.10 重量%)。

[0141] 比较例A

[0142] 以与实例1相同的方式制备比较例A,不同的是使用在 82°C 下在水中制备的脲(购自EMD化学品公司(EMD Chemicals), UX 0065-1, EMD ACS等级)的饱和溶液代替硫酸铵。

[0143] 比较例B

[0144] 比较例B是以原样使用而无进一步处理的基底B。

[0145] 比较例C

[0146] 通过如下方式制备比较例C:首先将基底A在烘箱中加热到 180°C 。在搅拌下将元素硫粉末以0.20克S/克碳的量添加至受热的碳。然后将碳硫混合物在用氮气吹扫的马弗炉中加热到 550°C 。加热时间为10分钟。在氮气吹扫下将样品冷却至室温。

[0147] 使用上述氯胺除去测试,测试实例1和2以及比较例A和B的随时间变化的氯胺减少%。结果示于图1中。

[0148] 使用氯胺除去测试方法的修改版本来测定实例2以及比较例B和C的氯胺减少性能。该修改的测试方法与上述氯胺除去测试相同,不同的是初始氯胺浓度增加至6ppm(而非3ppm)并且反应时间延长至10分钟。这些条件允许样品之间的活性和容量测量的更大反差。这些样品的随时间变化的氯胺减少%示于图2中。

[0149] 实例3

[0150] 将在 82°C 下在水中制备的硫代硫酸铵 $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 购自美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, MA), A10190, 99%纯)的饱和溶液添加到基底C以达到初湿含浸的程度。将40g浸渍的碳(用硫代硫酸铵浸渍的基底C)转移到具有松散配合的封盖的坩埚。然后将坩埚在 800°C 下的氮气吹扫的马弗炉中加热30分钟。接着将坩埚转移到氮气吹扫的容器中以便冷却到接近室温。

[0151] 实例4

[0152] 将 40cm^3 的实例3添加到共混机中。在最大未压缩密度下测定实例3的体积。 40cc 的超高分子量聚乙烯(UHMWPE)粉末(可以商品名“GUR UHMW-PE 2126”购自肯塔基州佛罗伦萨的泰科纳北美公司(Ticona North America, Florence, KY))在其最大未压缩密度下测量并

且置于共混机中。将实例3和UHMWPE共混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℃下的对流烘箱中加热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)的固定块长度。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。

[0153] 比较例D

[0154] 以与实例4相同的方式制备比较例D,不同的是使用40cc的碳基底D代替实例3。

[0155] 比较例E

[0156] 以与实例4相同的方式制备比较例E,不同的是使用40cc的基底C代替实例3。

[0157] 比较例F

[0158] 以与实例4相同的方式制备比较例F,不同的是使用40cc的碳硫化物(下述)代替实例3。

[0159] 硫化碳:将基底C在烘箱中加热到180℃。在搅拌下将元素硫粉末以0.20克S/克碳的量添加至受热的碳。然后将碳硫混合物在用氮气吹扫的马弗炉中加热到550℃。加热时间为10分钟。在氮气吹扫下将样品冷却至室温。

[0160] 评估样品从大量水中除去氯胺的能力。按照上述氯胺除去测试2以0.13加仑/分钟的流速评估实例4和比较例D-E,该流速得出9.6s的固定空床接触时间(EBCT,碳块体积/水体积流速)。流入物氯胺浓度保持在3ppm。测量随加仑而变化的流出物氯胺浓度,进行处理并以图形方式汇总于图3中。注意:进行比较例D的两种不同试验(运行)以示出样品间的再现性。

[0161] 按照上述氯胺除去测试2以三种不同流速(进而3种不同EBCT)评估实例4以及比较例D和F以检查接触时间如何影响性能。流入物氯胺浓度保持在3ppm。下表1中示出了所使用的三种不同流速。图4a采用9.5秒EBCT,图4b采用4.8秒EBCT,并且图4c采用3.3秒EBCT。

[0162] 表1

[0163]

水流速,加仑/分钟	空床接触时间(EBCT,秒)
0.13	9.5
0.26	4.8
0.38	3.3

[0164] 实例5

[0165] 将3.6克的硫氰酸钾(KSCN,购自美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO),批号 050M0073V)与1克的基底A碳物理地混合。将混合物在氮气中加热到525℃持续30分钟。将样品在氮气中冷却。

[0166] 实例6

[0167] 将0.2克的KSCN与1克的基底A碳物理地混合。将混合物在氮气中加热到525℃持续30分钟。将样品在氮气中冷却。

[0168] 使用上述氯胺除去测试,测试实例5和6的氯胺减少性能。数据以图形方式示于图5中。

[0169] 比较例G

[0170] 比较例G是以原样使用而无进一步处理的基底A。

[0171] 实例7

[0172] 通过如下方式制备氨基磺酸胍:将77.6g固体氨基磺酸以小部分添加至20g碳酸胍在100mL水中的搅拌溶液。将反应混合物过滤并在旋转蒸发仪上除去水。使用机械真空泵在90℃下除去最后的微量水,从而得到55g(85%)的白色晶体产物。 $\text{CH}_8\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$ 的分析计算值(实测值):C,7.7(7.8);H,5.2(5.0);N 35.9(35.9);S,20.5(21.6)%。

[0173] 将来自以上的3.2g氨基磺酸胍在25mL水中的溶液与10.0g粉末状基底A碳混合。将混合物在130℃烘箱中干燥以除去水,然后置于配有真空活塞的石英管状反应器中。通过抽吸30分钟将固体除气。将反应器用氮气再充气到1个大气压(101.2KPa),然后在700℃下加热1小时。冷却之后,经由用液氮冷却的捕集器在真空管路上除去挥发物。产物在空气中静置过夜之后重8.8g。分析值:N,1.8%;S,1.2%。

[0174] 实例8

[0175] 将10.0g粉末状基底A碳用25mL水中的4.3g硫酸胍(购自美国田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司(Eastman Chemicals,Kingsport,TN))浸渍。然后以与实例7相同的方式处理浸渍的基底A碳。产物重9.1g。分析值:N,3.4%;2.0%S。

[0176] 使用上述氯胺除去测试,测试实例7和8以及比较例G的氯胺减少性能。数据以图形方式示于图6中。

[0177] 比较例H

[0178] 以与实例4相同的方式制备比较例H,不同的是使用40cc的碳基底E代替实例3。

[0179] 评估样品从大量水中除去氯胺的能力。按照上述氯胺除去测试2以0.26加仑/分钟的流速评估实例4和比较例H,该流速得出4.8s的固定空床接触时间(EBCT,碳块体积/水体积流速)。流入物氯胺浓度保持在3ppm。测量随加仑而变化的流出物氯胺浓度,进行处理并以图形方式汇总于图7中。

[0180] 也按照上述氯胺除去测试2以9.5秒的EBCT时间评估实例4和比较例H。下表2中示出了基于9.5EBCT和4.8EBCT两者的0.5ppm穿透点的氯胺容量。

[0181] 表2

[0182]

EBCT,秒	实例4	比较例H
9.5	440加仑	140加仑
4.8	350加仑	130加仑

[0183] 比较例I

[0184] 在pH 7.6、27℃下制备包含3ppm的 NH_2Cl 的氯胺测试水性溶液。在氯胺分析之前,立即测量氯胺测试水性溶液的初始总氯含量。在连续搅拌下,将0.0105g的硫粉末(经升华,-100目,99.5%,美国马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar,Ward Hill,MA))添加到氯胺测试水性溶液。混合后立即开启定时器($t=0$)。30秒之后,取出5mL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0.45mm注射过滤器以除去悬浮固体。在取得5mL的等分试样的30秒之内,测量过滤后的等分试样的氯胺含量。在5分钟的过程中周期性地取得来自混合物的等分试样并且分析氯胺含量。作为比较,以针对硫所述的方案

分析0.46g基底A的氯胺除去情况。分析的误差为 ± 0.2 ppm。结果示于表3中。

[0185] 表3

时间(s)	以 ppm 计的残余氯胺	
	基底 A	粉末状硫
0	3.1	3.0
30	2.7	3.1
60	2.2	3.3
120	1.9	3.1
180	1.7	3.1
240	1.5	3.0
300	1.3	3.1

[0188] 本发明的可预见的变型和更改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实质。为了进行示意性的说明,本发明不应限于此专利申请中所列出的实施例。如果在本说明书和通过引用而并入本文的任何文件中的公开内容之间存在冲突或矛盾之处,则以本说明书为准。

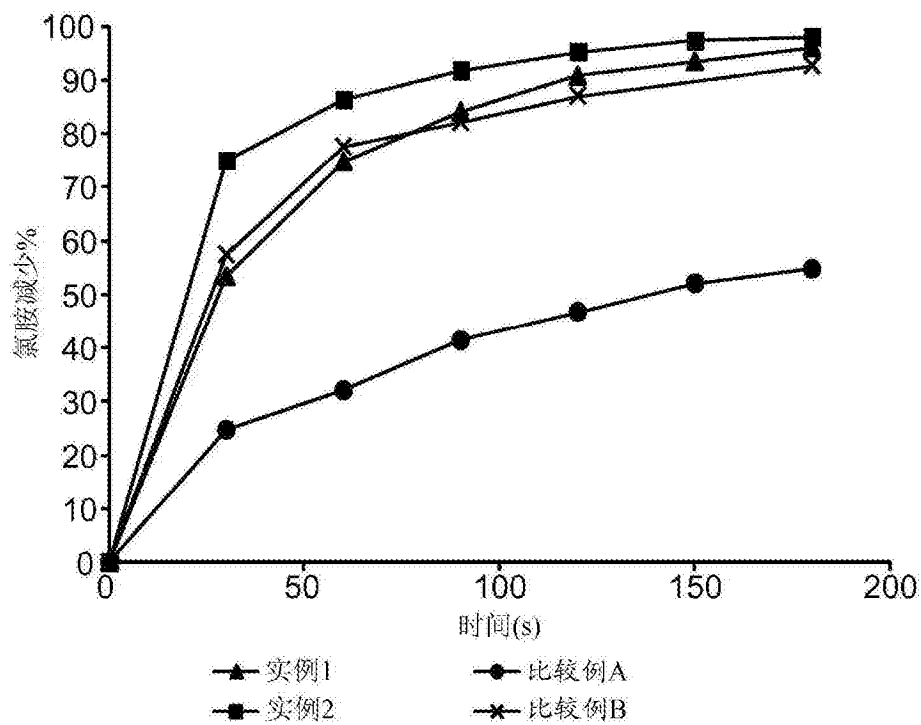


图1

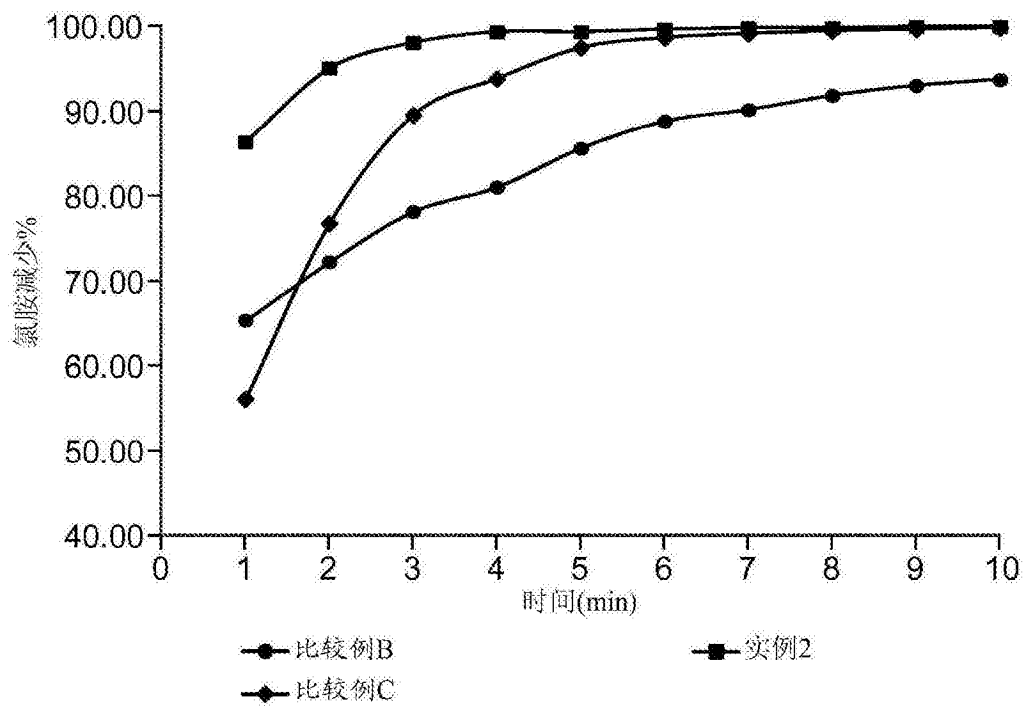


图2

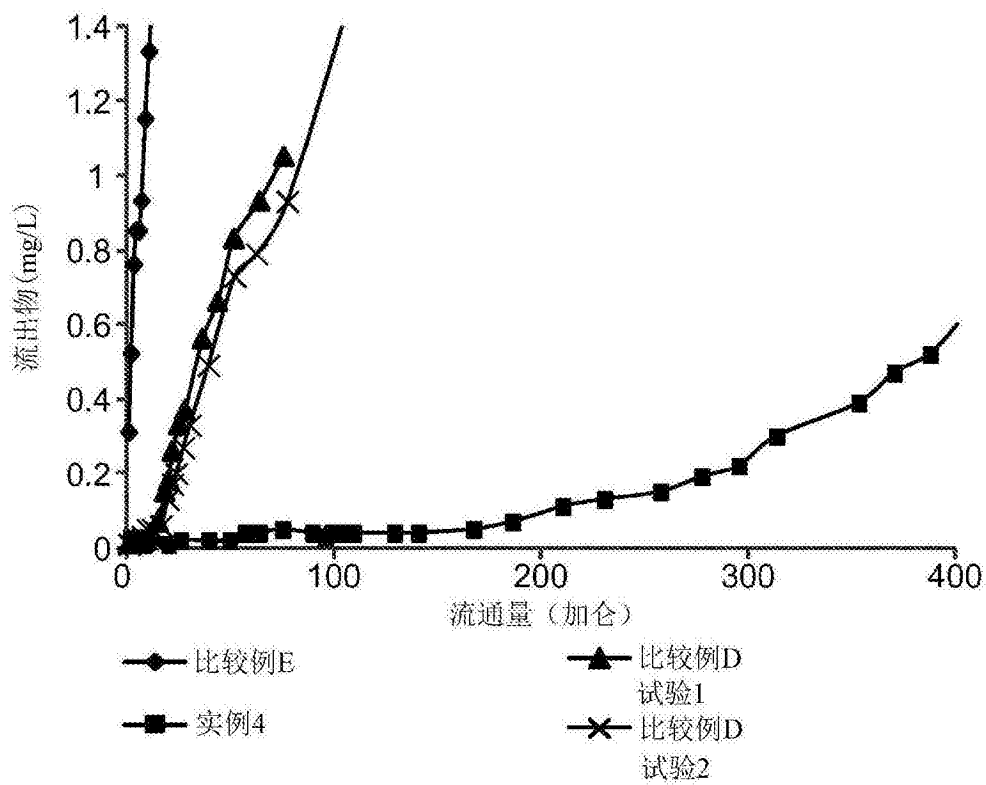


图3

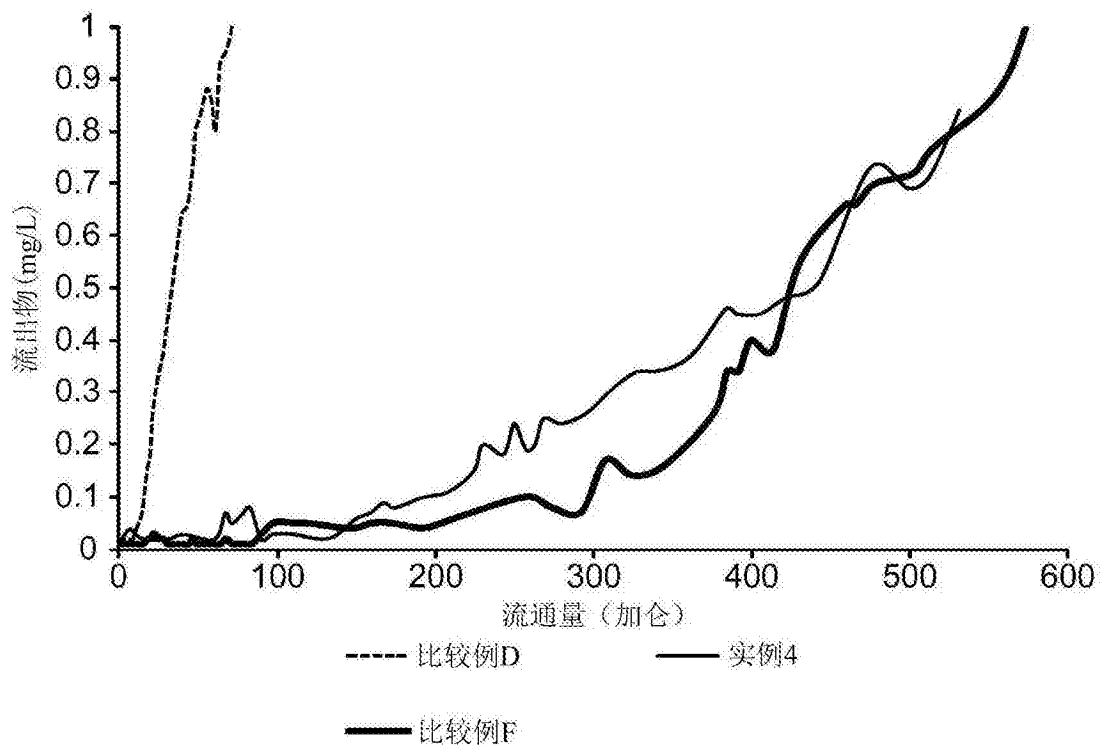


图4a

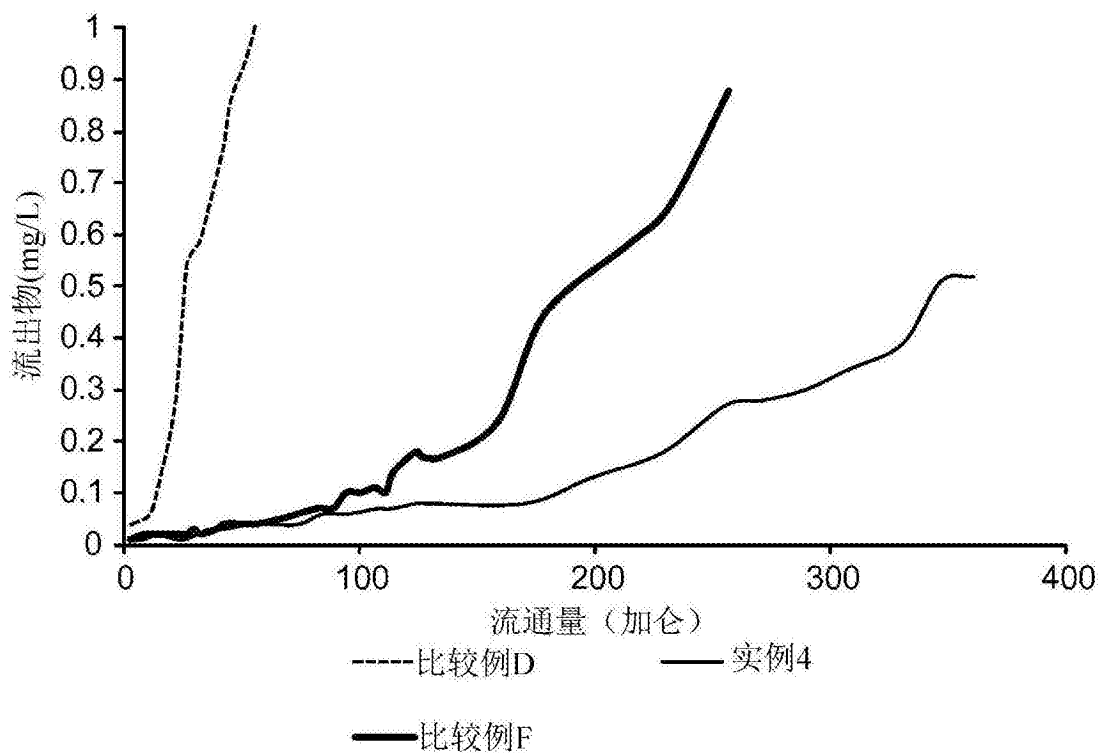


图4b

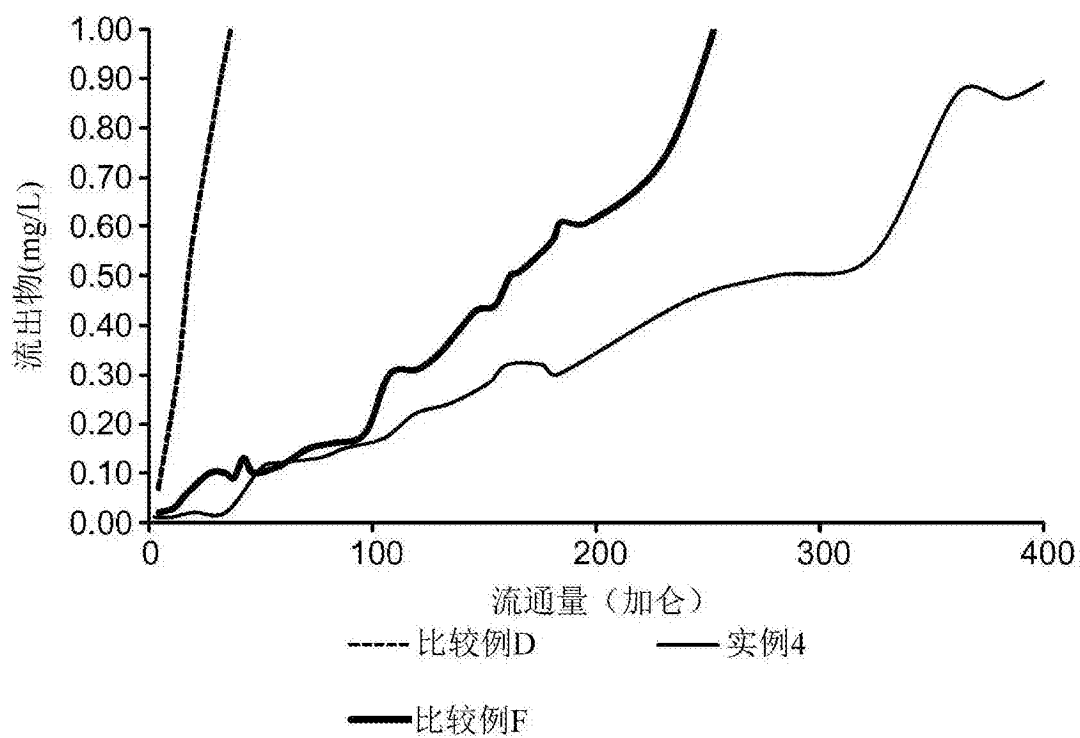


图4c

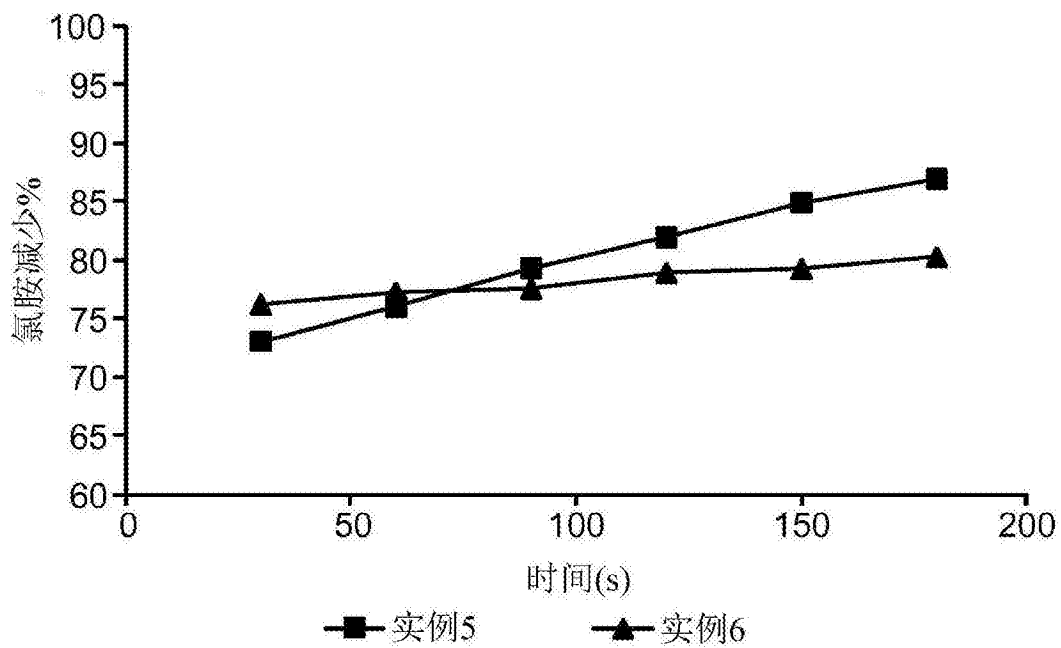


图5

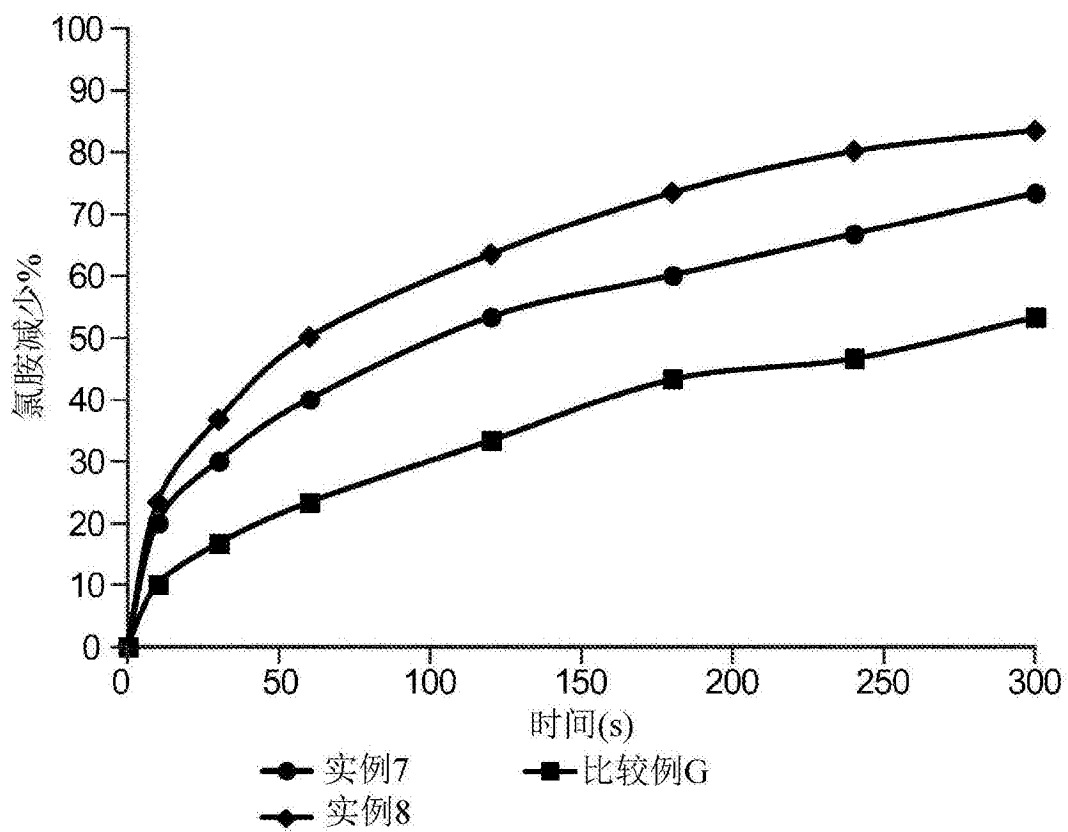


图6

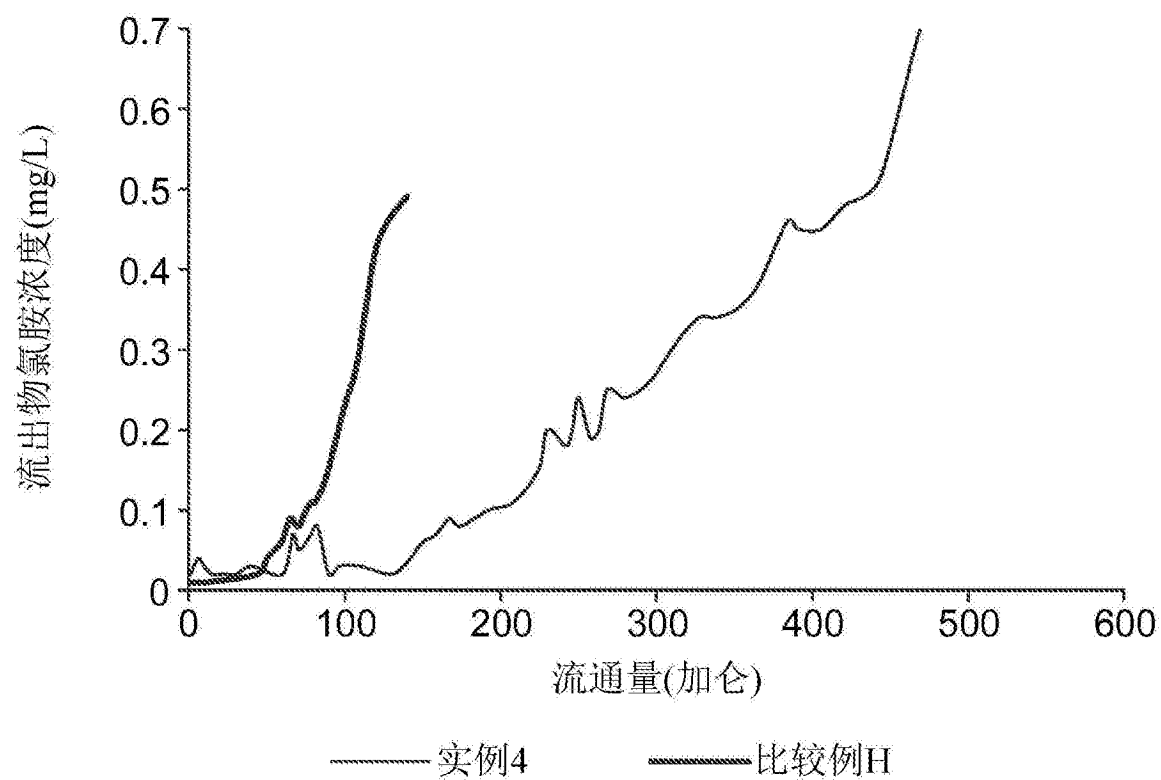


图7