(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109081343 A
(43)申请公布日 2018.12.25

(21)申请号 201810303468.6

(22)申请日 2013.04.24

(30)优先权数据
61/638,285 2012.04.25 US
13/842,818 2013.03.15 US

(62)分案原申请数据
201380033920.7 2013.04.24

(71)申请人 卡尔冈碳素公司
地址 美国宾夕法尼亚州

(72)发明人 罗伯特·H·沃恩
丽贝卡·L·迪斯泰法诺

(74)专利代理机构 北京安杰律师事务所 11627
代理人 王颖

(51)Int.Cl.
C01B 32/354(2017.01)
C02F 1/28(2006.01)
C02F 101/20(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

减少砷和锑从活性炭的浸滤

(57)摘要

本文中描述了具有低接触pH的活性炭和它们在水的纯化中的用途，以及制造这样的低接触pH活性炭和滤器的方法和纯化水的方法。用于制备这样的低接触pH活性炭的方法，提供了制备用于纯化过程的活性炭的有效且成本较低的手段。

CN 109081343 A

1.一种组合物，该组合物包含接触pH为约5.0至约8.5的活性炭。

2.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述活性炭的接触pH为约6.5至约8.0。

3.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述活性炭源自于一碳源，该碳源选自烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、泥煤、坚果壳、果核、椰子、巴西棕榈树果、澳洲坚果、棕榈果、桃核、樱桃核、橄榄核、胡桃壳、木材、聚合物、树脂、石油沥青及其组合。

4.根据权利要求1所述的组合物，其中，所述活性炭的平均粒径为约4mm至约0.1mm。

5.根据权利要求1所述的组合物，该组合物还包含接触pH高于8.0的活性炭。

6.一种用于处理水的方法，该方法包括：

将接触pH为约5.0至约8.5的活性炭与水相接触。

7.根据权利要求6所述的方法，其中，所述接触选自将水从所述活性炭的床上流过，将水引导到包括所述活性炭的滤器上，将所述活性炭导入装水的容器中，及其组合。

8.根据权利要求6所述的方法，该方法还包括选自下列的一个以上步骤：过滤所述水，消毒所述水，澄清所述水，调整所述水的pH，及其组合。

9.根据权利要求6所述的方法，其中，所述活性炭的接触pH为约6.5至约8.0。

10.根据权利要求6所述的方法，其中，所述活性炭的平均粒径为约4mm至约0.1mm。

11.根据权利要求6所述的方法，该方法还包含接触pH高于8.0的活性炭。

12.一种生产活性炭的方法，该方法包括：

将活性炭在酸中清洗；以及

将所述活性炭在水中漂洗，直至漂洗水的pH为约1.0至约3.0。

13.根据权利要求12所述的方法，其中，所述方法还包括在清洗前将所述酸部分中和。

14.根据权利要求13所述的方法，其中，pH中和剂是选自氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾及其组合的碱。

15.根据权利要求12所述的方法，其中，所述在酸中清洗包括将所述活性炭浸泡在酸中，所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、柠檬酸、马来酸、富马酸、一元有机酸、二元有机酸和甲酸。

16.根据权利要求12所述的方法，该方法还包括干燥所述活性炭。

减少砷和锑从活性炭的浸滤

[0001] 本申请是申请日为2013年04月24日、申请号为201380033920.7(国际申请号为PCT/US2013/037980)、题为“减少砷和锑从活性炭的浸滤”的专利申请的分案申请。

[0002] 与相关申请的交叉引用

[0003] 本申请要求2012年4月25日提交的题为“通过调节碳的主体pH减少砷和锑的浸滤”(Mitigating Leaching of Arsenic and Antimony by Adjusting Bulk pH of the Carbon)的美国临时申请No.61/638,285和2013年3月15日提交的题为“减少砷和锑从活性炭的浸滤”(Mitigating Leaching of Arsenic and Antimony from Activated Carbon)的美国专利申请No.13/842,818的优先权,所述申请的全部内容通过参考并入本文。

[0004] 政府利益

[0005] 不适用。

[0006] 联合研究协议的参与方

[0007] 不适用

[0008] 在光盘上递交的通过参考并入的材料

[0009] 不适用

背景技术

[0010] 活性炭在饮用水工业中常常用于除去各种污染物,包括例如:氯代、卤代的有机化合物(例如三卤甲烷),可吸附有机卤素(AOX),有味物质,有色污染物,用于生物处理系统的化合物,芳香族化合物,和杀虫剂等。这种纯化简单地通过被污染的水与活性炭的直接接触来实现。几乎所有可商购的活性炭含有ppm水平的砷和锑,这些砷和锑源自于生产活性炭的原材料的天然组成。当与水直接接触时,活性炭可能以可溶性含氧阴离子的形式浸滤出ppm水平的小部分砷和锑。尽管浸滤极少但却是不希望的,并且已知通过在将活性炭用于水纯化之前在单独的步骤中对活性炭进行酸洗,来减少浸滤。酸洗将大部分砷和锑的可以浸滤的部分除去。

[0011] 酸洗步骤可以包括几个步骤,通常包括用弱碱溶液中和,然后进行最后的水漂洗,以将产生的盐从活性炭除去。通常,控制中和试剂例如碳酸钠的量,以提供最终漂洗水的中性或微碱性pH。最终漂洗水的中性或微碱性pH,提供了在干燥后的接触pH为接近9至11的最终酸洗产物。本文中描述的实施方式可用于减少过滤用活性炭中可浸滤的砷和锑,该减少超过了通过常用的酸洗所达到的减少。

发明内容

[0012] 各种不同实施方式涉及包含活性炭的组合物,所述活性炭的接触pH为约5.0至约8.5,并且在某些实施方式中接触pH为6.5至约8.0。这样的实施方式的活性炭可以源自于任何碳源,包括但不限于烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、泥煤、坚果壳、果核、椰子、巴西棕榈树果、澳洲坚果、棕榈果、桃核、樱桃核、橄榄核、胡桃壳、木材、聚合物、树脂、石油沥青及其组合,并且在某些实施方式中,所述活性炭的平均粒径可以为约4mm至约0.1mm。其他实施方式

涉及这样的组合物与接触pH高于8.0的活性炭或中性活性炭的组合。

[0013] 其他实施方式涉及处理水的方法，所述方法包括将接触pH为约5.0至约8.5的活性炭与水相接触的步骤。所述接触步骤可以通过任何方式来进行，包括但不限于：将水从所述活性炭的床上流过、将水引导到包括所述活性炭的滤器上、将所述活性炭导入承装水的容器中、以及这些方式的组合。在某些实施方式中，所述方法可以包括例如下列的一个以上步骤：过滤所述水，消毒所述水，澄清所述水，调整所述水的pH，以及这些步骤的组合。在某些实施方式中，所述活性炭的接触pH可以为约6.5至约8.0，并且在某些实施方式中，所述活性炭的平均粒径可以为约4mm至约0.1mm。在其他实施方式中，所述活性炭还可以包含：接触pH为约5.0至约8.5的活性炭与接触pH高于8.0的活性炭的混合物。

[0014] 其他实施方式涉及用于生产活性炭的方法，所述方法包括将活性炭在酸中清洗，以及将所述活性炭在漂洗水中漂洗，直至漂洗水达到pH为约1.0至约3.0的步骤。在某些实施方式中，所述方法还包括在清洗前用pH中和试剂将所述酸部分中和，所述中和试剂包括但不限于氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾、碳酸氢钾以及这些试剂的组合。在各种不同实施方式中，所述在酸中的清洗可以包括将所述活性炭浸泡在例如但不限于盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、柠檬酸、马来酸、富马酸、一元有机酸、二元有机酸和甲酸的酸中。在其他实施方式中，所述方法可以包括干燥所述活性炭的步骤。

附图说明

[0015] 不适用。

具体实施方式

[0016] 在描述本发明的组合物和方法之前，应该理解，本发明不限于所描述的具体步骤、组合物或方法，因为它们可以改变。还应该理解，在本说明书中使用的术语仅仅是出于描述具体形式或实施方式的目的，并且不打算限制本发明的范围，本发明的范围将仅受随附的权利要求书限制。除非另有定义，否则在本文中使用的所有技术和科学术语具有与本领域普通技术人员所通常理解的相同的意义。尽管与本文中所描述的相似或等同的任何方法和材料可用于本发明的实施方式的实践或测试，但现在描述优选的方法、装置和材料。本文中提到的所有出版物以其全部内容通过参考并入本文。本文中的任何内容不应被理解为承认没有权利通过在先发明而使本发明早于这样的公开物。

[0017] 还必须指出，当在本文中以及随附的权利要求书中使用时，没有具体数量的指称包括其复数指称物，除非上下文明确说明不是如此。因此，例如，对“滤器”的指称是对“一个以上滤器”及其本领域的技术人员已知的等同物的指称等。

[0018] 当在本文中使用时，术语“约”意味着正在使用的数字的数值的加或减10％。因此，约50％意味着在45％～55％的范围内。

[0019] 本发明的实施方式涉及在水纯化过程中，和在金属特别是砷和锑的浸滤在造成问题的其他情形中使用的活性炭；以及制造这样的活性炭的方法。在某些实施方式中，这些活性炭可以具有低接触pH。其他实施方式包括低接触pH的活性炭与未处理的活性炭的掺混物，以及包含低接触pH活性炭的滤器、过滤床和其他装置。

[0020] 各种实施方式的活性炭可以具有低接触pH。术语“接触pH”是指活性炭样品在水中

浸泡后的pH。例如，可以通过将样品例如25.0g活性炭在例如约100ml水中浸泡约5分钟至约30分钟的时间，并在浸泡后测定水的pH，来确定接触pH。活性炭通常表现出的接触pH为约9.0至约11.0。本发明的各种实施方式的活性炭表现出的接触pH为约6.5至约8.5、约6.0至约8.0、约5.5至约7.5、约5.0至约7.0，或被这些值所涵盖的任何单个值或范围。

[0021] 在某些实施方式中，活性炭的水分含量可以为约0.1％至约20％、约2％至约17％、约4％至约15％，或被这些值所涵盖的任何单个值或范围。在某些实施方式中，水分含量可以是来自于清洗步骤的残留水分的结果。例如，在酸洗后，可以将活性炭干燥至特定水分含量水平。活性炭可以源自于任何来源并且可以具有各种不同尺寸、形状和孔隙几何结构。在各种实施方式中，活性炭可以从本领域中已知的任何前体含碳材料制备，该前体含碳材料包括但不限于烟煤、次烟煤、褐煤、无烟煤、泥煤、坚果壳、果核、椰子、巴西棕榈树果、澳洲坚果、棕榈果、桃核、樱桃核、橄榄核、胡桃壳、木材、聚合物、树脂、石油沥青和任何其他含碳材料或其组合。此外，含碳材料可以源自于从各种前体产生的、已使用过并随后重新活化和/或再生的活性炭。在活化后，活性炭的平均粒径(MPD)可以为约4mm以下，并且在某些实施方式中，活性炭的MPD可以为约4mm至约0.1mm、约4.5mm至约1.0mm、约4.0μm至约1.5mm、约3.5mm至约2.0μm，或被这些值所涵盖的任何单个值或范围。同样地，在不同实施方式中活性炭的孔隙几何结构可以不同，并且活性炭一般具有包括大孔(直径大于50nm)、中孔(直径2nm至50nm)和微孔(直径小于2nm)的孔分布。孔分布可以影响能被活性炭吸附的材料的类型。因此，某些实施方式的活性炭可以具有宽的孔分布，其表明每个活性炭粒子的孔隙具有各种不同尺寸。

[0022] 当浸泡在水中时，这样的实施方式的活性炭可以表现出减少的诸如砷和锑的金属和其他过渡元素浸滤。例如，当与在酸洗后被中和并表现出的接触pH为约9至约11的活性炭相比时，接触pH为约6.0至约8.0的活性炭表现出10倍的砷浸滤的减少。因此，上面描述的各种实施方式的活性炭可用于水纯化系统，尤其是用于纯化饮用水的水纯化系统。

[0023] 某些实施方式涉及用于制备上述活性炭的方法。这样的方法通常可以包括活化或重新活化含碳材料的步骤，该含碳材料可以是上面描述的任何含碳材料。活化可以通过本领域中已知的任何活化手段，包括蒸汽和化学活化步骤来进行。例如，在某些实施方式中，可以将含碳材料在高于250℃例如约600℃至约1200℃的温度下暴露于氧化剂例如二氧化碳、氧气或水蒸气下。在其他实施方式中，可以将含碳材料在约600℃至约900℃的温度下，在使用例如氩气或氮气的气体的惰性气氛中热解。在其他实施方式中，可以将含碳材料与酸、强碱或盐，例如磷酸、氢氧化钾、氢氧化钠、氯化钙和氯化锌，合并，然后经受约450℃至约900℃的温度。

[0024] 在活化后，实施方式的方法可以包括将活性炭在酸溶液中清洗的步骤。酸洗可以使用本领域中已知的任何酸，例如盐酸、硫酸、硝酸、乙酸、柠檬酸、马来酸、富马酸、一元有机酸、二元有机酸、甲酸等来进行，并且可以在约1％至约3％的酸溶液中进行。在酸中的清洗通常在容器中进行。清洗活性炭的时间可以任意的。例如，在某些实施方式中，清洗可以进行约1小时至约16小时、约2小时至约10小时、约3小时至约8小时，或被这些范围所涵盖的任何单个时间或时间段。

[0025] 在某些实施方式中，方法可以包括中和酸洗过的活性炭的pH的步骤。在这样的实施方式中，可以通过将酸洗过的活性炭与包含诸如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、

碳酸钾、碳酸氢钾等及其组合的碱的碱性溶液相接触，来进行中和。在特定实施方式中，可以通过将活性炭浸泡在碱性溶液中来进行接触，而在其他实施方式中，接触可以包括将溶液喷洒在酸洗过的活性炭上或使溶液流过酸洗过的活性炭。在某些实施方式中，可以通过对酸洗过的活性炭进行水洗来进行中和，并且水洗可以通过将活性炭浸泡在水中或将水喷洒在活性炭上或使水流过活性炭来进行。在某些实施方式中，方法可以不包括中和步骤。

[0026] 在其他实施方式中，方法可以包括在中和后将活性炭在水中漂洗。漂洗可以通过任何手段来进行，例如用水浸泡中和过的活性炭、将水喷洒在中和过的活性炭上或使水流过中和过的活性炭。在各种实施方式中，漂洗可以进行到漂洗水具有约1.0至约3.0的pH为止。漂洗水的pH可以通过在水已与活性炭相接触后，并且在某些实施方式中在已与中和过的活性炭达到离子浓度平衡后测量pH来确定。

[0027] 在清洗后，方法可以包括干燥活性炭的步骤。例如，在某些实施方式中，可以将活性炭从容器取出并在大气条件下干燥。在其他实施方式中，可以通过加热来干燥活性炭，而在某些实施方式中，干燥可以在真空下进行。在某些实施方式中，可以将活性炭完全干燥到残留水分水平为约0.1％至约1％。在其他实施方式中，可以将活性炭干燥到残留水分水平为约1％至约20％、约2％至约17％、约4％至约15％，或被这些范围所涵盖的任何单个值或范围。通过这些方法制备的活性炭将具有的接触pH为约6.5至约8.5、约6.0至约8.0、约5.5至约7.5、约5.0至约7.0，或被这些值所涵盖的任何单个值或范围。可以通过将干燥的活性炭与纯化且去离子的水相接触，并在一定时间例如约5分钟至约10分钟后测定水的pH，来确定接触pH。作为比较，原始活性炭或已被酸洗并漂洗到漂洗水约为中性(即pH约7.0)的活性炭的接触pH通常为高于约9.0，例如8.0至约11.0。上面描述并通过上述方法制备的活性炭的接触pH与原始活性炭或已被清洗到漂洗水pH中性的活性炭的接触pH相比明显更低，并且这样的实施方式的活性炭提供明显减少的砷、锑或可以污染水的其他金属的浸滤。

[0028] 在某些实施方式中，方法还可以包括将低接触pH活性炭与中性pH活性炭混合的步骤。例如，在某些实施方式中，可以将通过上述方法制备的活性炭，与通过类似方法制备的已通过例如水洗使得活性炭的pH为约6.0至约9.0而中和的活性炭组合。因此，得到的组合物包含低接触pH活性炭和中性pH活性炭的混合物。出乎理论限制的预料，包含低接触pH和中性pH的混合物的组合物可以表现出与只包含低接触pH的活性炭的组合物基本上相同的金属浸滤的减少。

[0029] 该混合物可以包括低接触pH活性炭与中性活性炭的任何比例。例如，在某些实施方式中，低接触pH活性炭与中性活性炭的比例可以为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1等或1:2、1:3、1:4、1:5等。因此，各种实施方式的混合物可以是低接触pH活性炭为约100％至低接触pH活性炭为约10％以下，并且在某些实施方式中，混合物可以包含的低接触pH活性炭为约90％至约20％、约80％至约25％、约75％至约30％或约50％，或被这些范围所涵盖的任何百分率或范围。

[0030] 其他实施方式涉及使用上面描述的低接触pH活性炭来纯化水的滤器和方法。这样的实施方式不限于特定的滤器类型。例如，在某些实施方式中，滤器可以是消费者使用的水滤器，而在其他实施方式中，滤器可以是例如在工业或市政水处理厂使用的商用水滤器。

[0031] 各种实施方式的消费者滤器可以具有任何设计，并且可以至少包括外罩，该外罩包括被构造用于容纳颗粒状活性炭并允许水流过活性炭的隔室。这样的滤器可以包括各种

其他部件，例如用于将活性炭保留在隔室中的筛网或其他手段，或其他过滤装置例如过滤膜等。在某些实施方式中，外罩可以包括允许将滤器整合在装置中所必需的各种部件，该装置为例如水罐或瓶子装置以使水在其中从一个隔室流到另一个隔室并在转移期间经过滤器，或者附连到水管或水龙头的装置以在从水龙头排出或以其他方式排放到水分配装置之前使水通过滤器。具体来说，滤器可以包括用于将水导入到滤器中的入口端口和用于将过滤或处理过的水从滤器分配的出口端口。在某些实施方式中，滤器可以在入口端口处包括可拆除的诸如水槽管、软管、管接头、水龙头、饮水器等的连接机构以连接到水源。

[0032] 在某些实施方式中，滤器可以包括滤器外罩，该外罩具有由惰性塑料材料例如聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯或其任何组合构成的细长包封，该细长包封配置在滤器外罩内用于保持低接触pH活性炭或低接触pH活性炭与中性活性炭的混合物。滤器外罩和包封可以彼此隔开，并且在某些实施方式中，可以将微粒滤器例如滤纸配置在间隔内，以截留与活性炭相伴的灰尘。在特定实施方式中，可以将其他吸附剂例如碳布配置在间隔内。在某些实施方式中，滤器可以包括多孔板、具槽炉篦(slotted grate)、网眼格板(mesh grill)、筛网或用于将包封固定在外罩内并同时允许流体自由流过外罩的其他装置。

[0033] 商用或市政水处理装置可以包括被设计用于装接到大型高流量水管的更大的过滤装置或过滤池，该过滤装置或过滤池提供为了接收在处理期间从天然来源的水而放置的床。这样的装置在本领域中是公知的，并且低接触pH活性炭可以包含在任何这样的装置中。在各种实施方式中，可以将包含颗粒状活性炭的床或池放置在沿着处理厂的流路的不同位置处，并且如上所述的颗粒状低接触pH活性炭可以被任一或所有这些床或池使用。在某些实施方式中，可以在处理流路中的一个以上位置处将水与粉末状活性炭相接触，并且在这样的实施方式中，粉末状活性炭可以是低接触pH活性炭。正如上面讨论的，在这样的处理装置中，颗粒状或粉末状低接触pH活性炭可以是低接触pH活性炭，并且可以单独地或在低接触pH活性炭与中性活性炭的混合物中使用。处理装置或设施可以包括各种其他池和部件，例如均化塘、澄清器、生物处理塘或池、砂过滤装置、膜过滤装置等及其组合。

[0034] 其他实施方式涉及使用上面描述的低接触pH活性炭来纯化水的方法。接触步骤可以通过任何手段来进行，例如使水流过低接触pH活性炭或低接触pH活性炭与中性活性炭的混合物的床，将水导入到包含低接触pH活性炭或低接触pH活性炭与中性活性炭的混合物的滤器上，以及将低接触pH活性炭或低接触pH活性炭与中性活性炭的混合物的活性炭导入到用于装水的容器中等，并且在某些实施方式中，这样的用于接触的方式可以组合。在其他实施方式中，方法可以包括其他步骤。例如，在某些实施方式中，用于纯化水的方法可以包括：在与低接触pH活性炭或低接触pH活性炭与中性活性炭的混合物接触之前、之后或之前和之后两者，使用例如筛网或砂滤器过滤水以除去颗粒物的步骤。在其他实施方式中，方法可以包括对水进行消毒以除去诸如细菌或其他微生物的生物污染物的步骤，并且在某些实施方式中，方法可以包括将消毒剂导入到水中的步骤。在其他实施方式中，方法可以包括澄清水、调节水的pH等及其组合的步骤。

[0035] 尽管已参考某些优选实施方式对本发明进行了相当详细的描述，但其他变化形式是可能的。因此，随附的权利要求书的精神和范围不应被限制于本说明书中包含的描述和优选形式。本发明的各个方面将参考下面的非限制性实施例来说明。

[0036] 实施例1

[0037] 将从各种不同煤源制备的活性炭样品在含有约1％至约3％盐酸的酸浴中清洗。将一部分这种酸洗过的活性炭用碳酸钠中和，以中和活性炭的pH，然后用水漂洗。将第二部分酸洗过的活性炭进行酸洗，并用最少量的水漂洗以除去残留的酸但是不进行中和，提供具有低接触pH的活性炭材料。将两种样品在浅盘中以烤箱干燥。

[0038] 使用下列步骤，对中和过的活性炭和低接触pH活性炭进行当在水中浸泡时砷、锑和铝的浸滤测试：将50cc活性炭样品置于烧杯中。将125毫升纯水缓慢导入到烧杯中，以确保所有的炭完全润湿并且在烧杯中不残留气泡，使用玻璃棒搅拌炭。然后将烧杯盖上并将其在室温下静置6小时。6小时后，从烧杯除去水并过滤。使用0.8μm注射式滤器再次过滤滤液，并将收集的水通过用1:1硝酸酸化至pH低于2进行保存。使用电感耦合等离子体(ICP)光谱术或电感耦合等离子体质谱术(ICP-MS)测试样品，以确定样品中各种不同金属的浓度。结果提供在表1中。

[0039]

	浸滤性能			最终漂洗液的 pH	最终接触 pH
酸洗过程中的最后漂洗步骤	砷 ppb	锑 ppb	铝 ppb		
中性	28.4	30.5	15.3	6.58	9.86
低 pH	<1	<2	<9.7	1.87	8.36
低 pH	<1	<2	<9.7	1.70	7.04
低 pH	<1	<2	<9.7	1.88	6.53

[0040] 这些数据示出了中性和低pH炭的浸滤特征的比较。还示出了最终漂洗液的pH和干燥的炭的接触pH。对于最终漂洗液的pH为1-3且产生的接触pH为6.5-8.5的炭来说，存在着砷、锑和铝向检测极限的显著降低。