



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112543671 B

(45) 授权公告日 2023. 03. 28

(21) 申请号 201980049343.8

(22) 申请日 2019.07.23

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112543671 A

(43) 申请公布日 2021.03.23

(30) 优先权数据
62/702,286 2018.07.23 US
62/758,433 2018.11.09 US
16/417,574 2019.05.20 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.22

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2019/043129 2019.07.23

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/023565 EN 2020.01.30

(73) 专利权人 动力科技水务公司
地址 美国肯塔基州

(72) 发明人 林赛·伯梅 卡梅龙·利珀特
詹姆斯·朗东

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 李杰

(51) Int.Cl.

B01D 21/00 (2006.01)

G02F 1/28 (2006.01)

G02F 1/467 (2006.01)

G02F 1/469 (2006.01)

G02F 1/62 (2006.01)

G02F 1/70 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5954937 A, 1999.09.21

US 5954937 A, 1999.09.21

US 2016221844 A1, 2016.08.04

US 4226685 A, 1980.10.07

US 883170 A, 1908.03.31

CN 104250827 A, 2014.12.31

US 6224744 B1, 2001.05.01

YEH et al. Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio.《Desalination》.2015, 第367卷第60-68页.

审查员 李小维

权利要求书2页 说明书38页 附图41页

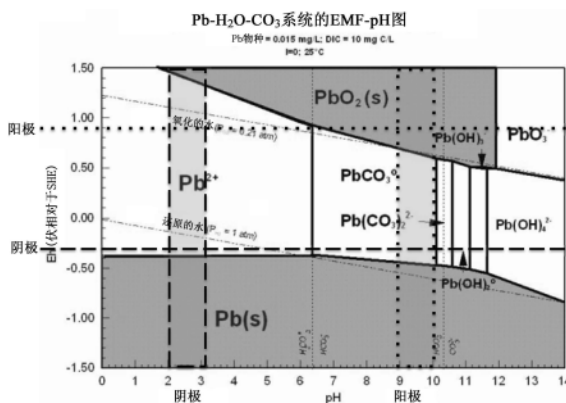
(54) 发明名称

法拉第多孔电池

(57) 摘要

申请人的法拉第多孔电池通过优化电极多孔性、所施加的E和甫尔拜操作区域将目标物种的吸附(物理和电容)和法拉第固定化组合。优化参数为(i)物理吸附;(ii)电容吸附;(iii)电化学pH调节;(iv)电化学过氧化物(H2O2)产生;(v)电沉积(例如,电镀、电泳沉积);(vi)电化学氧化或还原;(vii)沉淀;(viii)孔口直径形态,和(ix)电极间距,和(xi)流过相对于流通相对于碳极电池设计。

CN 112543671 B



1. 一种用于纯化水溶液的电化学装置，

其中，至少一个碳基阳极和至少一个碳基阴极在容器内交替，所述阳极和所述阴极各自是无 E_{pzc} 改变的原始电极，所述容器配置有向所述容器供应水溶液的至少一个入口、从所述容器排出纯化的输出物的至少一个出口、布置在每个电极之间的隔膜、以及具有相关接线的电源，所述电源向碳基电极提供DC恒定电压或恒定电流，

其中，允许含有待从水溶液中除去的至少一种目标物种的所述水溶液通过所述入口，经过或通过所述电极至排出通道，所述排出通道通向所述至少一个出口，

其中，施加至所述至少一个阳极的DC电压和施加至所述至少一个阴极的DC电压是与所述至少一种目标物种的甫尔拜图有关的DC电压，在所述电压下，所述至少一种目标物种通过选自由下述组成的组的机制凝集在电极上：电容吸附、法拉第固定化、以及电容吸附和法拉第固定化两者，并且

其中，所述至少一种目标物种的凝集是由在所述至少一个阳极附近 <4 的pH区域中所述目标物种的氧化所引起的。

2. 根据权利要求1所述的装置，其中，所述至少一种目标物种的凝集是由在所述至少一个阳极附近 <4 的pH区域中所述目标物种的氧化所引起的，其中，所述氧化由在所述至少一个阴极附近 >8 的pH区域中氧化剂的产生引起。

3. 根据权利要求1所述的装置，其中，通过过程控制器或手动控制所述电源。

4. 根据权利要求1所述的装置，其中，材料选自由下述组成的组：活性炭布；微孔和介孔活性炭的混合物；介孔和大孔活性炭的混合物；以及微孔、介孔和大孔活性炭的混合物，所述电极利用所述材料制造。

5. 根据权利要求1所述的装置，其中，所述隔膜的厚度选自由下述组成的组：1nm至100微米、2nm至50微米、2nm至30微米、1至100微米、1至50微米、以及1至30微米的范围。

6. 根据权利要求1所述的装置，其中，用于实现法拉第固定化的所述DC电压选自由下述组成的组：小于0.6V、小于1.2V、以及小于2.5V。

7. 根据权利要求1所述的装置，其中，所述电极通过不可渗透的绝缘体隔开，并且其中，通过流仅在到达排出通道之前流动通过所述电极。

8. 根据权利要求1所述的装置，其中，所述电极通过可渗透的隔膜隔开，并且其中，通过流流过所述电极，通过所述隔膜至所述排出通道。

9. 根据权利要求1所述的装置，其中，离子交换膜覆盖所述至少一个阳极、所述至少一个阴极、或两种电极。

10. 根据权利要求1所述的装置，其中，通过选自由下述组成的组的机制改变至少一个碳基电极的零电荷电位：阴极还原、阴极氧化、阳极还原和阳极氧化。

11. 根据权利要求1所述的装置，其中，至少一个碳基阳极具有选自由下述组成的组的平均孔口直径：

利用0%至30%微孔活性炭和70%至100%介孔活性炭的孔口直径形态实现的2.0至10nm的平均孔口直径，其中，所述微孔活性炭包含电导率值 $>10S/cm$ 的碳，

利用0%至20%大孔活性炭和80%至100%介孔活性炭的孔口直径形态实现的2.5至10nm的平均孔口直径，所述介孔活性炭具有 $>10S/cm$ 的电导率值。

12. 根据权利要求1所述的装置，其中，至少一个碳基阴极具有选自由下述组成的组的

平均孔口直径：

利用0%至30%微孔活性碳和70%至100%介孔活性碳的孔口直径形态实现的2.0至10nm的平均孔口直径,其中,所述微孔活性碳包含电导率值 $>10\text{S/cm}$ 的碳,

利用0%至20%大孔活性碳和80%至100%介孔活性碳的孔口直径形态实现的2.5至10nm的平均孔口直径,所述介孔活性碳具有 $>10\text{S/cm}$ 的电导率值。

13.根据权利要求1所述的装置,其中,电极之间的间距选自由下述组成的组:小于1mm,小于200微米,小于50微米和小于20微米。

14.根据权利要求1所述的装置,其中,电池设计为辊轧的、或堆叠的、或碳块。

15.根据权利要求1所述的装置,其中,平均孔口分布范围为0-50nm,目标物种和FPC参数选自由下述组成的组:

锰,FPC参数:阳极电压范围为0至1.2V,阴极电压为 <-1.1 ,并且操作电压为1.2V;

铁,FPC参数:阳极电压范围为0至1.2V,阴极电压为 $<-0.5\text{V}$,并且操作电压范围为0.4至1.2V;

钴,FPC参数:阳极电压范围为 $>0\text{V}$ 并且阴极电压为 $<-0.5\text{V}$;

镍,FPC参数:阳极电压范围为0至1.0V,阴极电压为 $<-0.4\text{V}$,并且操作电压为1.2V;

铜,FPC参数:阳极电压为 $>0\text{V}$,阴极电压为 $<0\text{V}$,并且操作电压范围为0.8至1.2V;

锌,FPC参数:阳极电压为 $>0\text{V}$,阴极电压为 $<-0.8\text{V}$,并且操作电压范围为0.8至1.2V;

铝,FPC参数:阳极电压为 $>0\text{V}$,阴极电压为 $<-1.3\text{V}$,并且操作电压为0.4V;

铅,FPC参数:阳极电压为 $>0.5\text{V}$,阴极电压为 $<-0.4\text{V}$,并且操作电压为1.2V;

钡,FPC参数:阳极电压为 $>0\text{V}$ 并且阴极电压为 $<0\text{V}$;

银,FPC参数:阳极电压为 $>0\text{V}$ 并且阴极为 $<0\text{V}$;

铷,FPC参数:阳极电压为 $>0.4\text{V}$ 并且阴极电压为 $<0\text{V}$;

铂,FPC参数:阳极电压为 $>0\text{V}$ 并且阴极电压为 $<0\text{V}$;

金,FPC参数:阳极电压为 $>0.8\text{V}$ 并且阴极电压为 $<0\text{V}$;

汞,FPC参数:阳极电压为 $>0.3\text{V}$ 并且阴极电压为 $<0\text{V}$;

氯,FPC参数:阳极电位相对于NHE为 $<1.5\text{V}$,并且跨阳极和阴极施加的总电池电位为 $<2.5\text{V}$;

溴,FPC参数:阳极电位相对于NHE为 $<1.2\text{V}$,阴极电位相对于NHE为 $>-1.0\text{V}$,并且跨阳极和阴极施加的总电池电位为 $<2.2\text{V}$;以及

氯胺,FPC参数:阳极电位相对于NHE为 $<1.4\text{V}$,阴极电位相对于NHE为 $>-1.0\text{V}$,并且跨阳极和阴极施加的总电池电位为 $<2.4\text{V}$ 。

法拉第多孔电池

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明的领域为通过将所选的法拉第反应与碳电极孔口直径形态 (pore mouth diameter profiling, 孔口直径轮廓, 孔口直径谱, 孔口直径分布) 配对 (pairing), 从溶液除去金属离子、卤化物离子 (halide ion, 卤素离子)、金属和卤化物的衍生物以及离子颗粒, 例如, 从水除去铅。

[0003] 定义

[0004] “吸附”表示吸引输入流中的离子并将那些离子保留在电极表面上。

[0005] “凝集”表示通过以下中的一种或多种方式将金属离子、卤化物离子、金属或卤化物的衍生物或者颗粒金属从电池的输出流除去: (i) 物理吸附; (ii) 电容吸附; (iii) 电化学 pH 调节和金属固定化; (iv) 电化学过氧化物 (H_2O_2) 产生和金属氧化; (v) 电沉积或电镀; (vi) 电化学氧化或还原; (vii) 沉淀; (viii) 孔口直径形态 (diameter profile, 直径轮廓, 直径谱, 直径分布), (ix) 电极处理, (x) 电极间距, 和 (xi) 流过相对于流穿相对于碳极电池设计 (flow-by vs. flow-through vs. carbon block cell design, 流过相对于流穿相对于碳块电池设计)。

[0006] “BET 表面积”表示通过 Brunauer-Emmett-Teller 法确定的表面积, 所述方法是使用氮气, 基于物理吸附来确定材料表面积的方法。

[0007] “穿透曲线”表示在固定吸附器出口处, 馏出物的吸附浓度的过程。穿透曲线使得能够计算技术上可用的吸附能力。穿透曲线通常将目标物种浓度相对于处理体积作图。参见, 例如, 图 14。

[0008] “碳块”是碳颗粒与聚合物结合成大块固体形式的挤出的碳材料。它通常用于脱氯和颗粒过滤器。在 FPC 中使用的碳极电池设计中, 通常将一个或多个原始碳块中的每一个分成在 FPC 中电学分离的两半; 将每个块的一半用作阳极, 并且将每个块的另一半用作阴极。

[0009] “电容吸附”表示离子或其它带电物种由于电学吸引而在电极上的吸附。

[0010] “CCC”或“电容凝集电池”或“CCC 装置”表示主要使用电容吸附从液体 (通常水性) 输入流中除去金属离子、金属衍生物或颗粒金属并产生金属、金属衍生物或颗粒含量低于政府规定限制的输出流的纯化电池。例如, US EPA 将 15ppb 的铅含量规定为饮用水或灌溉用水的“干预水平 (action level)”。

[0011] “CCC 参数”表示 CCC 中用户选择的 FPC 参数。

[0012] “电池”通常表示暴露于输入流 (流入物) 的多个电极, 其具有在操作期间用于输出流 (流出物) 的出口, 外接至电极的短路开关或电源, 控制电源和任何在流阀门的手动或计算机化装置, 和监测电池运行的传感器以及与手动或计算机化控制装置的接口。电池可以任选地包括控制输入流和输出流的其它装置, 例如, 在电池运行期间选择不同的输出流收集容器或其它布置。不同于电容去离子电池, 在操作期间 FPC 不使电极再生 (也称为解吸) 以产生解吸目标物种废物流; 作为替代, 更换 FPC, 包括 CCC 或 EDC, 例如, 当输出流中的目标物

种浓度超过用户选择的阈值时;可以指定除了输出流中的目标物种浓度以外的更换标准,例如,对于给定FPC通过流的总体积和某些反应副产物的存在。

[0013] “电荷电位 (potential, 电势)”表示施加于电池以实施工作的电压。

[0014] “电导率”表示输入流、通过流、输出流或废物流的电导率。电导率是输入流、输出流或废物流中离子摩尔浓度的替代测量。电导率与这些流中的离子摩尔浓度成正比。

[0015] “CG”表示主要具有介孔结构,标称表面积为 $\sim 700\text{m}^2/\text{g}$ 的碳。本发明人使用本文所公开的孔口直径形态方法配制并且发明人通过Calgon Corporation (Naperville, IL) 制造CG。有时,在表中将CG列举为Calgon®。

[0016] “CV”表示循环伏安图。

[0017] “CX”表示碳干凝胶。CX电极具有介孔结构,其标称表面积为 $\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0018] “循环”表示其中将正电位,然后负电位,或者负电位,然后正电位的顺序施加给FPC电极的操作循环。

[0019] “DO”表示溶氧。

[0020] “E”表示电压,也称为电位;如果是直流,E具有恒定的极性(正或负)。

[0021] “电极”表示导电材料,通常多孔碳。

[0022] “EDC”表示在本申请中公开的电-去卤化电池。EDC是FPC种类内的一种水纯化电池。

[0023] “EDC参数”表示EDC中用户选择的FPC参数。

[0024] “EDX”表示能量分散X射线分析。

[0025] “ E_0 ”是当电极短路时,相对于参比电极的电位(即 E_0 是短路状态期间的电位)。

[0026] “ E_{PZC} ”或“零电荷电位”表示表面存在最少离子吸附的电极电位。可以通过碳电极的表面修饰来有意地改变 E_{PZC} ,或者可以通过扩大施加电位或电压,从而由于电极表面的氧化来固有地重新布置 E_{PZC} 。原始碳电极的 E_{PZC} 通常在 -0.1V 至 $+0.1\text{V}$ 之间。在本文所引入的USAPP 62/702286中详细公开了通过表面修饰对电极 E_{PZC} 的改变。通过水化学改变给定目标物种的FPC电极 E_{PZC} 并且经验性地确定 E_{PZC} 。

[0027] “法拉第固定化”表示向电解质中的目标物种的电子传递或者向电解质中的物种的电子传递,然后在溶液中与所关心的目标物种的均相反应,然后将反应产物吸附至电极上。

[0028] “流过 (flow-by)”电池设计表示FPC中的通过流 (through stream) 流经FPC中的电极表面,而不是流动通过电极。与流通 (flow-through) 电池设计相比,流过电池设计可以提供以下优势:低压降、高流速、相等的碳电极降解、对于每个电极对所产生的相当的pH区。

[0029] “流速”表示输入流、吞吐流 (throughput stream)、输出流或废物流的流速,通常以L/h、ml/min等单位。

[0030] “流通 (Flow-through, 流动通过)”电池设计表示迫使FPC中的通过流通过FPC中的电极。与流过电池设计相比,流通电池设计可以提供以下优势:更极端的pH区、对出口pH更好的控制。

[0031] “FPC”或“法拉第多孔电池”或“FPC装置”表示使用凝集从液体(通常水性 (aqueous, 水, 含水)) 输入流中除去金属离子、卤化物离子、目标金属或目标卤化物的衍生物(例如,其它物种)或颗粒金属并产生金属、卤化物或颗粒含量降低的输出流的纯化电池。

不同的FPC种类可以串联或并联使用以从纯化系统的水性流入物中除去目标物种。“FPC系统”表示含有一个或多个FPC和任选地其它类型的纯化电池(参见“混合系统”的定义),如电容去离子(“CDI”)电池、膜CDI电池(“MCDI”)、倒转CDI(“i-CDI”)电池和非电化学电池和过滤器的水纯化系统。FPC系统中CDI、MCDI、i-CDI电池或类似解吸电池的包含要求在FPC系统中提供废物流和相关电池控制以接受来自CDI、MCDI、i-CDI和类似解吸电池向废物流的解吸。CCC和EDC是FPC的种类。

[0032] “FPC参数”表示FPC中的(i)物理吸附;(ii)电容吸附;(iii)电化学pH调节;(iv)电化学过氧化物(H_2O_2)产生与目标物种的氧化;(v)电沉积(例如,电镀、电泳沉积);(vi)电化学氧化或还原;(vii)沉淀;(viii)孔口直径形态,(ix)电极处理,(x)电极间距,和(xi)流过相对于流通相对于碳极电池设计的用户选择的值。基于给定输入水的化学性质的经验数据,选择或“调节”一个或多个FPC参数以从流通流中除去目标物种。

[0033] “卤化物衍生物”表示含有卤化物的分子或化合物。

[0034] “HE”表示高效介孔碳。通过HE碳制备的电极具有主要介孔结构,其标称表面积为 $\sim 380m^2/g$ 。HE具有以下配方: $>98\%$ 的介孔碳,且其余为大孔碳。使用本文引入的USAPP 62/702286中公开的孔口直径形态方法配制HE。

[0035] “混合系统”表示含有至少一种FPC(CCC或EDC)和至少一种其它类型的水纯化电池,例如,过氧化电池、CDI、MCDI、i-CDI或非电化学电池或过滤器的水纯化系统。混合系统的最小配置为串联(FPC向其它电池类型进料,或者反之亦然)。较大的系统可以是仅串联的,或者具有并联的串联路径(以提高生产能力)。

[0036] “固定化”表示目标物种在FPC电极上的吸附而不随后向纯化输出流中解吸。

[0037] “输入流”表示容许通过入口进入电池的含有多种离子和金属的液体,通常水。

[0038] “KN”表示作为得自American Kynol, Inc (Pleasantville, NY)的Kynol®上市的微孔碳。通过KN碳制备的电极具有标称表面积 $\sim 1800m^2/g$ 的微孔结构。

[0039] “金属”表示金属、金属离子、金属复合物、金属颗粒或毒素,对于其,存在甫尔拜图并且含有选自包含As、Se、Pb、Ni、Zn、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu的组的金属。

[0040] “金属衍生物”表示含有金属或类金属的分子或化合物。

[0041] “金属形态”表示金属在给定环境中的不同化学形式(“物种”)。例如,As(III)和As(V)是可以在给定pH下在水溶液中共存的砷的物种。

[0042] “NHE”表示标准氢电极。

[0043] “输出流”表示已通过FPC并且含有比输入流低的目标物种摩尔浓度的液体。

[0044] “并联系统结构”表示并联连接的FPC(和任选地其它类型的电池和过滤器),即每个FPC的出口(和任选地其它类型的电池和过滤器)向系统输出进料。并联系统结构可以是固定的或者可以包括多个FPC、过程控制器、相互连接的管线、传感器和在管线中布置的阀门和电池。

[0045] “物理吸附”表示目标物种在电极孔中的物理截留。

[0046] “PMD”表示孔口直径,它是碳电极表面上孔的直径。孔可以是碳电极内的死端通道或通过通道,并且通常具有可变的通道直径。

[0047] “进入点”或“POE”表示其中向住宅、商业/工业建筑或其它结构中的配水系统进入供应水的位置。

[0048] “使用点”或“POU”表示从配水系统向消费者、饮料出售机、厨房用具或其它最终用途分配水的位置。

[0049] “极性”表示DC电压的极性,它是正或负的。

[0050] “孔口直径形态”表示根据本文引入的USAPP 62/702,286和USAPP16/417,574中所公开的孔口直径形态方法制造的电极中的微孔、介孔和大孔碳中的体积比。一般而言,平均孔口直径越大,则电极的工作寿命越长并且电极对流通流的可渗透性越强。通过用于制造给定碳电极的微孔、介孔和大孔碳的比值控制平均孔口直径。

[0051] “甫尔拜图”(也称为电位/pH图、 E_H -pH图或pE/pH图)绘制出了水性电化学系统可能的稳定(平衡)相。通过线表示主要的离子边界。照此,可以将甫尔拜图理解为很像具有不同轴系的标准相图。与相图类似,甫尔拜图不解决反应速率或动力学效果。对于可溶性物种,甫尔拜图中的线通常是对1M或 10^{-6} M浓度绘制的。有时,对其它浓度绘制其它的线。

[0052] “甫尔拜工作区域”表示将FPC中给定电极处的pH和所施加的E与甫尔拜图相关以选择给定水化学中目标物种的固定化。

[0053] 关于电极的“原始”表示无表面修饰;例如,如生产商所提供的SpectracarbTM电极是原始的。

[0054] “过程控制器”表示运行监测FPC(和任选地,其它类型的电池和过滤器)系统中布置的传感器的过程控制应用以在包含一个或多个FPC和任选地一个或多个其它类型的水纯化电池或过滤器的水纯化系统中进行样品输入、通过和/或输出流和FPC(和任选地,其它类型的电池和过滤器)的状态的计算机。过程控制器启动将要处理的水溶液源、FPC(和任选地其它电池和过滤器)和系统出口相互连接的管线中的阀门,借此使得多种FPC(和任选地其它电池和过滤器)能够在串联系统结构、串并联系统结构或并联系统结构中配置。基于传感器数据,过程控制器可以动态调整系统中的FPC(和任选地系统中的其它电池和过滤器)的FPC参数。

[0055] “纯化”表示从流通流中除去一个或多个目标物种。纯化包括存在甫尔拜图的金属(例如,As、Pb、Ni、Zn、Al、Cr、Mn、Fe和Cu)、卤化物(例如,Cl、Br、氯胺)、有机物和生物化合物的除去。

[0056] “辊轧电池设计(rolled cell design)”表示其中将连续的隔膜(separator,分隔片,隔板)和多孔碳基电极材料物理辊轧成螺旋以产生具有通过多孔碳电极的多个,主要是流过,通过流经的圆柱体的FCP电池设计。为了制备辊轧电池,将阳极材料片、隔膜材料和阴极材料堆叠,然后卷起以形成圆柱体。将集电器附接至阳极和阴极,通常附接在多个位置以减少电损耗。

[0057] “SC”表示作为得自Engineered Fibers Technology,LLC(Shelton,CT)的SpectracarbTM上市的微孔碳。通过SC碳制备的电极具有标称表面积 $\sim 1900\text{m}^2/\text{g}$ 的微孔结构。

[0058] “SCE”表示饱和甘汞电极,它是例如在循环伏安法中常规用作参比电极的标准参比电极。

[0059] “串联系统结构”表示串联连接的FPC(和任选地其它类型的电池和过滤器),即第

一FPC的出口向第二FPC的入口进料,第二FPC的出口向第三FPC的入口进料,以此类推。串联系统结构可以是固定的或者可以包括多个FPC(和任选地,其它类型的电池和过滤器)、过程控制器、传感器、互相连接的进料管线和在一个FPC的出口和第二FPC的入口之间的进料管线中布置的阀门。

[0060] “串并联系统结构”表示其中FPC(和任选地,其它类型的电池和过滤器)可以是串联或并联连接的系统。串并联系统结构可以是固定的或者可以包括多个FPC(和任选地,其它类型的电池和过滤器)、过程控制器、互相连接的进料管线、传感器和在一个FPC的出口和第二FPC的入口之间的进料管线中布置的阀门,所述阀门是通过所述过程控制器启动的。典型的串并联系统结构包括给定电池系列的多个排列,借此以同样的方式处理流通流,但是以通过多个连续流径所提供的更高的通量。

[0061] “SHE”表示标准氢电极。

[0062] “位移”表示使用本文引入的USAPP 62/702,286中所公开的方法,通过电极表面故意或非故意的化学或电化学修饰(例如,由于施加电位或电压的电化学氧化)改变电极 E_{PZC} 的电位(也称为“位置”)。

[0063] “物种”表示水流中或吸附在电池电极上的分子、化合物或颗粒。

[0064] “形态”表示系统中或FPC内限定的化学物种中的元素分布。例如,给定金属的不带电金属颗粒、金属离子和金属复合物可以在溶液或悬浮液中在给定pH下共存,其分布可以随pH变化而变化。

[0065] “堆叠电池设计”表示其中将单独的隔膜片和多孔碳基电极材料片逐层堆叠以产生具有流通和/或流过多孔碳电极的多个,主要是流过,通过流径的圆柱体的FCP电池设计。将集电器附接至阳极和阴极,通常附接在多个位置以减少电损耗。图23显示了堆叠电池设计。

[0066] “表面-电荷增强表面”表示已通过化学或电化学方法赋予表面电荷的电极表面。

[0067] “系统”是手动或通过过程控制器控制的多个互相连接的FPC(和任选地,其它类型电池和过滤器)。

[0068] “目标金属”表示要使用CCC除去的给定金属或金属衍生物的一种或多种物种。

[0069] “目标形态”表示如目标物种的甫尔拜图所示,作为施加至电池电极的E和pH的函数,目标物种可以在水性电化学电池中采取的几种离子状态或复合形式之一。

[0070] “目标物种”表示要使用FPC除去的分子、化合物或颗粒。“目标物种”不仅包括在向FPC的输入流中存在的分子、化合物或颗粒(也称为“甫尔拜图中鉴别的物种”),而且还包括在包括所述分子、化合物或颗粒的FPC中产生的一种或多种中间体和最终反应产物。

[0071] “通过流”表示要在电池内处理的液体流;换句话说,通过流表示电池内和电池入口和电池出口之间的流。

[0072] “处理”表示将输入流进料至操作FPC或含有FPC的系统并且表示回收纯化的输出流。

[0073] “处理的电极”表示具有本文所公开的电极表面修饰的电极。

[0074] “TDS”表示总溶解固体。一般操作定义为固体必须足够小以在通过具有2微米孔的过滤器的过滤中保留。

[0075] “未处理的电极”表示无本文所公开的电极表面修饰的电极,即原始碳电极。

[0076] “电压”和“电位”在本文中是同义的。除非另作说明，否则电压为直流(“DC”)。

[0077] “废物流”表示已通过 在吸附和解吸之间循环的 CDI、MCDI、i-CDI 电池、反渗透、离子交换或其它水纯化电池并且含有高于输入流的离子摩尔浓度的液体。可以在含有 FPC 的系统中使用去离子电池，例如，电容去离子电池。FPC 不具有废物流：来自 FPC 的输出流为纯水。含有定期解吸分子的去离子电池的系统将具有 (i) 来自与 FPC 输出流组合以吸附状态操作的去离子电池的纯化的输出流，和 (ii) 来自以解吸状态操作的去离子电池的废物流。

[0078] 相关领域

[0079] 饮用水和作物灌溉用水中的有毒金属，尤其是铅是全世界的主要健康问题。问题和健康影响直至当市政用水系统中的水由于铅污染而变得有毒，从而发生危机之前，在很大程度上是未报道的。去年，至少 1800 万美国人处于饮用铅污染水的风险中。超过 5,000 个社区的水系统违反了联邦铅规定。儿童中的血铅水平升高引起了不可逆的神经学和行为异常，并且甚至低水平已与 IQ 和寿命降低相联系。美国环境保护局(“EPA”)强调不存在安全水平的铅暴露。用于降低住宅使用点/进入点(POU/POE)的铅的最常用的过滤器，例如，使用沸石和离子交换的过滤器是达不到要求的，它们具有有限的有效寿命、缺少足够的铅特异性并且是昂贵的。

[0080] 图 1 显示了在市政饮用水中具有危险的高铅水平的美国地区以及美国幼儿中将他们暴露于持久脑损伤、癫痫发作、昏迷和甚至由于铅中毒而死亡的风险的血铅水平升高的发生率。美国自然资源保护委员会(“NRDC”)近期发现 5,363 个社区水系统违反了 EPA 的铅和铜规定(<https://www.epa.gov/dwreginfo/lead-and-copper-rule>)，它是监测水中铅和铜水平的联邦要求。NRDC 报告还发现 1,110 个水系统超过了铅的干预水平(在至少 10% 测试家庭中的 15ppb)。这些系统一起服务接近 400 万人。EPA 正在考虑修订 1991 年的铅和铜规定(1991 Lead and Copper Rule)以制定更严格的法规，并且 EPA 的局长表示该局正在计划远大的 10 年战略以“向铅宣战”并且将饮用水中的铅描述为“我们国家所面对的最大环境威胁之一”。

[0081] 2018 年在密歇根弗林特的市政用水系统中的一项测试显示了 13,000ppb 的铅水平，它是 EPA 对饮用水中铅的干预水平的 866 倍。人们对家庭、学校和社区中的水质情况变得更了解且越来越关心。已测试了纽约、加利福尼亚、俄亥俄和伊利诺斯州的公立学校中的饮水机，其大大高于 15ppb 的干预水平。尽管公共水务管理局采取了防腐蚀措施以最大程度降低铅从管道渗出到老旧基础设施的饮水系统中的风险，但是饮用水中的铅浓度通常是全国性升高的。从饮用水中消除铅的最有效的方式是替换铅管线，这项工作将耗费预计 \$300 亿。对于饮用水来说，更好的 POU/POE 装置将是更容易且更成本有效的方案。铅污染问题是未充分处理的，因为现有的方案因高昂的费用、不良的效力和/或短装置寿命而难以承受。

[0082] 目前上市的铅除去装置对铅缺乏特异性，并且装置寿命受限于所过滤的总水体积量，而不考虑铅浓度。整个过滤器随时间的压降变得过大，从而水不再可以流过过滤器，即使过滤器中的吸附剂未完全消耗，这使其无用。

[0083] 通常将氯和/或氯胺作为消毒剂添加至美国饮水供给中以控制微生物生长。尽管微生物的除去对人的消费有益，但是氯和/或氯胺引起自来水令人不悦的味道和气味。因此，在最终使用前除去氯和氯胺是所期望的。氯的挥发性比氯胺更强，并且更易于通过典型的消费者过滤水罐除去；然而，为了除去氯胺，需要含有活性炭(催化碳)的特殊配制的过滤

器。氯和/或氯胺的存在还对依赖聚合物膜,如反渗透(RO)的水纯化方法不利。大部分膜不耐受这些消毒剂并且一旦暴露则将分解,从而导致了昂贵的RO膜的不可逆损害和更换。饮用水以及用于在热电厂及其它工业过程中使用的其它水(“生产用水”)必须除去氯、氯胺和其它卤化物(尤其是溴和碘)和卤化物衍生物以降低工艺系统的腐蚀和污染。从水源除去氯和氯胺两者且不损害RO膜且减少活性炭过滤器的使用的技术问题的解决方案不仅将降低水的纯化成本,而且还将改善饮用水和生产用水的质量。作为水纯化方法,通常通过过氧化氢或臭氧进行水传播污染物的氧化。某些水传播污染物的氧化有利于污染物的进一步降解和最终破坏,而无需进一步干预。

[0084] 要解决的技术问题在于提供(i)更有效、不太昂贵的纯化装置以生产纯水,特别是将饮用水中的可溶性和不溶性铅除去至低于15ppb的装置,所述纯化装置(ii)对于住宅、市政、商业和工业用途易于可放大。申请人已发展了通过目标物种凝集来解决技术问题的法拉第多孔电池(“FPC”)。本文公开了两类FPC:第一类,其使用新型电脱卤化技术以除去水中的氯、其它卤化物、氯胺消毒剂和其它卤化物衍生物,其在本文中称为电脱卤化电池(“EDC”);和第二类,其使用新型电容凝聚技术以除去金属、金属衍生物和颗粒金属,其在本文中称为电容凝聚电池(“CCC”)。申请人的法拉第多孔技术在水纯化中比常用的方法,如化学凝聚、离子交换和吸附剂显著更有效。EDC解决了降低从饮用水和从生产用水中除去氯、氯胺和其它卤化物和卤化物衍生物的成本和改善其效率的技术问题。CCC解决了降低从饮用水和从生产用水中除去金属、金属衍生物和颗粒金属的成本和改善其效率的技术问题。

附图说明

[0085] 图1.国家资源保护委员会所产生的水系统违反EPA的铅和铜规定的县的地图(左)和2012年血铅水平升高的儿童案例数(右)。

[0086] 图2.CCC核心部件的示意图。该示意图显示了CCC核心中的2对电极(每对的阳极和阴极)。CCC通常具有大于10对电极。

[0087] 图3.申请人的CCC装置与可商购的现有技术POU装置的铅除去比较。用铅含量高于EPA干预水平的不同市政用水的化学性质测试在图2中表示为“PTW”的申请人的CCC。申请人的CCC的工作性能优于所有现有技术装置。

[0088] 图4.碳酸盐溶液中的铅(Pb)的甫尔拜图显示了在施加至阳极和阴极的E和每个电极附近所产生的pH的交点处对于铅物种除去的甫尔拜操作区域。

[0089] 图5.铅(Pb)除去的凝集机制显示了铅的形态和Pb物种固定化的途径。

[0090] 图6.次氯酸盐的甫尔拜图。(Debiemme-Chouvy, Catherine&Hua, Y&Hui, F&Duval, Jean-Luc&Cachet, H. (2014). 对于“使用锡氧化物阳极防止生物淤积的电化学处理”的勘误表(Corrigendum to “Electrochemical treatments using tin oxide anode to prevent biofouling”) [Electrochimica Acta 56/28 (2011) 10364-10370]. Electrochimica Acta. 121.461.10.1016/j.electacta.2014.01.130.)

[0091] 图7.次溴酸盐的甫尔拜图。(同前)

[0092] 图8.一氯胺(NH_2Cl)的甫尔拜图。(www.sedimentaryores.net/Pipe

[0093] %20Scales/Chlorine-chloramine.html)

[0094] 图9.在所施加电压和短路电压之间循环的同时,使用可商购的微孔碳

[Spectracarb (SC) 和Kynol (KN)]、主要为介孔的碳[Calgon (CG)]、介孔碳[碳气凝胶 (Carbon Xerogel) (CX)]和本发明人的高效(HE)碳电极所通过的电荷。图例中的碳类型的顺序也是所通过的起始比电荷(y轴)迹线的顺序,除了CX具有低于HE的y轴值之外。

[0095] 图10.4-电极装置中的Kynol电极在4.3mM NaCl中的电位分布,其中原始Kynol是阳极和阴极,Pt是反电极,并且标准甘汞电极(SCE)是参比电极。以0.2V的增量,从1.6V降低至0.8V,再回到1.6V来施加电压。 $E_{0,avg}$ 表示系统的开路电压。

[0096] 图11.图11a-e显示了以碳作为工作电极,Pt涂覆的Ti作为反电极并且以标准甘汞电极(SCE)作为参比电极,以0.5mV/s的扫描速率,在4.3mM NaCl中的循环伏安图(CV)。使用布置在电解质中并且保持恒定电压和均一实验持续时间的碳电极(不同类型,如所标示的)采集CV。以扫描速率使阳极和阴极之间所施加的电压升高(ramped up),然后降低(ramped down),并且作为CV记录电流响应。除了原始(0h)电极的CV外,每幅图显示了在以2.0V的恒定施加电位使用电极3和6小时后所进行的加速氧化研究的结果(3h和6h迹线)。图11a显示了微孔SC的CV。在电化学氧化3小时后, E_{pzc} 向右位移,表明在含氧官能团和碳电极的碳表面之间形成共价键。6小时后,零电荷电位(E_{pzc})不再存在,并且电流显著降低,表明孔塌缩(collapse)。对于微孔KN,在图11b中观察到相同趋势。图11c显示了CG,主要为介孔的碳的CV。在电化学氧化3和6小时后, E_{pzc} 向右位移,但是由于塌缩的孔而维持了电流。图11d和11e,分别为介孔CX和介孔HE,遵循图11c中对CG所观察到的相同趋势,但是由于提供更大电流响应的更高电化学活性表面积,与CX相比,HE在3h和6h,在CV图内显示出更大的面积。CX的孔径比HE大10X,其与电极的稳定性和最终寿命相关;然而,CX的孔径越大,其提供的表面积比HE小得更多。

[0097] 图12.实验室规模的电容凝聚装置。

[0098] 图13.显示固定化铅物种的最终命运的SEM显微照片和EDX映射(mapping)。在以下通过在每个相应灰度图中的最亮对比度所表示的3幅图中映射了碳(C)、铅(Pb)和氧(O)。在照片的灰度当量中,碳电极显示为黑色,铜显示为灰色。EDX定位图的彩色照片是可获得的。

[0099] 图14.现有技术活性碳填料塔(图a)和申请人的CCC装置(图b和c)实验的穿透曲线。左侧的y轴已对初始铅浓度归一化:(a) 126ppb, (b) 296ppb和(c) 10,000ppb。右侧的y轴显示了对于所处理的体积,除去的总Pb的mg数。

[0100] 图15.在1.2V的D0还原。D0还原产生了过氧化氢,有效的氧化剂。

[0101] 图16.Pb的甫尔拜图。(Schock, M. R., Hyland, R. N., 和 Welch, M. M. (2008) .Occurrence of contaminant accumulation in lead pipe scales from domestic drinking-water distribution systems. Environ. Sci. Technol. 42 (12), 4285-4291)

[0102] 图17.显示:(a) 氢氧化铜[Cu(OH)₂]形成和(b)铜电沉积或电镀[Cu_(s)]的除去方法的Cu的甫尔拜图。(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-pourbaix-diagram.svg)

[0103] 图18.Ni的甫尔拜图。(Ciesielczyk, F., Bartczak, P., Wieszczycka, K., Siwinska-Stefanska, K., Nowacka, M., 和 Jesionowski, T. (2013) .Adsorption of Ni (II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. Adsorption. 19, 423-434)

[0104] 图19.Fe的甫尔拜图。(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_

Diagram_of_Iron.svg)

[0105] 图20.Mn的甫尔拜图。(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mn_pourbaix_diagram.png)

[0106] 图21.Al的甫尔拜图。(https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm)

[0107] 图22.Zn的甫尔拜图。(https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zn_pourbaix-diagram.svg)

[0108] 图23.具有堆叠电池设计的EDC装置的示意图(其中,1-输入流,2-处理流,3-电引线,4-外壳,5-电极1A,6-集电器,7-电极1B,8-进料垫片(任选),9-隔膜,10-电极2A,11-电极2B)。装置底部中的进料(流入物或输入流)流向前通过电池外壳壁附接的环隙,然后在电极表面上向心流动至轴向通道,然后通过轴向通道排出(流出物或输出流)至FPC出口。进料垫片是任选的;进料垫片(图23和29中所示)是可以任选地添加以对于流通流产生较大的流动通道的位于阳极和阴极之间的附加材料层。

[0109] 图24.对于使用Calgon作为两个电极所实施的EDC实验,作为以300-500ml/min的流速处理的体积的函数的施加电压和电流暂态。在~1500和~1600加仑的电流尖峰是由于噪音(电引线的偶然机械运动)所造成的并且可以忽略。在~1800加仑,将操作从施加恒定电压改变为施加~0.2A的恒定电流,如作为直线所观察到的。在该条件下所观察到的电压下降(电压读数为负值,但是总电池电压随恒定电流而升高)是施加恒定电流的后果。还在恒定电流发生了后续切换,但是电压快速达到截止值,并且系统的表现与恒定电压时基本相同。

[0110] 图25.在1.2V的施加电位下在(a)阴极上的铜的沉积,和在(b)阳极上无沉积。在照片的灰度当量中,碳电极显示为黑色,铜显示为灰色。阴极上沉积的铜的彩色照片是可获得的。

[0111] 图26.实验后,在阴极表面的隔膜上沉积了锈色Fe-氧化物。在照片的灰度当量中,碳电极显示为黑色,铁显示为白色隔膜上的灰色沉积物。阴极上沉积的铜的彩色照片是可获得的。

[0112] 图27.(a)具有白色沉淀的碳布和(b)所述布的扫描电子显微镜(SEM)显微照片显示了Pb晶体。

[0113] 图28.来自图27的Pb晶体的EDX映射通过铅和氧两者的存在确认晶体是铅氧化物。在通过每个相应灰度图中的最亮对比度所表示的右侧3幅图中映射了碳(C)、铅(Pb)和氧(O)。EDX映射的彩色照片是可获得的。

[0114] 图29.辊轧电池设计的示意图(其中,1-阳极,2-垫片,3-阴极,4-输入流,5-纯化流,6-电接触),其中将连续的隔膜和多孔碳基电极材料物理辊轧成螺旋以产生具有通过多孔碳电极的多个,主要是流过,通过流径的圆柱体。

[0115] 图30.使用Kynol作为两个电极所进行的EDC实验。显示了作为以500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的总氯浓度和施加电压。

[0116] 图31.使用Kynol作为两个电极所进行的EDC实验。显示了作为以500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的游离氯浓度和施加电压。

[0117] 图32.使用Kynol作为两个电极所进行的EDC实验。显示了作为以500ml/min的流速

所处理的体积的函数的进料和产物流中的氯胺浓度和施加电压。

[0118] 图33.使用Kynol作为两个电极所进行的EDC实验。显示了作为以500ml/min的流速所处理的体积的函数的在用EDC处理自来水后的总氯、游离氯、氯胺和过氧化物的除去百分比和施加电压。

[0119] 图34.使用氧化的Kynol作为一个电极并且使用Fuel Cell Earth作为另一个电极所进行的EDC实验。作为以300-500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的总氯浓度和施加电压。

[0120] 图35.使用氧化的Kynol作为一个电极并且使用Fuel Cell Earth作为另一个电极所进行的EDC实验。作为以300-500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的游离氯浓度和施加电压。

[0121] 图36.使用氧化的Kynol作为一个电极并且使用Fuel Cell Earth作为另一个电极所进行的EDC实验。作为以300-500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的氯胺浓度和施加电压。

[0122] 图37.使用氧化的Kynol作为一个电极并且使用Fuel Cell Earth作为另一个电极所进行的EDC实验。作为所处理的体积的函数的在用EDC处理自来水后的总氯、游离氯、氯胺和过氧化物的除去百分比和施加电压。

[0123] 图38.使用Calgon作为两个电极所进行的EDC实验。作为以300-500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的总氯浓度和施加电压。

[0124] 图39.使用Calgon作为两个电极所进行的EDC实验。作为以300-500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的游离氯浓度和施加电压。

[0125] 图40.使用Calgon作为两个电极所进行的EDC实验。作为以300-500ml/min的流速所处理的体积的函数的进料和产物流中的氯胺浓度和施加电压。

[0126] 图41.使用Calgon作为两个电极所进行的EDC实验。作为所处理的体积的函数的在用EDC处理自来水后的总氯、游离氯、氯胺和过氧化物的除去百分比和施加电压。

发明内容

[0127] 为了提高使用通常在恒定施加电位下操作的电化学装置,从水中除去金属和卤化物污染物的效率,申请人将电容吸附、电池电极附近或上的法拉第反应以及电极孔口直径形态组合产生了新型电化学装置,法拉第多孔电池。法拉第多孔电池中最重要的事在于可以长期在阳极(使用水的碳氧化)和阴极(溶氧还原)两者处产生反应和改变pH的碳基材料的选择和使用。具有正确孔隙度和本体(bulk,整块)材料性质的碳材料可以在延长的一段时间内产生这些反应,其将使得能够与要从水溶液中除去的进入成分(目标物种)靶向反应。

[0128] 下一个设计考虑是阳极和阴极之间的间距。随着间距降低,同时维持电极之间的电绝缘,更快的反应速率是可能的,其将限制要完成的某些“反应和固定化”过程所需的停留时间。电极间距通常小于1mm,并且优选地尽可能靠近,而不导致阳极和阴极的短路或者不导致FPC内不可接受的压降(其结果是停留时间升高和流速降低)。优选的电极间距为小于1mm,优选地小于200微米,更优选地小于50微米并且最优选地小于20微米。

[0129] 一些种类的目标物种将通过物理截留(“物理吸附”)吸附在或者通过电学吸引

（“电容吸附”）吸附至电极。其它种类的目标物种是直接或间接产生固定在电极上的新的种类的目标物种的反应（通常，氧化）的起始材料。固定化从溶液中除去了目标物种。以电极间的给定间距和相匹配的碳电极材料性质，基于输入流中目标物种的甫尔拜图，选择施加至阳极和阴极的电位。表1显示了多种目标物种的FPC参数的实例。例如，为了除去铜，通过镀在电极上的固定化可以对于0至14的pH区域，在相对于NHE的 $\sim 0.3\text{V}$ 至 -0.4V 范围内的电位下发生。另外，可以在相对于NHE高于 0V 的电位和高于4的pH值下，在阳极以氢氧化铜($\text{Cu}(\text{OH})_2$)的形式发生沉淀（参见图17）。在法拉第多孔电池中，约 0.4V 的总电池电位对于铜的除去是所期望的。

[0130] 可以在类似机制，但在不同的电压区域下除去其它目标物种。例如，可以在电极表面上产生的pH和电位下发生铅沉淀。在比相对于NHE的 $\sim -0.4\text{V}$ 更负的电位和0至14的pH区域，铅可以作为固体镀在阴极。如果pH保持 >1.5 并且使用相对于NHE $>0.5\text{V}$ 的电位，则阳极处的沉淀还可以作为 PbO_2 发生（图16）。最终，来自阴极处所产生的 H_2O_2 的氧化还可以导致目标物种沉淀。阴极附近的溶氧（“DO”）的还原速率取决于阴极碳的氧化，例如，通过阴极 E_{PZC} 的氧化变化或者由于原位使用。

[0131] 使用材料的甫尔拜图可以限定除去所关心的目标物种的法拉第多孔电池中所需的pH和电压。法拉第多孔电池包含一系列多孔碳阳极和阴极，其通常由还原的阴极（负 E_{PZC} 和正表面电荷）和原始阳极（尽管在使用期间，阳极经历了正 E_{PZC} 位移（（负表面电荷））组成，并且通过在电极上施加小电压，例如， 1.2V 来操作。图2显示了FPC的CCC实施方式的示意图。将要纯化的水性输入流通过电池的入口引入到FPC中；FPC中的电极浸没在水流中并且从通过流中除去目标物种。在除去FPC中的目标物种后，将通过流通过出口排出电池以用于使用、储存或进一步处理。将电池的电极连接至可以向给定电极施加 E^+ 或 E^- 的电源。FPC的核心创造步骤在于施加至电池阳极的 E^+ 和施加至电池阴极的 E^- 、电极材料的孔口直径形态和所选的甫尔拜操作区域的精确匹配，借此改善了纯化效率并且改善了成本/收益。甫尔拜图操作区域显示了基于所施加的 E 和pH的形态。在FPC中，通过施加至电极的电位 E^+ 和 E^- 推动形态。较在未处理的电极上发生的常规吸附，以优化的孔口分布（“PMD”）形态电极，在所选的甫尔拜操作区域中维持FPC操作大大提高了目标物种的除去。

[0132] 优选的平均孔口直径在 0.8nm 至 50nm 的范围内，并且更优选的平均孔口直径范围为 2nm 至 20nm 。施加电位导致了目标物种的氧化还原反应（例如，电镀、氧化、还原、过氧化等）并且驱动了将改变阳极（酸性）和阴极（碱性）处的局部pH区域的碳电极上的法拉第反应。通过施加电位控制目标物种的反应以及pH的变化的组合。所施加的 E 通常处于恒定电压并且在稳态将达到接近恒定电流。通常，施加电压决定FPC内将发生哪种法拉第反应。FPC将从通过流除去目标物种而不使用处理的（即改变 E_{PZC} 的）电极，但是当使用处理电极时，某些水化学中的目标物种的除去可以更大。如果使用处理电极，则工作电压窗（阳极 E_{PZC} 和阴极 E_{PZC} 之间的电位差）通常在 0.3V 至 1.23V 的范围内。

[0133] FPC发明将目标物种（例如，铅、铁、锰、镉、铬、氯、氯胺等）的（物理和电容）吸附与通过优化电极孔隙度、所施加的 E 和甫尔拜操作区域的所吸附的目标物种的固定化（也称为凝聚）相结合。（i）物理吸附；（ii）电容吸附；（iii）电化学pH调节和目标物种固定化；（iv）电化学生过氧化物（ H_2O_2 ）的产生；（v）电沉积（例如，电镀、电泳沉积）；（vi）电化学生氧化或还原；（vii）沉淀；（viii）孔口直径形态，（ix）电极处理，（x）电极间距，和（xi）流过相对于流通相

对于碳极电池设计的优化取决于目标物种、输入流水化学和通过流水化学。

[0134] 还原仅发生在FPC的阴极。电化学还原通常被描述为对电池所施加的电位。基于施加电压的量、电极的材料性质和水溶液的化学性质,自发发生阳极和阴极之间的电压分布。

[0135] 本发明的一个实施方式在于电容凝聚系统和使用通过以下中的一种或多种方法从输入流中除去对其存在甫尔拜图的金属离子或颗粒金属的一种或多种电容凝聚电池的方法,所述金属例如As、Se、Pb、Ni、Zn、Al、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu,所述方法中的每一种是CCC参数:(i)物理吸附;(ii)电容吸附;(iii)电化学pH调节和金属固定化;(iv)电化学过氧化物(H_2O_2)的产生和金属氧化;(v)电沉积(例如,电镀、电泳沉积);(vi)电化学氧化或还原;(vii)沉淀;(viii)孔口直径形态,(ix)电极处理,(x)电极间距,和(xi)流过相对于流通相对于碳极电池设计。CCC可以从水除去铅以产生对于饮用水或灌溉用水,铅浓度低于15ppb的EPA干预水平的水。

[0136] 与现有技术装置相比,申请人的CCC对于铅及其它金属具有更高的特异性,除去溶解和颗粒铅及其它金属,具有可以以年而不是以天或周测量的装置寿命并且使用低成本材料。申请人的CCC通过将电化学和碳材料组合以提供不被水中其它成分,如铁、挥发性有机化合物(VOC)、颗粒和天然有机物(NOM)饱和、污染或抑制的系统,从而实现了其寿命和效率。申请人的装置寿命比碳滤、离子交换过滤、沸石吸附剂和反渗透(RO)的现有技术长多倍。

[0137] 将优化的PMD、施加的E、化学操作和电化学操作在CCC中组合有利于铅在碳电极上的固定化(凝聚)。从溶液中永久性除去所吸附的铅(图13)。这种方法易于可适用和可应用于铁、锰、镉、铬及其它金属和金属衍生物的处理。“调节”CCC主要表示选择(i)CCC阳极和阴极之间所施加的电压,其基于(ii)目标物种甫尔拜图中操作区域的分析和选择,以及(iii)选择使目标物种的除去最大化的CCC碳电极的孔口直径形态。可以使用来自CCC的流出物而不进一步处理或者可以使流出物流向EDC、CCC或现有水纯化电池中的一种或多种以进一步除去其它目标物种。可以任选地通过电极处理进一步优化调节。

[0138] 可以利用金属形态和化学性质以高效力和选择性来选择性地从水除去铅(及其它目标金属),而不考虑水化学性质。通过这种操作,申请人的CCC(i)可以从饮用水源电化学、化学和物理除去铅及其它目标物种,从而消除了对目前所必需的并且由不同输入流条件和pH所推动的多种分离技术的需要,和(ii)解决了提供更有效、不太昂贵、可放大的用于纯化饮用水和生产用水的装置,特别是将可溶性和不溶性铅除去至低于15ppb的装置的技术问题。对于改善目标物种的凝集,特别是对于金属的除去,输入流pH的调整可以是所必需的。

[0139] 在FPC技术的EDC实施方式中,“调节”EDC参数以从EDC流入物中除去其它非金属目标物种,例如,氯、氯胺和其它卤化物以及卤化物衍生物。“调节”EDC主要表示选择(i)EDC阳极和阴极之间所施加的电压,其基于(ii)目标物种甫尔拜图中操作区域的分析和选择,以及(iii)选择使目标物种的除去最大化的EDC碳电极的孔口直径形态。可以使用来自EDC的流出物而不进一步处理或者可以使流出物流向EDC、CCC或现有水纯化电池中的一种或多种以进一步除去其它目标物种。可以任选地通过电极处理进一步优化调节。在以下以及附图中的表2和表3中列出了装置的特征和益处。

[0140] EDC或CCC任选地使用了由碳制成的处理的阳极和阴极,其中与原始电极

(pristine electrode)的 E_{pzc} 相比,所述电极之一或两者的 E_{pzc} 已改变。改变电极的 E_{pzc} 可以(积极或消极地)改变发生的反应动力学。仅改变阳极或仅改变阴极或者改变两类电极,以及使用多少 E_{pzc} 改变,取决于输入水的化学性质和目标物种。

[0141] 当将高达3V的电位施加于电极时,对于避免或减少电解或水解离,碳电极优于金属电极。大于1.23V的施加电位(“超电位”)可以引起水电解,其产生了危险的氢气。在 $<2V$,金属电极可以引起氢气产生;相反,碳电极可以保持更高的施加电压,同时避免大量水电解。

[0142] EDC的创造步骤在于:(i)通过特异性碳电极和施加电压,降低了减少氯和氯胺(导致味道和气味)所需的电耗,(ii)可以按需使用或者作为连续处理使用,(iii)可缩放性非常好,设计简单,其提供了成本显著较低的POU/POE装置以及成本较低的市政、商品化和工业大规模系统,(iv)与常规碳块(如活性炭/活性炭)类似的性能,但是需要显著较少的碳,(v)使用更短的停留时间,类似的游离氯的除去性能,(vi)较少碳的使用,(vii)更长的电极寿命,特别是对于氯和氯胺的除去,(viii)对于具体除去量和输出水质的精细控制,(ix)对于目标物种除去相对于电极寿命的平衡率的更好控制和(x)可以通过对FPC电极选择碳来调整FPC的成本/收益。

具体实施方式

[0143] 在电容充电过程期间,出于能量储存、脱盐或其它有用的电容技术的目的,使用恒定电流或电压来对电极表面充电。基于预期应用,电极的充电以及后续的放电经常将在电压和电流范围内进行数千个循环。由于(i)它们的高比表面积和所产生的高电容和(ii)添加官能团以实现改善尤其是金属及其它目标物种除去、能量储存和去离子(例如,海水或微咸水的脱盐)的表面修饰的机会,由活性炭制成的碳电极通常将用于这些电容基充电和放电过程。活性炭是一种处理以具有多个提高吸附或化学反应可用的表面积的小型、小体积孔的碳的形式。FPC可以用于纯化废水、冷却水、洗衣废水、待纯化以用于人消耗的水、待纯化以用于农业的水、待纯化以用于园艺的水、待纯化以用于食品的水、待软化的水、待纯化以用于人消耗的海水、待纯化以用于实验室使用的水、待纯化以用于人消耗或农业使用的微咸水和待纯化以用于医学使用的水。

[0144] 碳电极中的孔径分布是在现有水纯化技术中被忽略的重要FPC参数。

[0145] 电极性质如表4所示;在表4首列中列举了电极供应商。就维持所通过的电荷而言孔径或孔口直径(“PMD”)是极其重要的并且与EDC电极的寿命直接相关。PMD通常用作碳电极内相关孔通道的直径的表示。图9表明了PMD对所通过的电荷的稳定性的影响。在反复施加电压或电位,然后施加反向电压或电位(或者阳极和阴极的短路或开路)循环后,孔通道(并且甚至孔口)可以“塌缩”(更准确地,孔变得堵塞)。孔口变得“被覆盖”和/或孔通道变得“封闭”,从而降低了碳的表面积(尤其是,孔通道的直径和长度),从而孔不再能有效起作用。“覆盖的”孔口阻挡了向孔内部的进入。孔口覆盖和孔通道塌缩导致现有技术电池的电极性能降低和最终损坏。

[0146] 在FPC中,如果电离,则由于化学键中电子的不对称分布而具有电荷或具有部分电荷的目标物种可以由于施加电位而被吸引至碳电极,所述施加电位产生驱动力以将目标物种移动至接近(或接触)碳电极。目标物种的非离子和非带电物种可以与电极表面碰撞。一

且和电极表面接触,则可以发生很多目标物种固定化的途径。可以控制局部和大的pH摆动以电化学产生碱性环境,其将产生例如在电极附近或电极上沉淀并且截留在电极孔中的不溶性金属氧化物。阴极处的法拉第反应,如氧还原反应可以产生过氧化氢,其可以扩散远离电极并且氧化极为贴近的目标金属分子:过氧化氢进行无差别氧化。当更接近电极的目标物种处于局部较高浓度时,过氧化氢氧化目标物种的统计学概率更高。还可以在目标物种和电极之间发生其它法拉第反应,如直接电子传递(还原或氧化)。一旦已将目标物种吸引至电极表面,则碳电极可以(1)将电子从电极传输至目标物种并使其还原,从而将其沉积在电极上,或者(2)将电子从目标物种传输至碳电极并将目标物种氧化成不溶性氧化物或氢氧化物,或者氧化成可以通过其它电子传递反应或pH调节固定化的反应性更强的物种。沉淀的物种和电学吸引的物种被截留在电极孔中。

[0147] 活性碳中真实孔的尺寸和体积基于给定孔的形状、扭曲度(其通常与孔径变化有关)和通道长度。基于活性炭的显微照片,并且基于激活和/或合成程序,活性碳中的一些孔可以是管状通道、多边形通道、球形室、表面裂缝等。通道和室可以是“死端”或“贯穿”的(即具有两种表面外观的通道或室,也称为“孔口”,在两个孔口之间具有通道连续性)。活性碳中的孔概括为具有平均孔通道直径(在下文中“孔通道直径”)和平均孔口直径的管状通道。测量大量活性碳中很少具有恒定孔通道直径的数十亿个孔的真实孔通道直径是艰巨的任务,并且在本文中未报告。作为一般情况,将孔通道直径假定为与孔口直径相同。

[0148] 孔口,即孔对电解质的开口的直径对孔对于吸附的利用和对电容凝聚中的多次循环性能具有主要影响,并且在小孔口直径中,具有突出影响。较大的孔口直径(并因此,孔口表面积)将提供孔通道和电解质之间显著的接触面积。小孔口直径将具有更有限的接触面积(即“孔口表面积”)。IUPAC将孔口直径定义为微孔、介孔和大孔,其孔口直径分别为<2nm、2-50nm和>50nm。吸附介质的寿命与材料表面上存在的孔口直径直接相关。以下将解释在使用活性碳电极的重复吸附和解吸循环后,“孔口覆盖”,也称为孔口封盖的概念和衍生。在FPC的重复极性变换循环后,孔口“覆盖”或“封盖”,并且孔通道“塌缩”,从而孔的表面积不再能在目标物种的截留和吸附中有效起作用。

[0149] 申请人引入电容凝聚技术的装置很好地将加标至多达~300ppb浓度的铅的样品中来自自来水的可溶性(溶解的)和不溶性(颗粒)铅物种除去至低于EPA干预水平。甚至通过输入流中低至5ppb浓度的铅(很好地低于干预水平)证明了有效的铅除去。原型装置实现了相对于自来水中通常存在的其它成分如钙(Ca^{2+}) $\geq 90\%$,并且通常>99%的铅特异性。申请人的电容凝聚发明能够在硬碱性水中实现这种性能,其中铅物种趋于形成难以通过商品化成品产品除去的络合物种。出乎意料地,CCC也能够除去可溶性(溶解的)和不溶性(颗粒)铅、砷、镍和铜物种。

[0150] 在一个实施方式中,申请人的电容凝聚发明提供了用于铅除去的,不考虑输入水源条件:硬度、pH、碱性和消毒类型,能够以最少1加仑/分钟(gpm)的流速满足NSF/ANSI 53和61认证的POU/POE水纯化装置。另外,装置(i)对目标金属,例如,砷、铅、镍、铜、镉、铅、锰、汞和放射性金属是高特异性的,(ii)更可靠的,(iii)更有效的,和(iv)比现有技术方案持续时间更长。申请人的电容凝聚电池提供了更有效、不太昂贵且可缩放性更好的水纯化装置,其将可溶性和不溶性铅除去至低于15ppb并且适合于住宅以及放大至高通量系统。以下详细实施例关注使用电容凝聚电池的铅除去,但是CCC参数的调整允许“调节”CCC以除去存

在甫尔拜图的任何其它金属或金属衍生物,如砷、镉、锰和汞,以及Se、Ni、Zn、Al、Sc、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。

[0151] 在图3中所示的面对面直接比较中,申请人的CCC优于可商购的POU/POE水纯化装置,如Brita® Longlast™和Brita® PUR过滤器以及Calgon GAC过滤材料。基于肯塔基州列克星敦市中的市政用水系统供给的水化学的变化,在不同的两天测试时,Brita® Longlast™水罐过滤器具有完全不同的表现。这种不同的性能强调了对在每天发生的不同的水化学性质中具有良好表现的更可靠的装置的需要。在两种情况下,申请人的发明优于Brita® Longlast™装置。

[0152] 可溶性铅离子通过物理和/或化学吸附吸附至碳电极,这是良好记录的过程(J.Chem.Technol.Biotechnol.2002,77,458-464,Shekinah,P.;Kadirvelu,K.;Kanmani,P.;Senthilkumar,P.;Subburam,V.和Carbon.2004,42,3057-3069,Swiatkowski,A.;Pakula,M.;Biniak,S.;Walczyk,M.),并且在施加电位下经历了另外的在阴极上的电吸附。还可以利用pH调节来控制自来水中的铅形态。在1.2V的操作电压下(如图4所示),整个装置的电位分布在阳极获得了+0.9V,并且在阴极获得了-0.3V,并且pH在电极之间波动,从而整体产生了接近中性的pH。然而,尽管整体pH保持相对恒定,但是存在从酸至pH 2至碱至pH 10的明显pH摆动(也称为“塞”),其在电极表面上赋予了显著的酸/碱化学性质变化。将每个电极处的电压和pH与甫尔拜图相关,可以选择操作条件以在给定水化学中获得所期望的铅形态(图4,其中DIC是溶解的无机碳)。使用电容去离子作用(CDI),使用类似方法操纵pH以除去硼酸。Electrochimica Acta.2011,56,248-54,Avraham,E.;Noked,M.;Soffer,A.;Aurbach,D.对于大部分住宅和商品化使用,输入流压强小于60psi,并且与入口压强相比,电极的多孔性通常在FPC出口处避免了大于20psi的降低。

[0153] 在CCC中的操作期间,同时发生了多种铅除去的作用机制:物理和电化学吸附、获得酸/碱化学性质的pH调节,和产生铅氧化物及其它不溶性物种的电化学/化学氧化。通过实验数据验证了施加电位和H₂O₂产生对自来水中铅除去的影响。如表5所示,在开路时,存在碳电极对铅的一些物理吸附。在短路时,铅除去稍微改善,但是在1.2V施加电压发生了最显著的结果,其中铅浓度降低至接近0ppb。在实验中所使用的CCC中,“进料”是输入流,并且“处理的”是输出流。

[0154] 图4,在碳酸盐水溶液中的铅(Pb)的甫尔拜图中,显示了施加至阳极和阴极的E的交点处,CCC中铅物种除去的甫尔拜操作区域。在流通电池中,图2显示了在阴极开始时,pH区是酸性的(pH 2-3),而在阳极开始时,它是碱性的(pH 9-10)。在流通电池设计中(图2),这些pH区域是在电极表面发生并且获得pH从2-10的波动的反应的结果。在图4中,Pb²⁺在更深色的PbO₂和Pb区域之间的大部分白色区域(约pH 7)中是处于溶液平衡的;然而,在阳极和阴极最近的溶液中,Pb²⁺变得(i)反应性或(ii)作为其它Pb物种固定化。图5显示了从溶液除去Pb的反应机制。在流通电池中,阳极(处于0.9V的所施加的E,从阴极产生的pH发出)附近的碱性(pH 9至pH 10)区域,Pb²⁺作为PbCO₃-2Pb(OH)₂、2Pb(OH)₂和PbO₂固定化(吸附在阳极上)。在阳极附近的碱性区域中,Pb²⁺也形成了离子化合物和氢氧化铅(如图5中的中间方框所示),其然后氧化成PbO₂、Pb₃O₄和Pb(OH)₂,然后固定(吸附)其反应产物。仍在流通电池

中,在阴极从溶氧还原产生并且与从具有-0.4V的所施加的E的阳极发出的酸性pH (pH 2至pH 3) 组合的过氧化氢是有效的氧化剂。过氧化氢扩散到流通流中,包括阳极附近的区域,在此它将如上所述的中间反应中的铅物种氧化。借此,从溶液中除去固定化的铅物种。其它铅物种对通过与过氧化氢的反应的固定化敏感,所述过氧化氢是通过阴极处氧的还原所产生的(“过氧化作用电池”)。Water Research. 2017, 120, 229-237, Tang, W.; He, D.; Zhang, C.; Kovalsky, P.; Waite, T.D. 在混合系统中, FPC可以使用与过氧化作用电池的串联以提供升高的铅除去。

[0155] 在EDC中,想到用化学-电化学-化学-电化学反应级联串联来分解游离氯和氯胺。通过目标物种的甫尔拜图,将pH和操作电压相关联。以下提供了次氯酸盐、次溴酸盐和一氯胺的实例,并且分别如图6、图7和图8所示。基于每个电极处的pH和电位分布,可以通过选择要应用的pH和电压来控制目标物种。这种校正过程确定并且控制了哪种物种在哪种电压下并且在给定进水化学性质下分解。在图6-8中,y轴是相对于标准氢电极(SHE)的阳极和阴极之间所施加的电压,并且x轴是pH。

[0156] 参考图6,在相对于NHE的<1.5V的阳极电位和跨阳极和阴极施加的<2.5V的总电池电位下,电化学产生的过氧化氢与pH>7的溶液中的“游离氯”反应。来自碳阴极的次氯酸(HOCl)和次氯酸根(OCl⁻)的直接电化学还原将它们转化为游离氯离子和水。然后,氯离子被电容吸附(固定化)。尽管对pH无上限(例如,H₂O₂可以用于使来自苛性/氯味洗涤器的流出物脱氯),但是实际上,优选pH 8.5以提供瞬时反应。

[0157] 参考图7,在相对于NHE的<1.2V的阳极电位、相对于NHE的>-1.0V的阴极电位和跨阳极和阴极施加的<2.2V的总电池电位下,电化学产生的过氧化氢与pH>7的溶液中的“游离溴”反应。来自碳阴极的次溴酸(HOBr)和次溴酸根(OBr⁻)的直接电化学还原将它们转化为游离氯离子和水。然后,溴离子被电容吸附(固定化)。

[0158] 参考图8,一氯胺的甫尔拜图,在相对于NHE的<1.4V的阳极电位、相对于NHE的>-1.0V的阴极电位和跨阳极和阴极施加的<2.4V的总电池电位下,在酸性条件下氯胺中的直接电化学变化产生了铵盐。电化学产生(在EDC阴极)的过氧化氢与氯胺直接反应以产生产物:氯离子、亚硝酸根离子、质子(酸)和水的混合物。氯胺与电化学产生的过氧化氢反应以产生氨,其将以2种方式进一步反应:1)与电化学产生的过氧化氢反应以获得氮气和氢气和水的混合物,或者2)与酸反应以获得铵盐。氯胺也将在级联过程中直接与电化学产生的酸反应以获得三氯胺,其在水中转化为次氯酸。

[0159] EDC通常以跨阳极和阴极施加的<3.0V的总电池电位操作;基于目标物种和输入水的化学性质,在EDC中跨阳极和阴极施加的<3.0V的总电池电位通常在1.0V至3.0V之间。

[0160] 如图9所示,SC、KN和CG碳电极的活性表面区域由于暴露于施加电压循环而降低。所通过的CX比电荷在重复循环内是稳定的,但是低于所测试的其它碳。相反,在约220次循环后,申请人的与PMD一起配制的HE电极的表现优于其它电极,并且维持了优越的性能。在SC、KN、CG和CX电极中,在表面上形成氧化物基团,从而导致孔覆盖和孔塌缩,从而导致耐受性升高(整体氧化)。作为另外一种选择,氧化物基团可以形成耐受性氧化层(表面氧化)。根据欧姆定律,两种情况需要施加电压升高以维持相同的电流量,以补偿耐受性中的这种升高: $V=IR$,其中V是电压(V)、I是电流(A),并且R是电阻(Ω)。

[0161] 图10显示在给定施加电压下,在CCC中的阳极和阴极之间将存在电位分布;电压将

在电极之间分离,其可以不相等。例如,如果将1.6V施加于FPC,则阴极可以处于相对于SCE的-0.9V,阳极处于相对于SCE的+0.7V(图10)。这进而影响FPC操作参数和EDC中的每个操作循环中所执行的极性切换频率。活性表面区域、碳材料和施加电压等影响电位分布。电极的 E_{pzc} 影响电极初始使用期间所施加的E的分布,并且电位分布轻微变化。阳极和阴极的法拉第反应速率的平衡最终稳定了电位分布。

[0162] 图11中所示的加速氧化研究显示了通过微孔碳所观察到的孔“塌缩和覆盖”的影响。这强调介孔碳可以处理大的施加电压,同时维持充电效率并避免孔塌缩和覆盖的影响。FPC装置中使用的PMD的小心选择大大提高了装置的可靠性和寿命,并借此降低了水处理的成本。

[0163] 图12中显示了实验室规模的CCC系统。电容凝聚系统提供了相对于非金属离子的>50%的铅除去选择性。在除去铅的(使用CCC参数)调节的CCC(“铅除去CCC”)中,铅除去可以接近100%。在铅除去CCC的一个实施方式中,将多个氧基表面基团加入至电极,并且以1.2V的CCC操作电压,在对于~50ppb的铅自来水输入流的所有情况下,实现了低于15ppb的铅除去。如本文所引入的USAPP 62/702286中所述,使用羧基官能化的电极(也称为处理的电极),铅除去CCC将输出流中的铅浓度降低至仅0.05ppb,相当于99.9%的去除效率。

[0164] 对于铅浓度高达~10ppm的自来水的连续5加仑处理,与 Ca^{2+} 相比,溶解铅的除去选择性一致地 $\geq 99\%$ (表6),如通过ICP-MS所确认的和作为物种除去百分比所计算的。过滤后的电极的扫描电子显微术(SEM)和能量色散X射线光谱(EDX)分析确认了铅的固定化,如图13所示。

[0165] 为了进一步研究施加电位对铅除去的影响,在无施加电位(被动过滤/物理吸附)的情况下用装填了活性碳的填料柱过滤加样了(spiked with,掺有)铅的自来水并与在1.2V(主动过滤/电容凝聚)操作的CCC相比较。将相同量的碳和流速用于两个实验。图14显示了这些研究的穿透曲线。填料柱开始吸附铅,如通过浓度的急剧降低所表示的,但是仅在~0.3L水通过碳后,它开始饱和。相反,CCC能够过滤5加仑(~19L)高达非常惊人的10,000ppb的水并维持性能,其一致地将铅除去至低于2ppb浓度。这外推至每克碳电极除去 $\geq 1g$ 铅的估计装置能力。图9中所示的原型装置将获得 $\geq 500g$ 铅的整体能力,相当于假设输入流铅浓度为150ppb,~880万加仑的理论体积容量;其它因素影响POU构造中的CCC性能并且获得了100,000加仑的预测CCC体积容量。相反,当前的POU过滤器仅具有约1,500加仑的体积容量。

[0166] 另外,在1.2V施加电位下,过滤后测量到降低至~10%饱和的溶氧(DO),相当于<1ppm的DO,和1.25ppm的 H_2O_2 (图15)。这些观察结果显示铅除去受电位和 H_2O_2 产生的组合的影响。图4中的甫尔拜图强调了敏感的铅形态如何在水化学性质,如pH和电压波动中适度变化。这些机制的组合获得了通过在CCC中使用的电容凝聚所观察到的益处。

[0167] 为了测试申请人的CCC装置的限制,通过CCC处理了铅浓度低至5ppb和高达10,000ppb的自来水。在所有情况下,在1.2V的施加电压下,成功除去了铅(表7)。甚至在其中由基于平衡的吸附组成的被动过滤起作用的高度稀释条件下,电容凝聚活性过滤以 $\geq 99\%$ 的选择性表现优良(表6)。

相对于现有技术装置,重要的CCC装置性能改善:

[0168]

- 99.9%铅除去
- 对于低至~5 ppb 的铅, 维持 $\geq 99\%$ 的选择性
- 开发的主动铅过滤系统(电容凝聚)
- 永久性铅除去

[0169] 通过添加更多的电容凝聚电池和/或在每个电池中使用较大的电极,制造了高通量CCC系统。这些较大的系统以1gpm或更高的流速提供了150ppb至 ≤ 10 ppb的铅除去效力。

[0170] 表1中显示了对于使用FPC的Al、Ag、Au、Br、Cl、Co、Cu、Fe、Hg、Ir、Mn、Pb、Pd、Pt、Ni、Zn和氯胺的除去优选的施加的E。

[0171] 即使输入流具有铅含量、水硬度、碱性、消毒剂和pH的不同组合,CCC系统将铅除去至低于EPA干预水平。水化学性质将影响铅形态(例如,市政用水化学性质中的每日变化,上图4显示了其影响)。目前,不存在可以处理处于其所有形式的铅的一种装置;现有技术装置通常在高pH使用物理截留并且在低pH使用沸石媒介物。相反,CCC可以除去饮用水源中通常存在的所有形式(物种(species,种类))的铅。

[0172] 基于水的类型,研究了不同的操作参数。内部材料腐蚀是电化学基系统的常见问题,然而在FPC系统中很少观察到腐蚀迹象;将内部组件设计并且将材料选择为对电化学腐蚀和化学腐蚀极其稳健、稳定和惰性的。在本发明的一个实施方式中,如果发现铅在开/关操作后或者由于氯胺的添加而渗出,则可以将FPC系统设计为在不使用时切换至开路或小电位,并且添加廉价的碳块前置过滤器以除去氯胺。如果发现小片碳布随时间剥落,则添加任意的后置过滤器。

[0173] 对于特定水化学性质的操作调整。向给定FPC装置进料的典型输入流的分析允许调整以优化特定水化学性质的操作参数(调整是优化铅的物理和电化学吸附,pH调节和向铅氧化物及其它不溶性物种的氧化)。典型操作参数调整如下:

[0174] 操作电压.为了获得电位分布,使用了具有阴极、阳极和作为参比电极的标准甘汞电极(SCE)的3-电极装置。在开路、短路和以0.2V增量的高达1.4V电压记录每个电极的电位。通过甫尔拜图,将pH和操作电压相关联。基于每个电极处的pH和电位分布,可以通过选择要应用的电压来控制铅形态。这种校正过程确定并且控制了哪种铅物种在何种电压下并且在给定输入流化学性质下沉淀。

[0175] 氧还原和 H_2O_2 产生.氧在阴极的还原产生了可以与铅物种反应以有利于铅氧化物形成的 H_2O_2 。在1.2V的施加电压下,D0显著降低,并且在过滤的水中测量到了1.25ppm的 H_2O_2 。控制操作电压以放大该反应以用于最大铅除去。在开路、短路和以0.2V增量的高达1.4V电压、以及出口处的pH、D0和 H_2O_2 浓度所进行的实验通常将铅除去至低于EPA干预水平。

[0176] 碳电导率.FPC装置通常使用具有中等电导率的微孔碳(表8中的碳B)。实施具有不同性质的碳的比较研究(表8)以阐明它们通过电容凝聚对铅除去的影响。

[0177] CCC铅除去技术依赖于(i)物理吸附;(ii)电容吸附;(iii)电化学pH调节和金属固定化;(iv)电化学过氧化物(H_2O_2)产生和金属氧化;(v)电沉积(例如,电镀、电泳沉积);(vi)电化学氧化;(vii)沉淀;(viii)孔口直径形态,(ix)电极处理,(x)电极间距,和(xi)流过相对于流通相对于碳极电池设计。这些因素的组合或者这些因素的级联导致在碳电极的孔网

络中截留的目标物种的形态和固定化,其导致产生了纯化的流出物。至关重要是碳电极是导电性的。碳材料越导电,则整个电极的电流分布越均一,其通常导致 H_2O_2 产生升高和更有效的铅除去过程。孔径和表面积与材料的吸附能力和扭曲度有关。孔径和表面积还影响FPC装置中的 H_2O_2 产生。

[0178] POU/POE装置设计.POU/POE FPC产品设计参数包括:(1)鉴别装置的停留时间和尺寸以实现1.5gpm的流速;和(2)对于至少150加仑处理水,以1.5gpm,有效的铅除去,其通过溶解铅水平从150ppb降低至 ≤ 10 ppb和对非金属二价离子 $>90\%$ 的除去选择性所限定。

[0179] 水的停留时间:停留时间是大量水在装置中保留的平均时间的量度(体积/流速)。换言之,它是过滤给定量的水所需的时间。装置的内部体积和流速决定停留时间。在实验室规模CCC装置中,以20ml/min的流速,5min的停留时间通常提供了所期望的除去。将性能达到峰值的流速的停留时间选择作为设计规范,并且装置具有适当的尺寸。

[0180] 压降:整个FPC装置的压降随着流速升高而逐渐重要。 <20 psi的压降被认为是可接受的并且低于住宅和市政建筑 ~ 45 psi的正常入口水压力。

[0181] FPC装置的最终能力。对于NSF/ANSI认证,铅浓度必须从150降低至10ppb,并且评价市场上的POU系统以处理多至120加仑的水。这转化为对于水罐系统,每克碳处理 ~ 1 加仑的水和对于水池下系统,每克碳处理 ~ 1.6 加仑的水。CCC装置的一种实施方式可以以1.5gpm处理2加仑的水以使铅水平从150ppb达到 ≤ 10 ppb。从铅除去曲线获得了系统的最终能力。通常在每克FPC碳电极除去 >1 g铅之后出现压降问题。对于POU/POE使用,CCC实施方式可以包括铅传感器和/或压降传感器以向用户报警以更换装置。

[0182] 多种实施方式的FPC更换阈值范围。通常,当输出流中的目标金属浓度超过相关阈值水平,例如,对于铅浓度的15ppb和对于铜的1.3ppm时,更换CCC(参见铅和铜规定(Lead and Copper Rule),EPA在1991年出版的法规(<https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>))。可以通过政府机构指定或者通过用户选择阈值水平(也称为吸附能力)。市政和工业废水排放限制不同于饮用水限制;金属浓度阈值通常更高。对于不同行业,存在流出物指导(<https://www.epa.gov/eg>)。

[0183] FPC再生.当FPC输出流金属浓度等于或大于阈值水平时,一些类型的FPC可以再生(例如,在CCC中,使吸附的金属离子和颗粒从CCC电极上解吸(除去))而不是更换FPC。CCC再生的一种方法是通过用酸冲洗通过电极以溶解凝聚的金属并使电极再生。在这种“酸再生”步骤期间,输出流转向其中收集高浓度废物流以用于其它处理的容器。在酸再生步骤之后,用水冲洗CCC直至输出流达到pH 7(或者其它目标pH),然后恢复正常CCC操作(即,从通过流除去金属离子和颗粒)。另一种CCC再生方法是通过酸性溶液中的电解或电化学再生;电解(也称为电化学)再生将金属氧化物转化为可溶性金属离子,然后将其用水冲洗出CCC并在废液容器中收集。电解是需要施加外电压以驱动非自发反应的电化学反应。可以使用在整个CCC上施加的小电压,通常至高达5V,将已在电极上形成的任何不溶性金属物种溶解在溶液中。CCC再生还可以是酸再生,然后电解的顺序,或者反之亦然。

[0184] 多个串联FPC,每个FPC靶向相同或不同的物种。调节以除去相同目标物种的多个串联连接的FPC(出口至入口)起作用以依次降低单程(single pass,单次通过)通过串联连接的FPC的输入流中的目标物种浓度(实现了与分批模式多次操作单个电极相同的目标物

种除去水平)。视情况而定,将串联连接的多个电池的FPC参数,例如,通过流的pH和施加至给定电池的电池电极的电压调整至不同的FPC参数和EDC参数使得串联的每个电池能够在单程中从通过流中除去不同的目标物种。甫尔拜图显示了在给定电压和pH下的目标物种的形态,其最好地描述了“电池串联”的概念。将铅(图16)和铜(图17)的甫尔拜图用于解释不同金属在CCC串联中的固定化。水平短划线代表施加电压;施加电压可以沿纵轴移动。垂直短划线代表pH;pH可以沿横轴移动。其中这些线交叉的区域代表将在这些条件存在的金属物种。图16和图17a中显示的操作条件将Pb和Cu作为 $PbO_{2(s)}$ (图16)和 $Cu(OH)_{2(s)}$ (图17)固定化(吸附在CCC电极上),从而有效地从原料流中除去每种金属。图17b中显示的操作条件将使Cu作为 $Cu_{(s)}$ 在电极上电沉积或电镀。还包括了镍、铁、锰、铝和锌的甫尔拜图(图18至图22)。可以采取操作施加电压和pH的类似方法来除去这些金属。对于每种目标物种,选择以形成不溶性物种的操作条件可以是不同的,并且基于甫尔拜图中显示的形态,对于给定目标物种可以存在几种可能性。

[0185] 如以下所解释的,分别使用图18-22中所示的甫尔拜图,选择施加电压和电化学pH调节以从CCC流入物中除去目标物种Ni、Fe、Mn、Al和Zn。本领域技术人员可以选择施加电压和电化学pH调节来除去目标元素或复合物的给定物种。通过电沉积、氢氧化物沉淀和/或向铜氧化物的氧化,通过CCC除去铜。

[0186] FPC控制系统。使用监测和/或控制多种传感器、接口、阀门和外围设备并且通常被称为过程控制计算机(也称为过程控制器)(通常与涉及材料,如化学品和石油,无论处于液相、固相或气相的材料连续或半连续生产操作有关的计算机)监测和控制给定FPC的FPC参数。过程控制计算机使得FPC参数能够被应用于系统中的一种或多种FPC和通过流工艺路线中的变化,例如,将串联系统结构转换为串并联系统结构的变化。

[0187] 对于存在甫尔拜图的其它目标物种的FPC设计扩展。除Pb、Ni、Zn、Al、Cu、Fe、Mn、Cl、Br和氯胺之外,可以应用以上公开的FPC参数以及系统和方法以除去在As、Se、Sc、Ti、V、Cr、Co、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu和其它卤化物的甫尔拜图中所鉴别的金属和卤化物物种。

[0188] 实施例

[0189] 使用碳电极和<3.0V的电压实施了EDC的性能测试以验证总氯、游离氯、氯胺和过氧化物(H_2O_2)的除去。使用分析测试试剂盒进行测量。利用流过电池设计和处于阳极-阴极-阳极-阴极(不同重复数目的阳极-阴极)阳极-阴极的交替串联的14对电极进行了实验(图23)。在图23中所示的流过设计中,输入流向前通过电池容器壁附近的环隙,然后在电极表面上向心流动至轴向通道,然后通过轴向通道排出至FPC出口。将正电压施加至阳极并且将负电压施加至阴极。定期切换施加至给定电极的电压极性(将每个阳极转换为阴极,并且将每个阴极转换为阳极)以确保所有电极以相同速率降解并延长EDC装置的寿命。图24显示了实施例。可以任意设置给定EDC的极性-切换时间间隔(例如,每小时)或者可以基于一个或多个EDC参数,例如,电流阈值、电压阈值、恒定电压下的电流降低速率、恒定电压下的电流降低百分比、恒定电流下的电压降低速率、恒定电流下的电压降低百分比、总处理体积和EDC流出物中目标物种的浓度来设置。优选的极性-切换点为(i)恒定施加电压下的电流减少百分比,(ii)恒定施加电流下的电压升高百分比,(iii)总处理体积和(iii)流出物中目

标物种的浓度。基于目标物种,可以在检测流出物中目标物种浓度升高前检测百分比降低或升高,或者反之亦然(参见以下将V相对于流出物中目标物种浓度作图的附图)。检验了三种类型的碳。表4显示了电极性质。

[0190] 使用16对碳电极(~13g的碳)实施电容凝聚实验以测试Cu除去,其中阴极为原始SC并且阳极为硝酸氧化的SC。在短路(0V)下操作FPC。以20ml/min的流速处理直接注射(“DI”)H₂O中~100ppm Cu[Cu(NO₃)₂]的1L进料溶液。通过具有光学发射光谱仪(OES)的电感耦合等离子体(ICP)分析样品并且表9中的结果显示单程中除去了约1/3的Cu。

[0191] 使用12对碳电极(~10g的碳)实施电容凝聚实验以测试Cu除去,其中阴极和阳极均为原始SC。以1.2V的施加电位,在阴极上操作FPC。以20ml/min的流速处理DI H₂O中~50ppm Cu[Cu(NO₃)₂]和~50ppm Ca(CaCl₂)的18.5L进料溶液。操作期间,Cu从溶液中析出到阴极上,如图25a中的浅灰色沉积物所示。

[0192] 使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Cu除去,其中阴极为硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。以0.8、1.0和1.2V的施加电位操作FPC。以100mL/min的流速处理自来H₂O(tap H₂O,自来水)中~2ppm Cu[Cu(NO₃)₂]的1.5L进料溶液。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Cu²⁺浓度。在所有测试条件下实现了~78%的Cu除去(表10)。

[0193] 在低pH,使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Cu除去,其中阴极为硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。在1.2V下操作FPC。以100mL/min的流速处理自来H₂O中~10ppm Cu[Cu(NO₃)₂]的1.5L进料溶液。使用浓H₂SO₄将pH调节至2.8。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Cu²⁺浓度。非常有效地除去Cu(表11),除去了99.8%。

[0194] 使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Ni除去,其中阴极为硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。以0.8、1.0和1.2V的施加电位操作FPC。以100mL/min的流速处理自来H₂O中~50ppm Ni[Ni(Cl)₂]的1.5L进料溶液。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Ni²⁺浓度。在1.2V实现了~63%的最高除去(表12)。

[0195] 使用16对碳电极(~14g的碳)实施电容凝聚实验以测试Fe除去,其中阴极为原始SC并且阳极为硝酸氧化的SC。在短路(0V)下操作电池。以20ml/min的流速处理DI H₂O中100ppm Fe[Fe(Cl)₃]或者25ppm FeCl₃的18.5L进料溶液。Fe的浓度随处理而稳定降低,表13显示了ICP-OES结果。对于更高浓度的实验(100ppm Fe),在阴极作为锈色沉积物形成的Fe氧化物位于隔膜上,其显示为浅灰色沉淀物(图26)。

[0196] 使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Fe除去,其中阴极为硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。以0.8、1.0和1.2V的施加电位操作FPC。以100mL/min的流速处理自来H₂O中~15ppm Fe[Fe(Cl)₃]的1.5L进料溶液。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Fe³⁺浓度。在所有测试条件下实现了~99.9%的Fe除去(表14)。

[0197] 使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Mn除去,其中阴极为硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。以0.8、1.0和1.2V的施加电位操作FPC。以100mL/min的流速处理自来H₂O中~20ppm Mn[Mn(SO₄)₂]的1.5L进料溶液。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Mn²⁺浓度。在1.2V实现了~99.8%的Mn除去(表15)。

[0198] 使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Al除去,其中阴极为

硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。以0.4、0.8和1.2V的施加电位操作FPC。以100mL/min的流速处理来自废水样品的~30ppm的Al的1.5L进料溶液。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Al³⁺浓度。在0.4V实现了~99.9%的Al除去(表16)。

[0199] 使用14对碳电极(~30g的碳)实施流过电容凝聚实验以测试Zn除去,其中阴极为硝酸氧化的KN并且阳极为原始碳。以0.4、0.8和1.2V的施加电位操作FPC。以100mL/min的流速处理自来H₂O中~35ppm的Zn[Zn(Cl₂)]的1.5L进料溶液。在使用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用ICP-OES测量Zn²⁺浓度。在1.2V实现了~40.8%的Zn除去(表17)。

[0200] 为了研究Pb在原始和氧化的Kynol上的物理吸附,用~5g碳填充填料塔并且以20mL/min的流速过滤1L DI H₂O中~100ppm的Pb[Pb(NO₃)₂]。表18中的结果提供了Pb物理吸附至碳的证据。另外,过滤后,在原始Kynol电极上存在大量白色沉淀(图27),通过能量色散X射线光谱(EDX)确认其为铅氧化物(图28)。

[0201] 使用1L的~50ppb Pb[Pb(NO₃)₂]在自来H₂O中的进料溶液,12对原始碳电极(~10g)和20mL/min的流速进行的流通电容凝聚实验显示在单程中将Pb除去至明显低于15ppb的联邦干预水平(表19和表20)。以短路(0V)以及0.8和1.2V的施加电位操作电池。将Pb几次加样(spike)以测试除去。使用原始阳极和硝酸氧化的阴极在1.2V进行表20中的实验。在通过电池过滤之前和之后采集样品,并且使用来自ANDalyze的手持传感器和/或电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)测量Pb²⁺浓度。表中的“\”表示“未测量”。

[0202] 使用1.5L的~5至~275ppb Pb[Pb(NO₃)₂]在自来H₂O中的进料溶液、14对碳电极(~30g)、原始阳极和硝酸氧化的阴极以及100mL/min的流速进行的流过电容凝聚实验还显示在单程中Pb除去至明显低于15ppb的联邦干预水平(表21)。在1.2V的施加电位下操作电池。在用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用来自ANDalyze的手持传感器和/或ICP-MS测量Pb²⁺浓度。根据结果显而易见,正在从溶液中永久地除去Pb。

[0203] 以开路电压(OCV)、短路(0V)和以0.2V增量从0.4至1.4V的施加电位实施使用1L的~50ppb Pb[Pb(NO₃)₂]在自来H₂O中的进料溶液,12对碳电极(~10g)和20mL/min的流速进行的流通电容凝聚实验。测试了多种含氧表面基团以及具有不同性质的碳。在单程通过电池后采集样品,并且用来自ANDalyze的手持传感器和/或ICP-MS测量Pb²⁺浓度。

[0204] 表22中的实验结果用于原始阳极和柠檬酸氧化的阴极。在OCV和短路除去Pb,但是在施加电位下更有效地除去Pb,在1.2V获得了最佳结果,其中除去了92%的Pb。

[0205] 表23中的实验结果用于原始阳极和硝酸氧化的阴极。Pb的测量浓度低于~50ppb的加样值。pH接近9,并且有可能在测量中不考虑不溶性Pb物种。还在最后的原始碳片(阳极)上观察到了橙色沉淀物,其在滤纸外围可见。

[0206] 表24中的实验结果用于原始阳极和在340°C烘箱氧化72h的阴极。在短路和1.2V观察Pb除去。还在整个实验期间监测溶氧(DO)并且溶氧随施加电压降低,表明氧正还原为H₂O₂(表25)。

[0207] 测试了3种碳:Kynol、Zorflex和Fuel Cell Earth。表26中列出了它们的性质。在表27和表28中显示了使用Zorflex的结果。随着施加电压,DO降低并且铅除去改善。

[0208] 在表18-表24以及在以下表29、表32和表36中显示了使用Kynol的结果。对于表29中所示的结果,仅测试了OCV、短路和1.2V施加电位。甚至在~10ppb的起始浓度实现了极低水平的铅除去,并且在1.2V,DO浓度降低至小于6%。SEM/EDX确认Pb在电极上沉积(图13)。

[0209] Fuel Cell Earth (www.fuelcellstore.com) 是石墨布并且是高导电性的。表30和表31显示了结果。由于其极低的表面面积,在任一种情况下,无可测量的电流。当在第一实验后拆开电池(表30)时,不考虑电池中的位置,在所有滤纸上存在橙色沉淀物。对阳极和阴极两者用原始碳重复实验,并且与单程相反,在3h循环后采集样品(表31)。在这种情况下,在开路时不存在铅除去,在短路时存在一些,而在1.2V施加电位下存在较多。不考虑施加电位,D0保持不变,并且在1.2V, H_2O_2 测量为0ppm。可能由于电极表面的pH摆动而发生Pb除去,而不是通过与 H_2O_2 的反应。

[0210] 使用在合成自来水中加样的Pb进行如上所述的相同系列的实验(表32和表33。这种水不含任何碳酸根并且具有与我们的自来水中类似浓度的其它离子物种。在OCV和短路观察到了Pb除去,并且在1.2V的除去稍微更多。在整个实验中,D0浓度较低。

[0211] 对于原始或硝酸氧化的碳($\sim 5g$)的填料柱获得了穿透曲线,并且以20mL/min的流速过滤1L的 $\sim 150ppb$ $Pb[Pb(NO_3)_2]$ 自来 H_2O (表34和表35)。在这种情况下,与我们的装置的电容吸附和凝聚(主动过滤)相反,通过物理吸附(被动过滤)发生Pb除去。初始Pb浓度显著降低,但是在 $\sim 0.3L$ 处理水时,两种碳快速饱和并且变得无效。与测试条件下的氧化的碳相比,原始碳似乎对于铅的物理吸附更有效。为了确定FPC装置的流通实施方式何时变得饱和,以20mL/min,使用12对电极($\sim 10g$),以单程,1.2V处理5加仑的水。对5加仑处理水获得了持续的性能(表36)。过滤后,保持低铅浓度,而钙(Ca^{2+})浓度大致恒定,表明了对铅 $>99\%$ 的选择性。用流过装置重复该实验,其中以100mL/min,使用14对电极($\sim 30g$),在单程中以1.2V处理5加仑的水(表37)。对于通过的总体积,维持了Pb除去,即使从极高的起始Pb浓度。

[0212] 以1.2V施加电位实施使用1.5L的 $\sim 150ppb$ $Pb[Pb(NO_3)_2]$ 在自来 H_2O 中的进料溶液,14对碳电极($\sim 30g$)和300mL/min的流速进行的流过电容凝聚实验(表38)。在单程通过电池之前和之后采集样品,并且使用来自ANDalyze的手持传感器测量 Pb^{2+} 浓度。处理样品位于传感器的检测限。

[0213] 以1.2V施加电位实施使用1.5L的 $\sim 150ppb$ $Pb[Pb(NO_3)_2]$ 在自来 H_2O 中的进料溶液(pH 2.83,用浓 H_2SO_4 调节)、14对碳电极($\sim 30g$)和100mL/min的流速进行的流过电容凝聚实验(表39)。在单程通过电池之前和之后采集样品,并且使用来自ANDalyze的手持传感器测量 Pb^{2+} 浓度。处理样品低于传感器的检测限。

[0214] 以1.2V施加电位实施使用1.5L的 $\sim 150ppb$ Pb 在Pb-酸性蓄电池生产商废水样品的进料溶液、14对碳电极($\sim 30g$)和100mL/min的流速进行的流过电容凝聚实验(表40)。在单程通过电池之前和之后采集样品,并且使用来自ANDalyze的手持传感器测量 Pb^{2+} 浓度。流出物明显低于0.6ppm的规定Pb排放限制。

[0215] 将辊轧电池设计用于使用1.5L的 $\sim 150ppb$ $Pb[Pb(NO_3)_2]$ 在自来 H_2O 中的进料溶液、 $\sim 14g$ 碳电极、原始阳极和硝酸氧化的阴极以及50、100和200mL/min的流速进行的电容凝聚实验,所有实验显示在单程中将Pb除去至低于15ppb的联邦干预水平(表41)。以1.2V的施加电位操作电池。在用电池过滤之前和之后采集样品,并且使用来自ANDalyze的手持传感器测量 Pb^{2+} 浓度。

[0216] 将辊轧电池设计用于使用1.5L的 $\sim 50ppb$ $Pb[Pb(NO_3)_2]$ 和2.5ppm Pb 在自来 H_2O 中的以及 $\sim 10ppm$ Cu 在自来水中的进料溶液进行的电容凝聚实验。Pb的除去低于对于低浓度的15ppb和对于高浓度的 $<1ppm$ 的联邦干预水平(表42)。铜除去 $>99\%$ (表43)。图29显示了辊

轧电池的示意图。

[0217] 将串联电池结构用于使用2.5ppm Pb[Pb(NO₃)₂]在自来H₂O中的溶液和~30g的碳电极在1.2V进行的电容凝聚实验。处理连续5加仑的水并且浓度一致低于48ppb(表44)

[0218] 将碳块用于使用1.5L的~50ppb Pb[Pb(NO₃)₂]在自来H₂O中的进料溶液进行的电容凝聚实验(表45)。Pb除去低于15ppb的联邦干预水平。

[0219] 将含有浓度在ppm范围的多种金属物种Cu、Fe和Mn的工业废水用于流过电容凝聚实验。在1.2V测试了0.5、1.0和1.5L/min的流速。Cu减少了>98%，Fe减少了>14%，Mn减少了>87%(表46)。

[0220] 将含有浓度在ppb范围的多种金属物种Cu、Fe和Mn的反渗透(RO)浓缩液或盐水用于流过电容凝聚实验。在1.2V测试了0.1、0.5和1.0L/min的流速。Cu减少了>99%，Fe减少了>99%，Mn减少了>74%(表47)。

[0221] 在用对氯除去调节的EDC处理之前和之后测量了总氯和游离氯。根据总氯和游离氯之间的差异估计氯胺。获得了>99%的游离氯除去和至多达99%的氯胺除去。在操作期间，将<3.0V的电压施加于电池。测试了100至500ml/min的流速。严格由于孔塌缩所造成的电荷丧失，在观察到性能降低之前，处理了总计~210加仑的水。

[0222] 当V>0时，将氧化的Kynol(硝酸处理)用作阳极并且将原始Kynol用作阴极；当V<0时，切换电极。图30显示了进料(流入物)中和产物(流出物)流中的总氯；在流出物中观察到了总氯的明显降低。图31和图32分别显示了进料和产物流中的游离氯和氯胺浓度。图33显示了每种消毒剂的除去%。获得了>99%的游离氯除去和~80%的氯胺除去。在用EDC处理后还实现了至多达100%的过氧化物除去。

[0223] 将氧化的Kynol(硝酸处理)用作阴极，并且将Fuel Cell Earth用作阳极。图34中显示了进料和产物流中的总氯；在2.0V的施加电压下，在流出物中观察到了总氯的明显降低。图35和图36分别显示了进料和产物流中的游离氯和氯胺浓度。图37显示了每种消毒剂的除去%。获得了>99%的游离氯除去和~40%的氯胺除去。在用EDC处理后还实现了~60%的过氧化物除去。

[0224] 当V>0时，将氧化的Calgon(硝酸和电化学处理)用作阳极并且将原始Calgon用作阴极；当V<0时，切换电极。图38显示了进料和产物流中的总氯；在流出物中观察到了总氯的明显降低。图39和图40分别显示了进料和产物流中的游离氯和氯胺浓度。图41显示了每种消毒剂的除去%。获得了至多达96%的游离氯除去和~57%的氯胺除去。在用EDC处理后还实现了~57%的过氧化物除去。

[0225] 表1. 各种目标物种的FPC参数

目标物种	阳极电压范围 (V)	阴极电压范围 (V)	优选的阳极 E _{PZC} 范围 (V)	优选的阴极 E _{PZC} 范围 (V)	PMD 范围 (nm)	优选的操作电压 (V)	甫尔拜参考文献
Mn	0 - 1.2	< -1.1	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	1.2	https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Mn_pourbaix_diagram.png
Fe	0 - 1.2	< -0.5	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	0.4 - 1.2	https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix_Diagram_of_Iron.svg
Co	> 0	< -0.5	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	Garcia, E.M, Santos, J.S., Pereira, E.C. and Freitas, M.B.J.G. (2008). Electrodeposition of cobalt from spent Li-ion battery cathodes by the electrochemistry quartz crystal microbalance technique. <i>J. Power Sources</i> . 185(1), 549-553.
Ni	0 - 1.0	< -0.4	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	1.2	Ciesielczyk, F., Bartzak, P., Wieszczycka, K., Siwinska-Stefanska, K., Nowacka, M., and Jesionowski, T. (2013). Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides. <i>Adsorption</i> . 19, 423-434.
Cu	> 0	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	0.8 - 1.2	https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-pourbaix-diagram.svg
Zn	> 0	< -0.8	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	0.8 - 1.2	https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Zn-pourbaix-diagram.svg
Al	> 0	< -1.3	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	0.4	https://corrosion-doctors.org/Corrosion-Thermodynamics/Potential-pH-diagram-aluminum.htm
Pb	> 0.5	< -0.4	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	1.2	Schock, M. R., Hyland, R. N., and Welch, M. M. (2008). Occurrence of contaminant accumulation in lead pipe scales from domestic drinking-water distribution systems. <i>Environ. Sci. Technol.</i> 42(12), 4285-4291.
Pd	> 0	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	Pourbaix M.J.N., Van Muylder, J., and de Zoubev N. [1959] Electrochemical properties of the platinum metals. <i>Platinum Metals. Rev.</i> 3(3), 100-106.
Ag	> 0	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	Kortenaar, M.V., de Goeij, J.J.M., Kolar, Z.J., Frens, G., Lusse, P.J., Zuidam, M.R., and van der Drift, E. (2001). Electroless silver deposition in 100 nm silicon structures. <i>J. Electrochem. Soc.</i> 148(1), C28-C33.
Ir	> 0.4	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	https://www.gamry.com/resources/electrochemical-calculators-tools/convert-potentials-to-another-reference-electrode/
Pt	> 0	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	Pourbaix M.J.N., Van Muylder, J., and de Zoubev N. [1959] Electrochemical properties of the platinum metals. <i>Platinum Metals. A new approach to studies of corrosion resistance and cathodic protection. Rev.</i> 3(2), 47-53.
Au	> 0.8	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	https://www.doitpoms.ac.uk/tfplib/pourbaix/pourbaix_example.php
Hg	> 0.3	< 0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pourbaix-hg.png
游离Cl	< 1.5	< -1.0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	1 - 3	Debiemba-Chouvy, Catherine B. Hua, Y B. Hui, F & Duval, Jean-Luc & Cachet, H. (2014). Corrigendum to "Electrochemical treatments using tin oxide anode to prevent biofouling" [<i>Electrochimica Acta</i> 56/28 (2011) 10364-10370]. <i>Electrochimica Acta</i> . 121, 461. 10.1016/j.electacta.2014.01.130
游离Br	< 1.2	< -1.0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	\	同上
氯胺	< 1.4	< -1.0	-0.1 - 1.0	-1.0 - 0.1	0 - 50	1 - 3	www.secdimentaryores.net/Pipe%20Scales/Chlorine-chloramine.html

[0226] 表2.PTW EDC对于氯除去详细益处

参数	现有技术	PTW EDC
容量(加仑)	1000	100,000
游离Cl除去	> 99%	> 99%
停留时间(秒)	80	10-15
操作费用(\$/1000加仑)	\$20-\$50	\$0.1
碳质量(g)	200+	30
足迹(sq ft)	0.133	0.130

[0227] 表3.PTW EDC对于氯胺除去详细益处

参数	现有技术	PTW EDC
容量(加仑)	100	> 3000
氯胺除去	75-90%	至高达99%
停留时间(秒)	80	10-15
操作费用(\$/1000加仑)	\$200-\$500	\$30
碳质量(g)	200+	30
足迹(sq ft)	0.133	0.130

[0228] 表4.碳电极性质

碳	电导率 (S/cm)	PMD (nm)	表面面积 (m ² /g)
Calgon	0.2	1.2-3	1000-2000
Kynol	1.2	2.2	2000
Fuel Cell Earth	900	N/A	< 2

[0233] 表5. 在不同施加电位下的铅除去

施加电位	样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)
无 (开路)	进料	57.28
	处理的	16.14
0 V (短路)	进料	55.26
	处理的	10.14
1.2 V	进料	38.04
	处理的	2.89

[0234] 表6. 铅除去的选择性

处理体积	Pb ²⁺ 除去%	
	~300 ppb 进料	~10 ppm 进料
1 加仑	99.69	99.99
2 加仑	99.83	99.99
3 加仑	99.95	99.98
4 加仑	99.93	99.98
5 加仑	99.48	99.97
除去选择性	所有情况下 ≥99%	

[0235]

[0236] 表7.1.2V下的铅除去

样品	Pb ²⁺ 浓度(ppb)
进料	5.63
处理的	1.45
进料	54.32
处理的	0.05
进料	295.72
处理的	0.15
进料	10,000
处理的	0.28

[0237]

[0238] 表8. 碳性质

碳	电导率 (S/cm)	孔径 (nm)	表面积 (m ² /g)
A	0.2	1.2-3	1000-2000
B	1.2	2.2	2000
C	900	N/A	<2

[0239]

[0240] 表9. Cu²⁺除去的ICP-OES结果

	样品	Cu ²⁺ 浓度 (ppm)
[0241]	未处理的	96
	处理的	66

[0242] 表10. Cu²⁺从自来水去除的ICP-OES结果

	样品	Cu ²⁺ 浓度 (ppm)	除去 (%)
	未处理的	2.30	n/a
[0243]	在0.8V下处理	0.52	77.5
	在1.0V下处理	0.52	77.6
	在1.2V下处理	0.52	77.6

[0244] 表11. 在pH 2.8下, Cu²⁺从自来水去除的ICP-OES结果

	样品	Cu ²⁺ 浓度 (ppm)	除去 (%)
[0245]	未处理的	10.29	n/a
	处理的	0.02	99.8

[0246] 表12. Ni²⁺从自来水去除的ICP-OES结果

	样品	Ni ²⁺ 浓度 (ppm)	除去 (%)
	未处理的	49.21	n/a
[0247]	在0.8V下处理	36.96	24.9
	在1.0V下处理	24.56	50.1
	在1.2V下处理	18.36	62.7

[0248] 表13. Fe²⁺去除的ICP-OES结果

	样品	Fe ²⁺ 浓度 (ppm)
[0249]	未处理的	5.73
	处理的	0.10

[0250] 表14. Fe²⁺从自来水去除的ICP-OES结果

	样品	Fe ²⁺ 浓度 (ppm)	除去 (%)
	未处理的	15.37	n/a
[0251]	在0.8V下处理	0.015	99.9
	在1.0V下处理	0.012	99.9
	在1.2V下处理	0.013	99.9

[0252] 表15. Mn²⁺从自来水去除的ICP-OES结果

	样品	Mn ²⁺ 浓度 (ppm)	除去 (%)
	Mn 进料	18.93	n/a
[0253]	在0.8V下处理	8.43	55.5
	在1.0V下处理	0.53	97.2
	在1.2V下处理	0.041	99.8

[0254] 表16. Al³⁺从自来水去除的ICP-OES结果

	样品	Al ³⁺ 浓度 (ppm)	除去 (%)
	进料	31.58	n/a
[0255]	在0.4V下处理	0.05	99.9
	在0.8V下处理	5.84	81.5
	在1.2V下处理	12.05	61.8

[0256] 表17. Zn²⁺从自来水去除的ICP-OES结果

样品	Zn ²⁺ 浓度(ppm)	除去 (%)
进料	35.39	n/a
[0257] 在0.8V下处理	23.75	32.9
在1.0V下处理	22.95	35.1
在1.2V下处理	20.94	40.8

[0258] 表18. 在流动通过装填柱后所处理的水的ICP结果

样品	Pb ²⁺ 浓度(ppm)	
	原始	硝酸氧化的
[0259] 进料	73.87	94.94
1 st 通过	6.12	32.33
4h	17.11	36.45

[0260] *电导率读数为0μS/cm

[0261] 表19. 使用Kyno1阳极和阴极的进料和处理水的结果

样品	Pb ²⁺ 浓度(ppb)*	ICP-MS (ppb)
进料	45, 58	44.96
1.2 V	<2	1.21
加样1	~50	\
0.8 V	<2	\
[0262] 加样2	~50	\
0.8 V	<2	\
加样3	~50	\
1.2 V	<2	\
加样4	32	\
1.2V单程	3	\

[0263] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0264] 表20. 使用原始Kyno1阳极和硝酸氧化的Kyno1阴极的进料和处理水的结果

样品	Pb ²⁺ 浓度(ppb)*	ICP-MS (ppb)
进料 (50 ppb Pb)	21, 44, 51	51.72
样品1	<2	0.2
样品2	<2	\
加样1	>100	\
样品1	12, 17	\
样品2	<2	\
[0265] 样品3	<2	\
加样2	~50	\
样品1	<2	\
样品2	<2	\
样品3	<2	\
样品4	3	\
加样4	23	19.9
单程	<2	2.18

[0266] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0267] 表21. 使用原始Kyno1阳极和硝酸氧化的Kyno1阴极的进料和处理水的结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
进料	~50	\
样品1	<2	\
样品2	<2	\
样品3	<2	\
加样1	>100	\
样品1	<2	\
加样2	55	54.32
样品1	<2	0.05
加样3	74	\
样品1	<2	\
加样4	39	\
样品1	<2	\
加样5	17	5.63
单程 - 1.2 V	<2	1.45
加样6 - 15 ppb Pb	11	\
样品1	2	\
加样7 - 150 ppb Pb	300	273.22
样品1	12	12.17

[0269] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0270] 表22. 原始Kyno1阳极和柠檬酸氧化的Kyno1阴极的Pb除去结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
加样 1 - 50 ppb	90	40.09
单程 - OCV	22	13.44
加样 2 - 50 ppb	72	57.28
单程 - OCV	12	16.14
加样 3 - 50 ppb	104	68.40
单程 - 短路	5	12.02
加样 4 - 50 ppb	\	55.26
单程 - 短路	\	10.14
加样 5 - 50 ppb	86	67.98
单程 - 0.4 V	14	13.36
加样 6 - 50 ppb	72, 90	61.41
单程 - 0.6 V	2, 5	7.26
加样 7 - 50 ppb	32	26.94
单程 - 0.8 V	13	8.99
加样 8 - 50 ppb	52	50.70
单程 - 1.0 V	31	10.04
加样 9 - 50 ppb	<2	38.04
单程 - 1.2 V	\	2.89
加样 10 - 50 ppb	\	29.91
单程 - 1.4 V	\	7.26
加样 11 (150 ppb)	\	129.41
单程 - 1.2 V	\	5.32

[0272] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0273] 表23. 原始Kyno1阳极和硝酸氧化的Kyno1阴极的Pb除去结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
加样1 - 50 ppb	>100, 112	58.33
单程 - OCV	>100, 48	27.51
加样2 - 50 ppb	\	13.69, 12.15
单程 - OCV	\	26.60, 25.19
加样3 - 50 ppb	6	5.70
单程 - 短路	<2	5.40
加样4 - 50 ppb	<2, 30	4.06
单程 - 短路	10	5.00
加样5 - 50 ppb	<2, 15	2.52
单程 - 0.4 V	<2	4.39
加样6 - 50 ppb	\	3.09
单程 - 0.6 V	\	1.95
加样7 - 50 ppb	<2	2.42
单程 - 0.8 V	8	2.24
加样8 - 50 ppb	\	24.38
单程 - 1.0 V	\	6.67
加样9 - 50 ppb	\	17.87
单程 - 1.2 V	\	9.51
加样10 - 50 ppb	\	3.83
单程 - 1.4 V	\	22.31
加样11 (150 ppb)	\	10.52
单程 - 1.2 V	\	2.92

[0274]

[0275] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0276] 表24. 原始Kynol阳极和烘箱氧化的Kynol阴极的Pb除去结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
加样1 - 50 ppb	19	24.9
单程 - OCV	3	3.7
加样2 - 50 ppb	\	9.4
单程 - 短路	\	0.9
加样7 - 50 ppb	>100	34.0
单程 - 1.2 V	<2	0.8

[0277]

[0278] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0279] 表25. 表2中所列的样品的电导率(K)、pH和DO值

样品	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	DO (%)
加样1 - OCV	450	4.90	46.3
加样2 - 短路	473	6.15	59.8
加样3 - 1.2 V	217	6.04	17.3

[0280]

[0281] 表26. 碳性质

碳	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	孔径 (nm)	表面面积 (m^2/g)
Zorflex	0.2	1.2-3	1000-2000
Kynol	1.2	2.2	2000
Fuel Cell Earth	900	N/A	<2

[0282]

[0283] 表27. 原始Zorflex阳极和硝酸氧化的Zorflex阴极的Pb除去结果

	样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
	加样 1	>100	36.1
	单程 - OCV	23	8.1
[0284]	加样 2	~50	59.7
	单程 - 短路	\	9.6
	加样 7	~50	67.5
	单程 - 1.2 V	17	5.0

[0285] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0286] 表28. 表26中所列的样品的电导率(K)、pH和DO值

	样品	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	DO (%)
	加样 1 - OCV	644	6.16	64.2
[0287]	加样 2 - 短路	639	6.33	65.5
	加样 3 - 0.4 V	611	6.55	68.3
	加样 4 - 0.6 V	591	6.60	54.4
	加样 5 - 0.8 V	626	6.84	58.4
	加样 6 - 1.2 V	440	6.21	6.6

[0288] 表29. 原始Kyno1阳极和硝酸氧化的阴极的Pb除去结果

	样品	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	DO (%)	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)
	加样 1	508	6.30	43.9	29.1
	单程 - OCV	423	6.91	56.4	5.3
	加样 2	\	\	\	34.6
	单程 - 短路	421	7.05	60.6	7.7
[0289]	加样	274	6.46	20.0	36.8
	单程 - 1.2 V	270	6.54	15.6	5.4 (3*)
	加样 4	305	6.35	16.2	14.6
	单程 - 1.2 V	301	6.40	14.7	5.2
	加样 5	299	6.33	12.2	8.9
	单程 - 1.2 V	297	6.29	12.2	0.6 (<2*)
	加样 6 - 1.2 V	326	6.10	10.2	\

[0290] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0291] 表30. 原始Fuel Cell Earth阳极和硝酸氧化的Fuel Cell Earth阴极的Pb除去结果

	样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
	加样 1	48	31.1
	单程 - OCV	3	3.5
	加样 4	\	85.7
[0292]	单程 - 短路	17	15.2
	加样 9	65	42.0
	单程 - 1.2 V	<2	2.4
	加样 14	~50	\
	单程 - 80 ml/min 1.2 V	<2	1.7

[0293] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0294] 表31. 原始Fuel Cell Earth阳极和阴极的Pb除去结果

样品	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	DO (%)	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*
加样 1	\	\	\	125
单程 - OCV	671	7.73	61.4	125
加样 2	671	7.73	61.4	125
单程 - 短路	562	7.87	66.2	85
[0295] 加样 3	562	7.87	66.2	85
单程 - 1.2 V	\	\	\	28
3h - 1.2 V	596	8.11	68.0	3
加样 4	671	8.28	71.4	~150
3h - OCV	670	8.29	70.4	146
加样 5	670	8.29	70.4	146
3h - 1.2 V	627	818	71.1	5

[0296] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0297] 表32. 在合成自来水中原始Kynol阳极和硝酸氧化的阴极的Pb除去结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)
加样 1	63	58.7
单程 - OCV	<2	6.1
加样 2	>100	86.5
[0298] 单程 - 1.2 V	5	6.4
加样 3	\	12.7
单程 - 1.2 V	\	3.6
加样 7	31	\
单程 - 0.6 V	11	\

[0299] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0300] 表33. 表31中所列的样品的电导率(K)、pH和DO值

样品	K ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	pH	DO (%)
[0301] 加样 1 - OCV	468	5.16	7.30
加样 2 - 1.2 V	350	6.02	5.94
加样 3 - 1.2 V	329	5.89	5.22
加样 7 - 0.6 V	452	6.12	6.01

[0302] 表34. 流动通过原始Kynol (还原碳) 的装填柱后处理水的结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*
进料	120
1 min	5
[0303] 3 min	13
5 min	41
15 min	66
30 min	46
45 min	56

[0304] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0305] 表35. 流动通过硝酸氧化的Kynol (氧化碳) 的装填柱后处理水的结果

	样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*
[0306]	进料	178
	1 min	<2
	15 min	128
	30 min	116
	45 min	106

[0307] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0308] 表36. 使用原始Kyno1阳极和硝酸氧化的阴极, 来自~300ppb Pb进料溶液的5加仑处理水的结果

样品	K (μ S/cm)	pH	DO (%)	Pb ²⁺ 浓度		Ca ²⁺ 浓度	
				ANDalyze (ppb)	ICP-MS (ppb)	ICP-MS (ppb)	
[0309]	进料	458	7.00	17.3	275	295.72	42.21
	1 加仑	470	7.10	17.2	<2	0.92	42.29
	2 加仑	470	7.14	16	<2	0.50	44.72
	3 加仑	479	7.09	11.4	<2	0.15	44.83
	4 加仑	488	7.25	10.4	<2	0.19	47.05
	5 加仑	\	\	\	<2	1.53	47.27

[0310] 表37. 使用原始Kyno1阳极和硝酸氧化的阴极, 来自~10,000 ppb Pb进料溶液的5加仑处理水的结果

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)*	ICP-MS (ppb)	
进料	~10,000	2149.42	
[0311]	1 加仑	<2	0.28
	2 加仑	\	0.29
	3 加仑	\	0.38
	4 加仑	\	0.49
	5 加仑	<2	0.58

[0312] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0313] 表38. 300mL/min下的铅除去

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)	除去 (%)	
[0314]	未处理	~150	n/a
	处理	2	97.73

[0315] 表39. pH 2.83下的铅除去

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)	除去 (%)	
[0316]	未处理	88	n/a
	处理	<2	97.73

[0317] 表40. pH 2.83下的铅除去

样品	Pb ²⁺ 浓度 (ppb)	除去 (%)	
[0318]	未处理	88	n/a
	处理	<2	97.73

[0319] 表41. 辊轧电池设计的铅除去结果

	样品	Pb ²⁺ 浓度(ppb)	除去 (%)
[0320]	未处理	122	n/a
	以50 ml/min处理	8	93.4
	未处理	~150	n/a
	以100 ml/min处理	8	94.7
	未处理	~150	n/a
	以200 ml/min处理	13	91.3

[0321] 表42. 使用辊轧电池结构从自来水除去Pb的结果。

[0322] 用硫酸将进料2调节至pH 5.08。

	样品	Pb (ppm)
[0323]	进料1	0.028*
	处理1	<0.002*
	进料2	2.45**
	处理2	0.83**

[0324] *使用ANDalyze传感器进行测量

[0325] **ICP-OES测量

[0326] 表43. 使用辊轧电池结构从自来水除去Cu的ICP-OES结果。

[0327] 用硫酸将进料调节至pH 2.4。

	样品	Cu (ppm)
[0328]	进料	9.67
	处理	<0.01

[0329] 表44. 使用串联电池结构从自来水除去Pb的ICP-OES结果。

[0330] 用硫酸将进料调节至pH 5。

	样品	Pb (ppm)
[0331]	进料	2.53
	处理2加仑	0.015
	处理3加仑	0.026
	处理4加仑	0.045
	处理5加仑	0.048

[0332] 表45. 使用碳块结构从自来水除去Pb的ICP-OES结果。

	样品	Pb (ppb)
[0333]	进料	55.35
	处理	4.48

[0334] 表46. 以逐渐增加的流速,从工业废水样品除去金属的ICP-OES结果。

[0335] 用硫酸将进料调节至pH 5。Ca浓度保持不变,表明电池对金属优良的选择性。

	参数	进料 (ppm)	处理 (ppm)		
			0.5 L/min	1.0 L/min	1.5 L/min
[0336]	Ca	60.53	63.12	61.718	58.21
	Cu	4.39	0.083	0.071	0.070
	Fe	0.34	0.0008	0.0007	0.0007
	Mn	0.43	0.18	0.15	0.11

[0337] 表47. 以逐渐增加的流速,从反渗透 (RO) 盐水除去金属的ICP-MS结果。

	参数	进料 (ppb)	处理 (ppb)		
			0.1 L/min	0.5 L/min	1.0 L/min
[0338]	Cu	9.85	<0.034	<0.034	0.75
	Fe	14.56	2.95	4.17	6.50
	Mn	105.57	13.07	24.06	41.43

[0339] 总结

[0340] 总之, FPC发明包含用于纯化水溶液的电化学装置, 其中至少一种碳基阳极 (carbon-based anode) 和至少一种碳基阴极 (每个这种阳极和阴极是无Epzc改变 (shift) 的原始电极) 在容器内交替, 所述容器配置有向容器提供水溶液的至少一个入口, 从容器排出纯化的输出物 (output) 的至少一个出口, 在每个电极之间布置了隔膜, 以及向碳基电极提供DC恒定电压或恒定电流的具有相关接线 (associated wiring, 结合电线) 的电源, 其中允许含有至少一种要从水溶液中除去的目标物种的水溶液通过入口, 经过或通过 (passes by or through) 电极至通向至少一个出口的排出通道, 其中施加到至少一个阳极的DC电压和施加到至少一个阴极的DC电压是至少一种目标物种的甫尔拜图中所示的DC电压, 在该电压下至少一种目标物种通过选自由电容吸附、法拉第固定化以及电容吸附和法拉第固定化两者组成的组的机制在电极上凝集。至少一种目标物种的凝集是由在至少一个阳极附近<4的pH区域中的目标物种的氧化所引起的。作为另外一种选择, 至少一种目标物种的凝集是由在至少一个阳极附近<4的pH区域中的目标物种的氧化所引起的, 其中氧化是由至少一个阴极附近>10的pH区域中的氧化剂的产生所引起的。通过过程控制器或手动控制电源。使用其制造电极的材料具有高水渗透性并且选自由活性碳布、微孔和介孔活性碳的混合物、介孔和大孔活性碳的混合物以及微孔、介孔和大孔活性碳的混合物组成的组。隔膜的厚度选自由1nm至100微米、2nm至50微米、2nm至30微米、1至100微米、1至50微米和1至30微米的范围组成的组。用于实现法拉第固定化的DC电压选自由小于0.6V、小于1.2V和小于2.0V组成的组。可以任选地通过非渗透性绝缘体隔开电极, 并且其中通过流仅在达到排出通道之前流动通过多孔电极, 或者通过可渗透的隔膜隔开, 其中通过流流过电极, 通过隔膜至排出通道 (through stream flows by the electrodes through the separator to the discharge channel, 通过流通过隔膜, 流过电极至排出通道)。离子交换膜可以任选地覆盖至少一个阳极、至少一个阴极或两种电极。可以通过选自由阴极还原、阴极氧化、阳极还原和阳极氧化组成的组的机制改变至少一个碳基电极的零电荷电位。电极之间的间距选自由小于1mm, 小于200微米, 小于50微米和小于20微米组成的组。FPC的电池设计可以是辊轧或堆叠的。

[0341] FPC中的阳极可以具有选自由下列组成的组的平均孔口直径: 通过0%至30%微孔活性碳和70%至100%介孔活性碳的孔口直径形态实现的2.0至10nm的平均孔口直径, 其中

微孔活性炭包含电导率值 $>10\text{S/cm}$ 的碳,和通过0%至20%大孔活性炭和80%至100%介孔活性炭的孔口直径形态实现的平均孔口直径2.5至10nm,介孔活性炭的电导率值 $>10\text{S/cm}$ 。FPC中的阴极可以具有选自由下列组成的组的平均孔口直径:通过0%至30%微孔活性炭和70%至100%介孔活性炭的孔口直径形态实现的2.0至10nm的平均孔口直径,其中微孔活性炭包含电导率值 $>10\text{S/cm}$ 的碳,和通过0%至20%大孔活性炭和80%至100%介孔活性炭的孔口直径形态实现的平均孔口直径2.5至10nm,介孔活性炭的电导率值 $>10\text{S/cm}$ 。

[0342] 参考文献

[0343] Smith,A. (2014,December 13) .Health Problems Associated with Impure Tap Water.Retrieved from:<http://www.macrohealth.net/health-problems-associated-with-impure-tap-water/>

[0344] White,J. (2017,November 16) Nearly4,000 US communities have higher rates of lead poisoning than Flint.Retrieved from:<https://www.wsws.org/en/articles/2017/11/16/lead-n16.html>

[0345] Schneyer,J. (2017,November 17) .Reuters finds3,810 U.S.areas with lead poisoning double Flint' s.Retrieved from:<https://www.reuters.com/article/us-usa-lead-map/reuters-finds-3810-u-s-areas-with-lead-poisoning-double-flints-idUSKBN1DE1H2>

[0346] (2017,March 12) .Test Your School' s Drinking Water for Lead.Retrieved from:<https://tapwaterwatch.com/school-drinking-water/>

[0347] Pure Water Technology SD. (2016,July 7) .5,300U.S.water systems are in violation of lead rules.Retrieved from:<http://www.purewatertechsandiego.com/5300-u-s-water-systems-violation-lead-rules/>

[0348] Siegel,J. (2018,February 5) .Pruitt asks Cabinet to help him with' war on lead' in drinking water.Washington Examiner.Retrieved from:<http://www.washingtonexaminer.com/pruitt-asks-cabinet-to-help-him-with-war-on-lead-in-drinking-water/article/2648158>

[0349] Akshay P. (2018,January 19) .Water Treatment Systems (PoE) Market by technology (Water Softeners,Filtration Methods,Reverse Osmosis,Distillation Systems,Disinfection Methods and Others),by Application (Residential and Non-Residential) -Global Forecast to 2020,MarketsandMarketsTM Report.Retrieved from MarketandMarketTM database.<https://www.linkedin.com/pulse/point-of-entry-water-treatment-systems-narket-worth-569-akshay-p/>

[0350] Nilesh R. (2016,June) .Point-of-Entry Water Treatment Systems Market by Technology (Water Softening,Filtration,Reverse Osmosis (RO) ,Disinfection, Sedimentation,Distillation) and Application (Residential,Commercial, Industrial) -Global Opportunity Analysis and Industry Forecast,2015-2022.Allied Market Research Report.Retrieved from Allied Market Research Database.<https://www.alliedmarketresearch.com/water-treatment-systems-point-of-entry-market>

- [0351] Point of Use Water Treatment Systems Market Analysis,By Technology (RO,Distillation,Disinfection,Filtration),By Device (Pitchers,Faucet Filters, Countertop),By Region,And Segment Forecasts,2018-2025. (2017,October) Retrieved from:<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/point-of-use-water-treatment-systems-market>
- [0352] Suh,R. (2016,June 28).Our Drinking-Water Crisis Goes Far Beyond Flint.Natural Resources Defense Council.Retrieved from:<https://www.nrdc.org/experts/rhea-suh/our-drinking-water-crisis-goes-far-beyond-flint>
- [0353] Environmental Protection Agency.Lead and Copper Rule.Retrieved from:<https://www.epa.gov/dwreginfo/lead-and-copper-rule>
- [0354] R.Levin et al. (2008).Lead Exposures in U.S.Children,2008:Implications for Prevention,Environ.Health Perspect.116(10),1285-1293.
- [0355] T.A.Jusko et al. (2008).Blood lead concentrations<10microg/dL and child intelligence at 6 years of age.Environ.Health Perspect.116(2):243-248.
- [0356] Olsen,E.D.and Fedinick,K.P. (2016,June 28).What's in Your Water?Flint and Beyond.Natural Resources Defense Council.Retrieved from:<https://www.nrdc.org/resources/whats-your-water-flint-and-beyond>
- [0357] U.S.Environmental Protection Agency Office of Water. (2016,October).Lead and Copper Rule Revisions White Paper,Washington,DC 20460.
- [0358] Torrice,M. (2018,January 15).A 'war on lead' may be on the horizon.Chemical&Engineering News.A Retrieved from:<https://cen.acs.org/articles/96/i3/us-policy-outlook-for-2018.html>
- [0359] Pattani,A. (2018,March 6).NYC Lags in Reinstating Public School Water Fountains Ager Finding Lead.WNYC News.Retrieved from:<https://www.wnyc.org/story/nyc-lags-repairing-water-fountains-lead-public-schools/>
- [0360] Seewer,J. (2018,January 1).Hundreds of water fixtures in Ohio schools founds with lead.The News-Herald Available:<http://www.news-herald.com/article/HR/20180108/NEWS/180109566>
- [0361] CBS SF Bay Area. (2018,January 25).High lead Levels Found in Water Fountains at Berkeley Schools. Retrieved from:<http://sanfrancisco.cbslocal.com/2018/01/25/lead-found-in-drinking-water-at-berkeley-schools/>
- [0362] Girardi,L. (2017,March 28).Elevated lead levels found at some Geneva school water fountains.Chicago Tribune,Beacon News.Retrieved from:<http://www.chicagotribune.com/suburbs/aurora-beacon-news/news/ct-abn-geneva-water-st-1214-20171213-story.html>
- [0363] Brown,R.,McTigue,N.,and Cornwall,D. (2015).Controlling Lead in Drinking Water.American Waterworks Association and Water Research Foundation.Newport News,VA.

- [0364] Schock, M.R., Hyland, R.N., and Welch, M.M. (2008). Occurrence of contaminant accumulation in lead pipe scales from domestic drinking-water distribution systems. *Environ.Sci.Technol.* 42 (12), 4285-4291.
- [0365] Xie, Y. (2010). Dissolution, Formation, and Transformation of the Lead Corrosion Product PbO_2 : Rates and Mechanisms of Reactions that Control Lead Release in Drinking Water Distribution Systems, PhD Thesis, Washington University in St. Louis, St. Louis, Missouri.
- [0366] Edwards, M. and McNeill, L.S. (2002). Effect of phosphate inhibitors on lead release from pipes. *J. Am. Water Works Assoc.* 94 (1), 79-90.
- [0367] Siegel, J. (2018, February 5). Pruitt asks Cabinet to help him with 'war on lead' in drinking water. *Washington Examiner*. Retrieved from: <http://www.washingtonexaminer.com/pruitt-asks-cabinet-to-help-him-with-war-on-lead-in-drinking-water/article/2648158>
- [0368] Shekinah, P., Kadirvelu, K., Kanmani, P., Senthilkumar, P., and Subburam, V. (2002). Adsorption of lead (II) from aqueous solution by activated carbon prepared from. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 458-464.
- [0369] Swiatkowski, A., Pakula, M., Biniak, S., and Walczyk, M. (2004). Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon.* 42, 3057-3069.
- [0370] El-Wakil, A.M., Abou El-Maaty, W.M., and Awad, F.S. (2014). Removal of Lead from Aqueous Solution on Activated Carbon and Modified Activated Carbon Prepared from Dried Water Hyacinth Plant. *J Anal. Bioanal. Tech.* 5 (2), 1000187.
- [0371] Holubowitch, N., Omosebi, A., Gao, X., Landon, J. and Liu, K. (2017). Quasi-Steady-State Polarization Reveals the Interplay of Capacitive and Faradaic Processes in Capacitive Deionization. *ChemElectroChem.* 4, 2404-2413.
- [0372] Avraham, E., Noked, E.M., Soffer, A. and Aurbach, D. (2011). The feasibility of boron removal from water by capacitive deionization. *Electrochimica Acta.* 56, 6312-6317.
- [0373] Tang, W., He, D., Zhang, C., Kovalsky, P., and Waite, T.D. (2017). Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes. *Water Research.* 120, 229-237.
- [0374] Edwards, M. and Dudi, A. (2004). Role of chlorine and chloramine in corrosion of lead-bearing plumbing materials. *J Am Water Works Assoc.* 96, 10, 69-81.

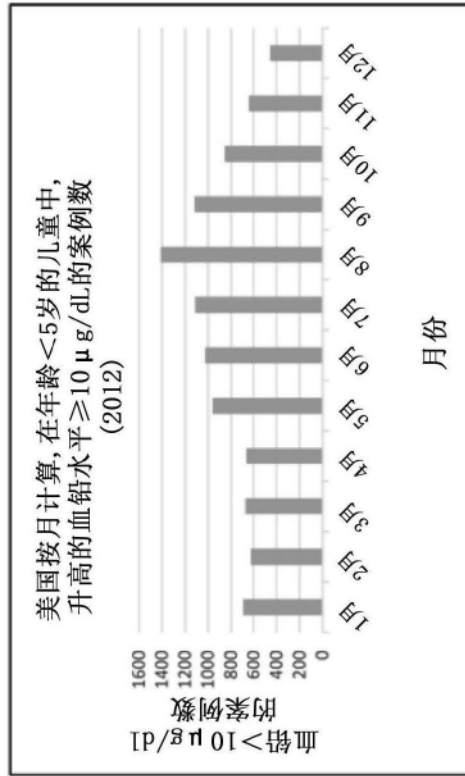


图1

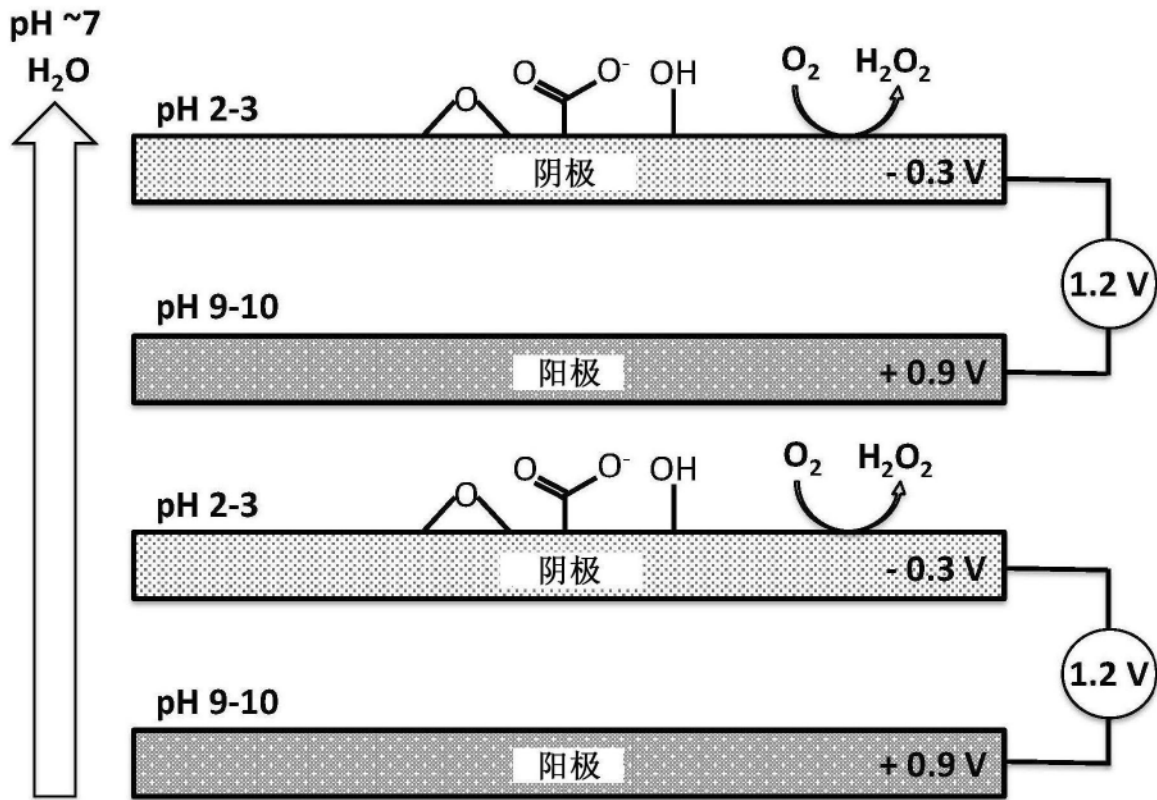


图2

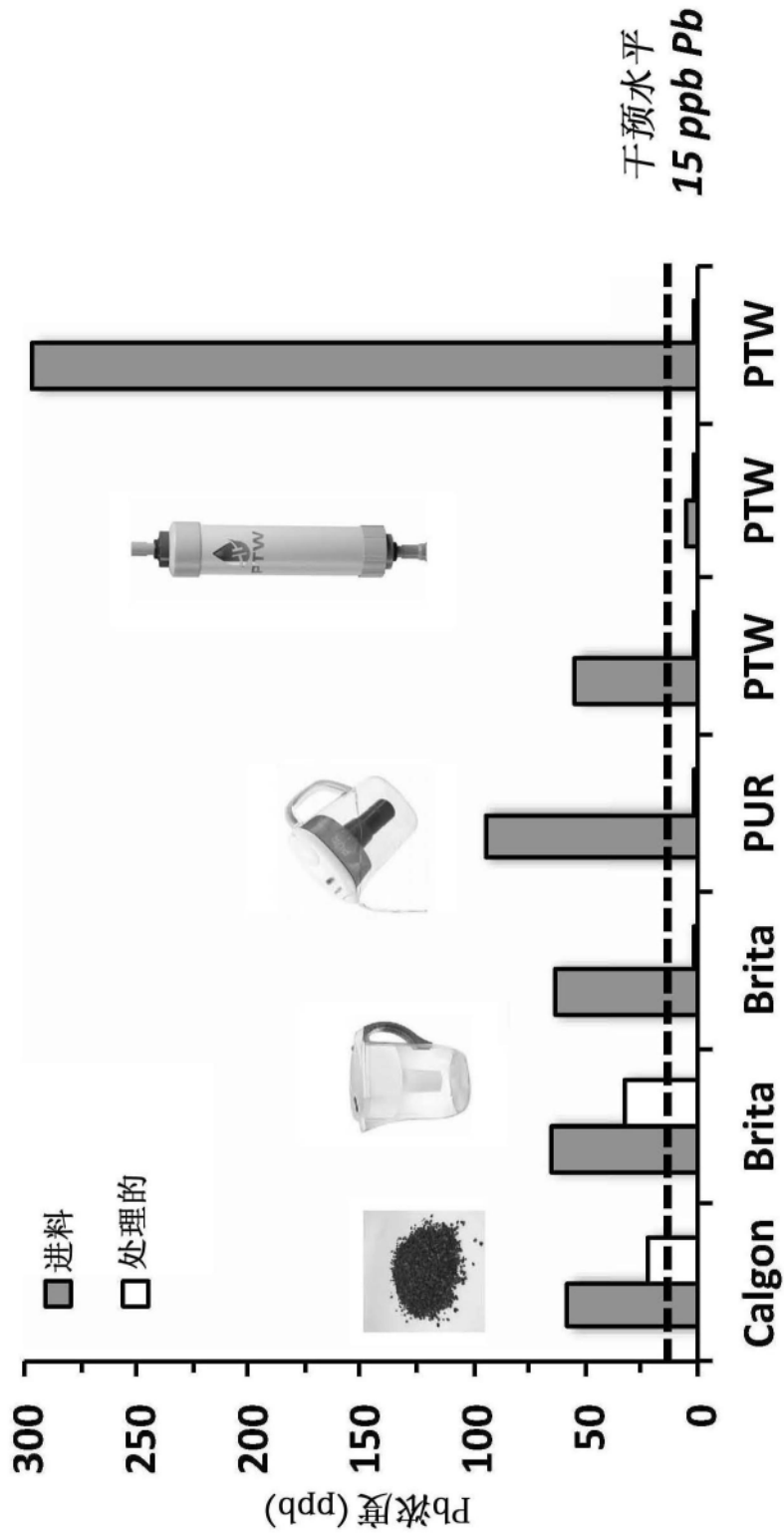


图3

Pb-H₂O-CO₃系统的EMF-pH图

Pb物种 = 0.015 mg/L; DIC = 10 mg C/L
I=0; 25°C

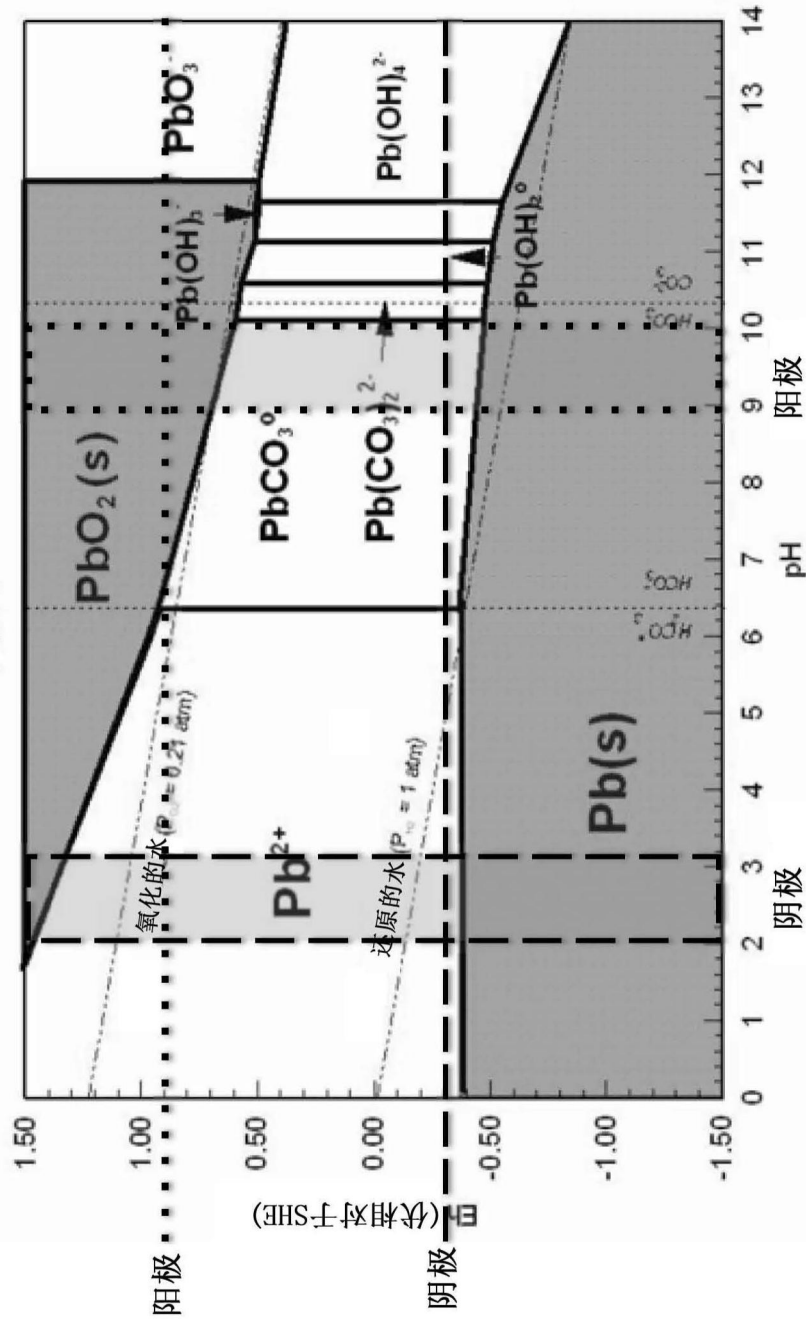


图4

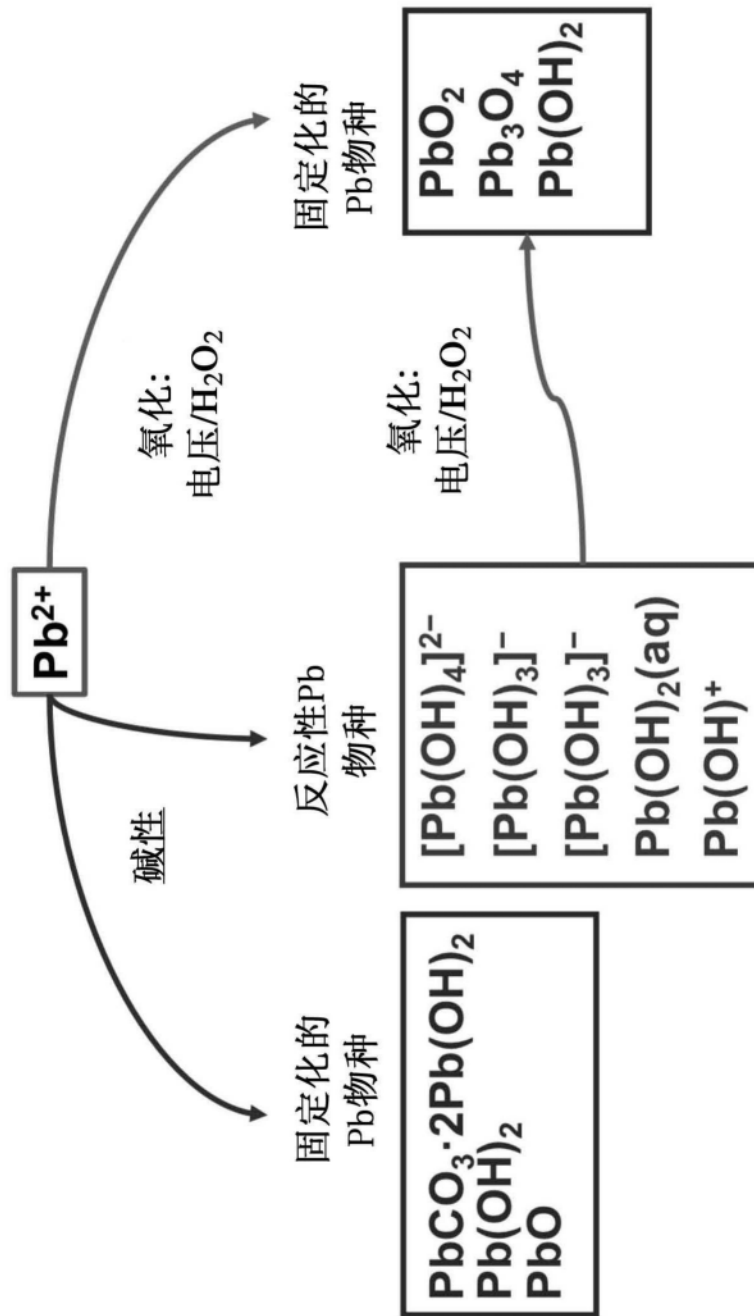


图5

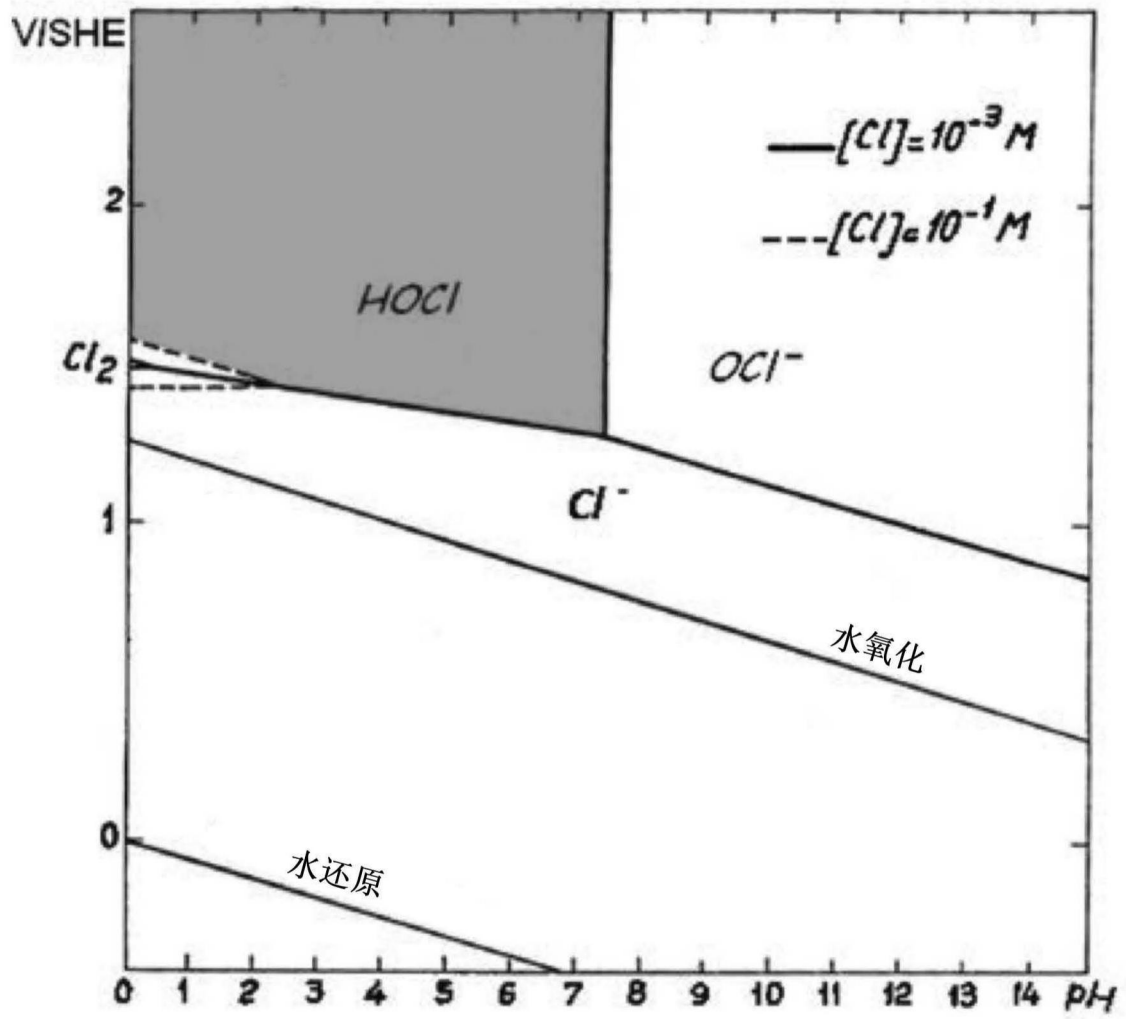


图6

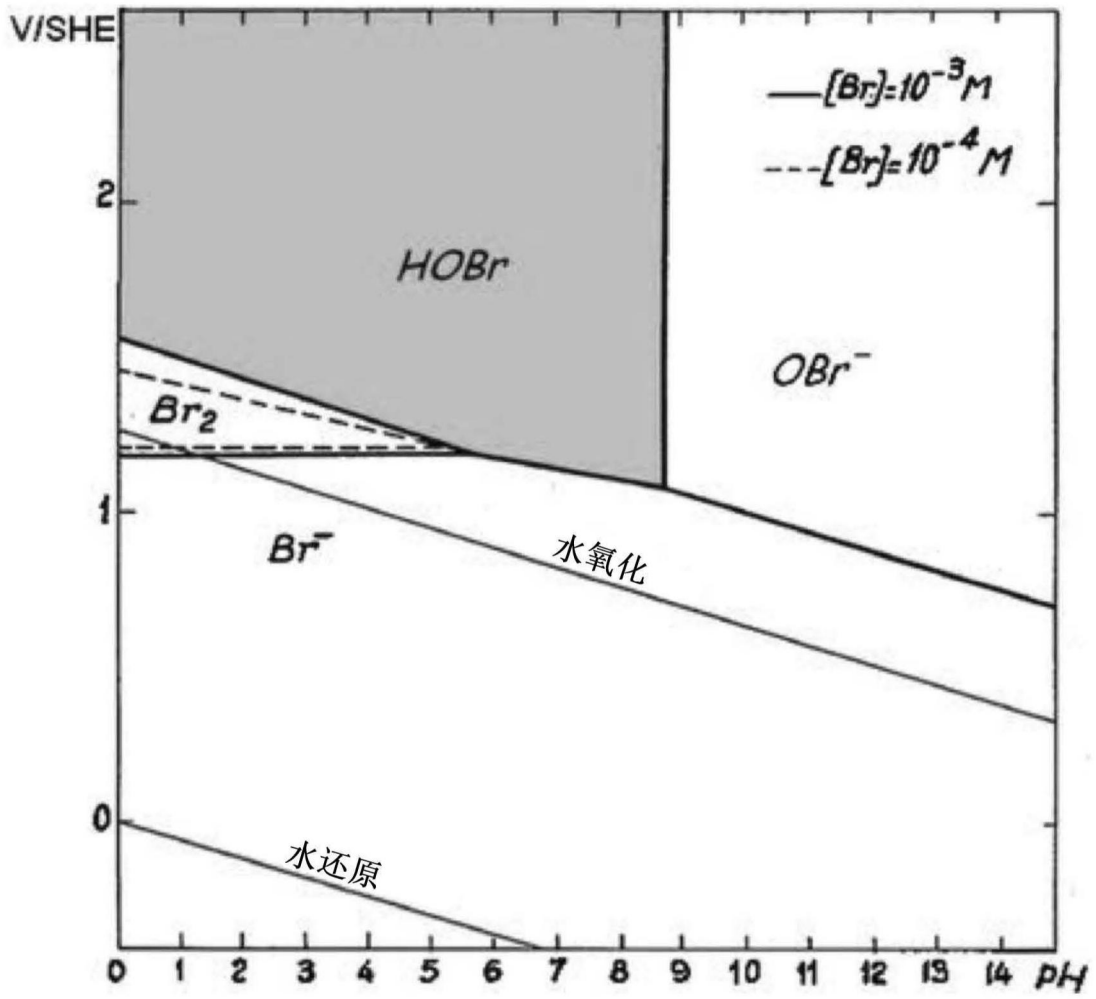


图7

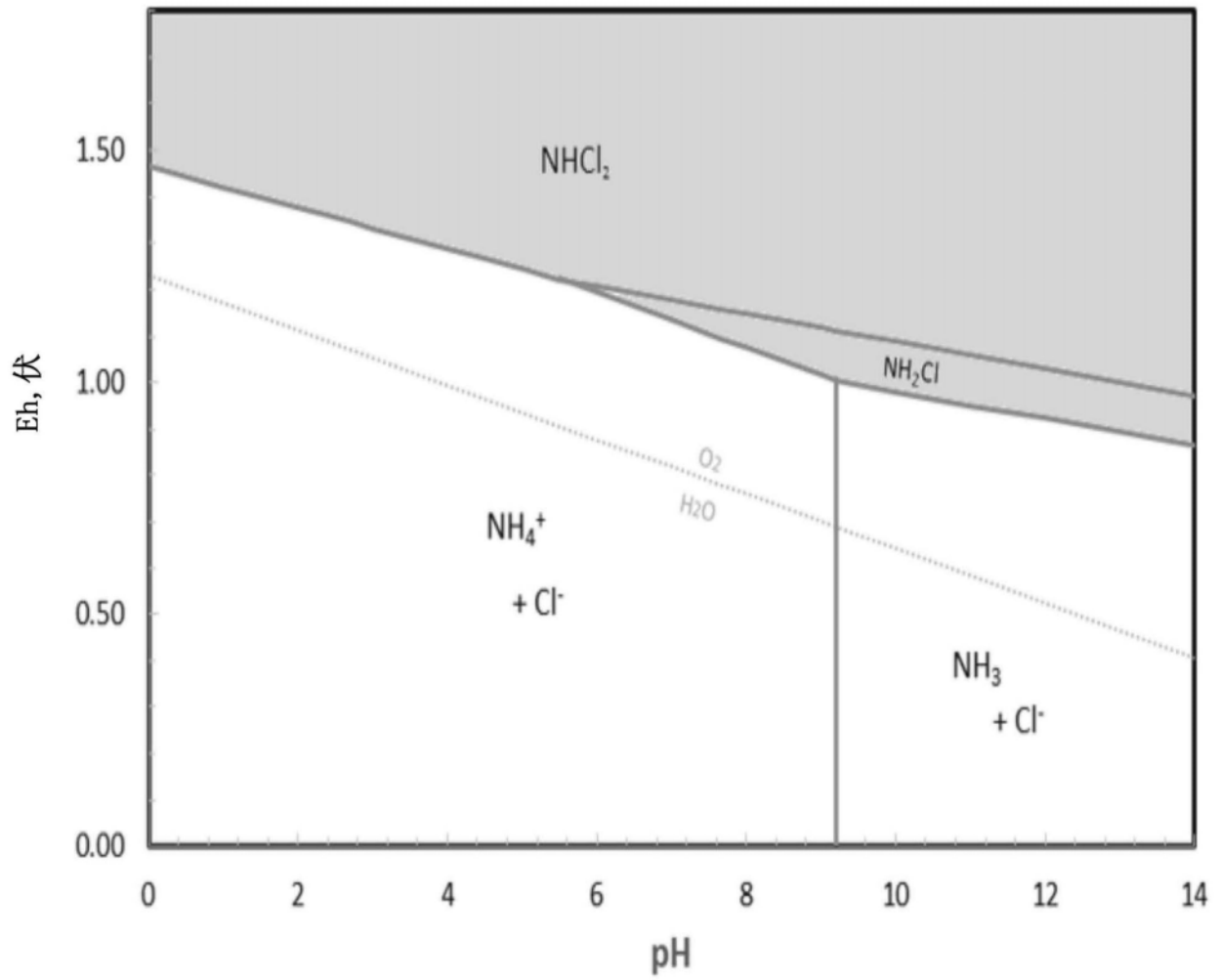


图8

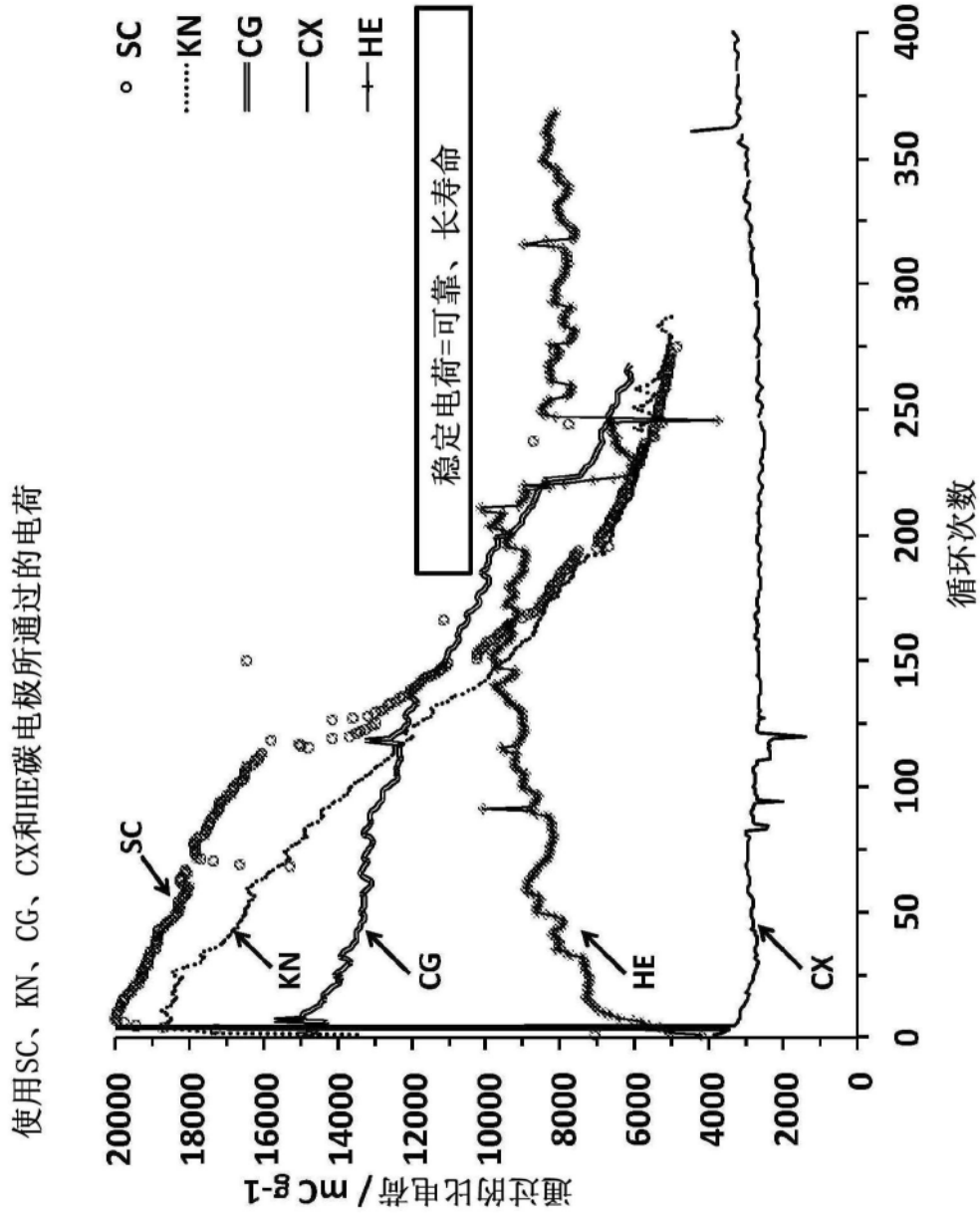


图9

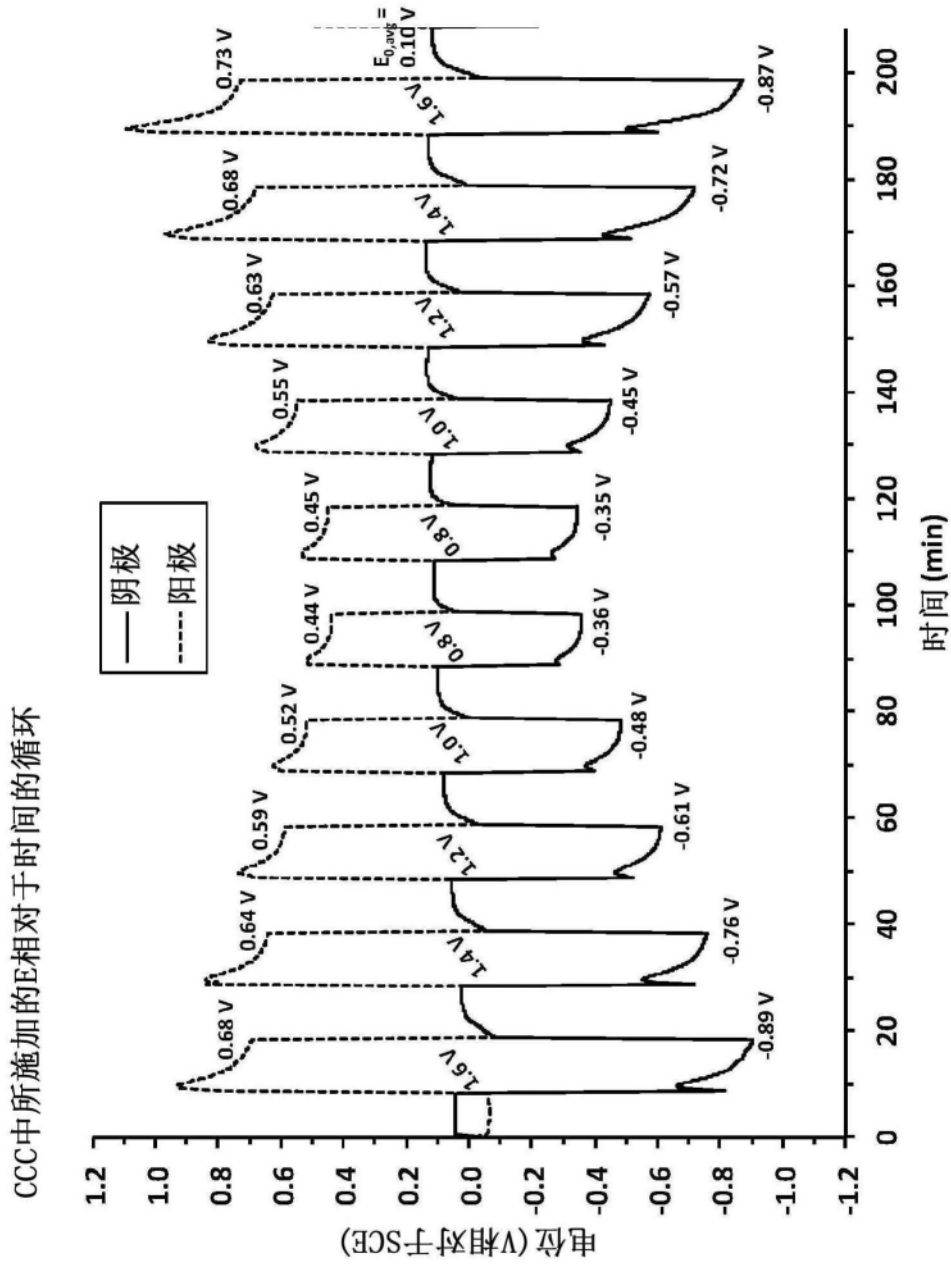


图10

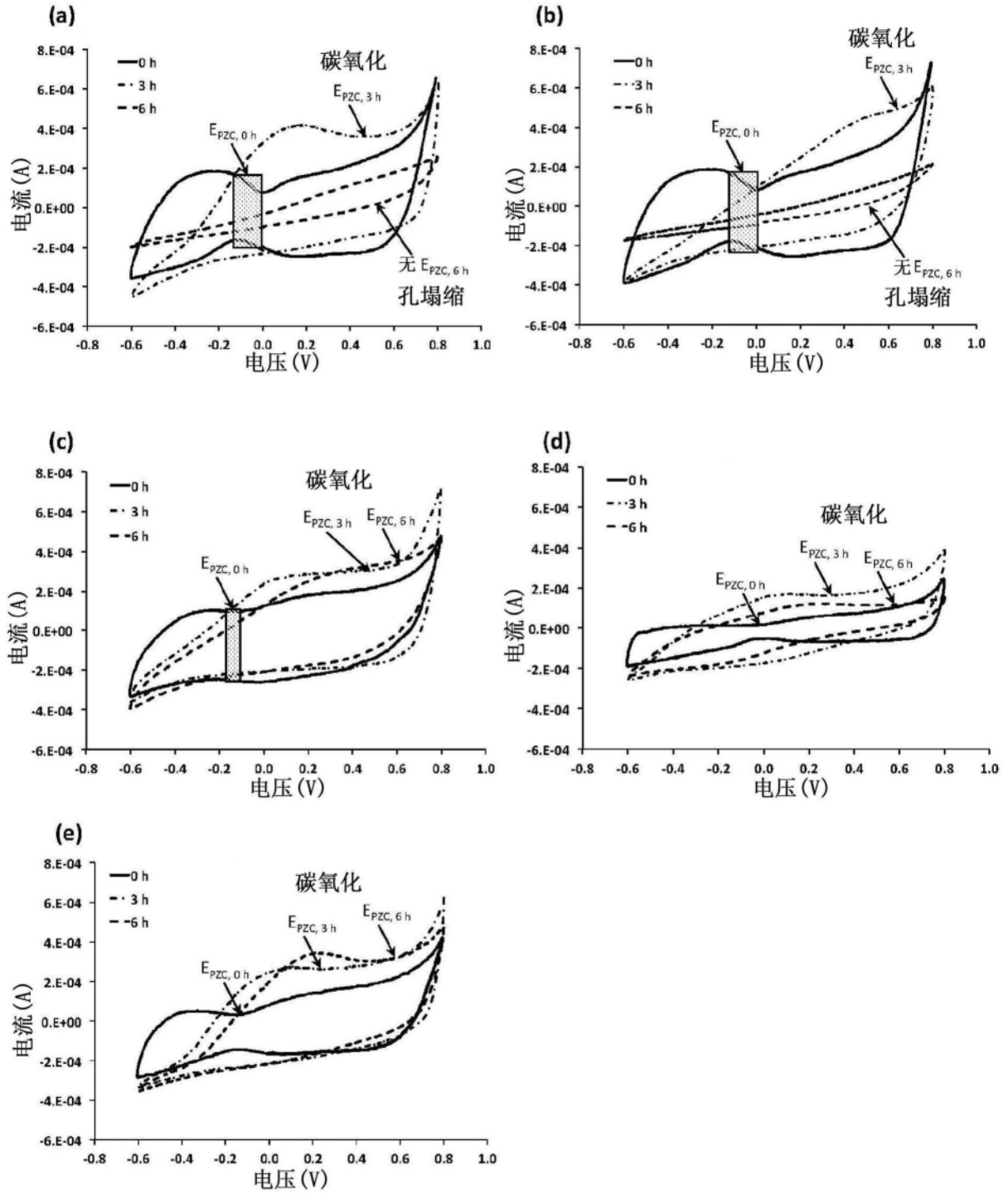


图11

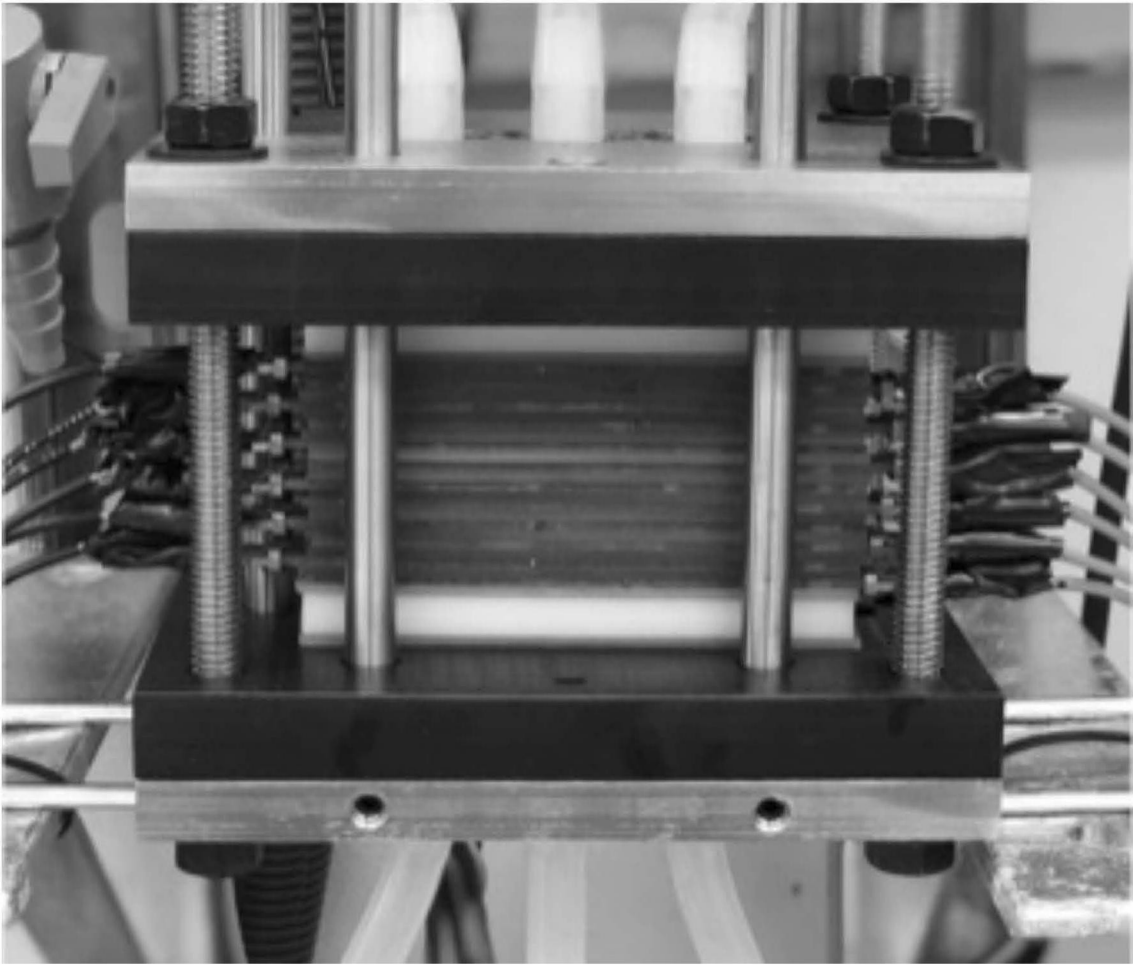


图12

SEM显微照片和EDX映射

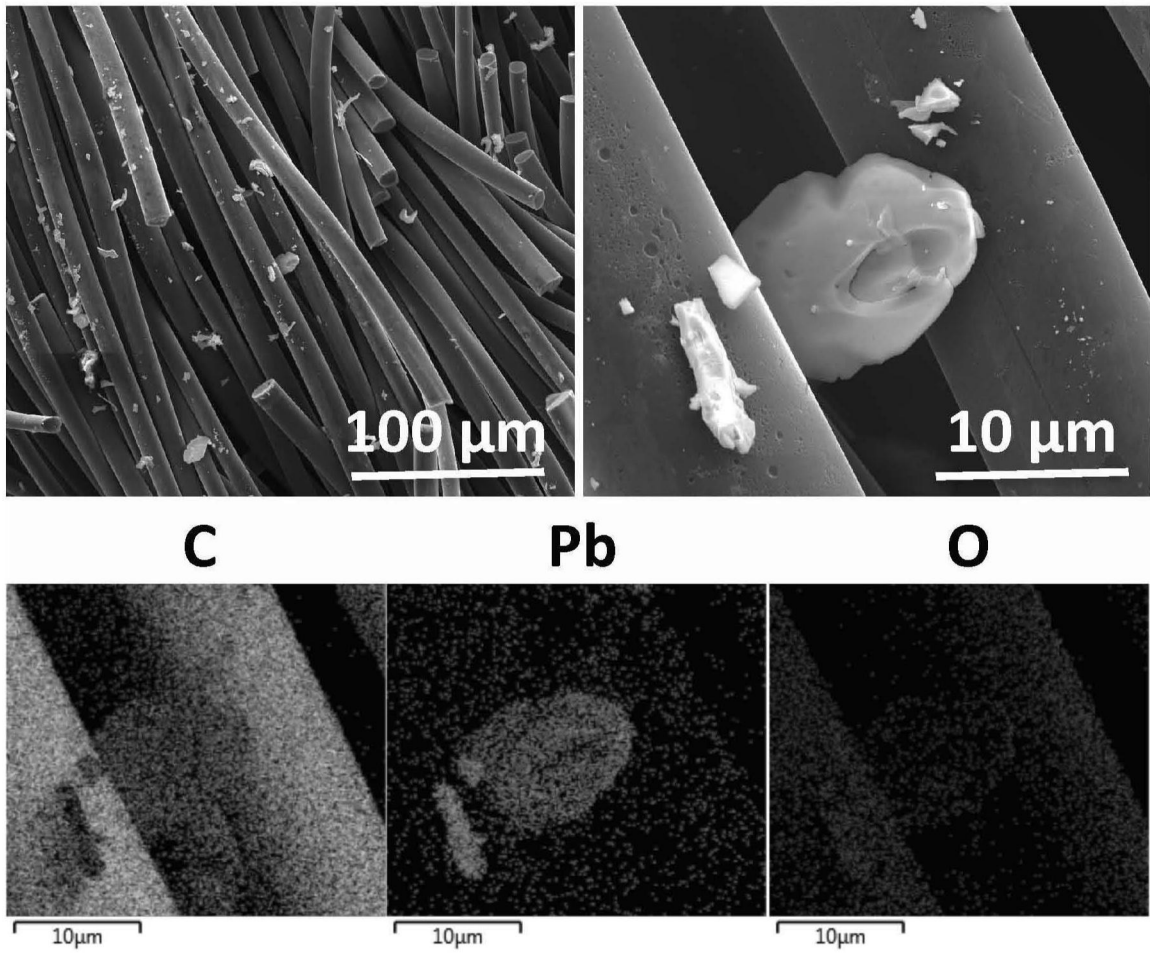


图13

铅去除期间的穿透曲线

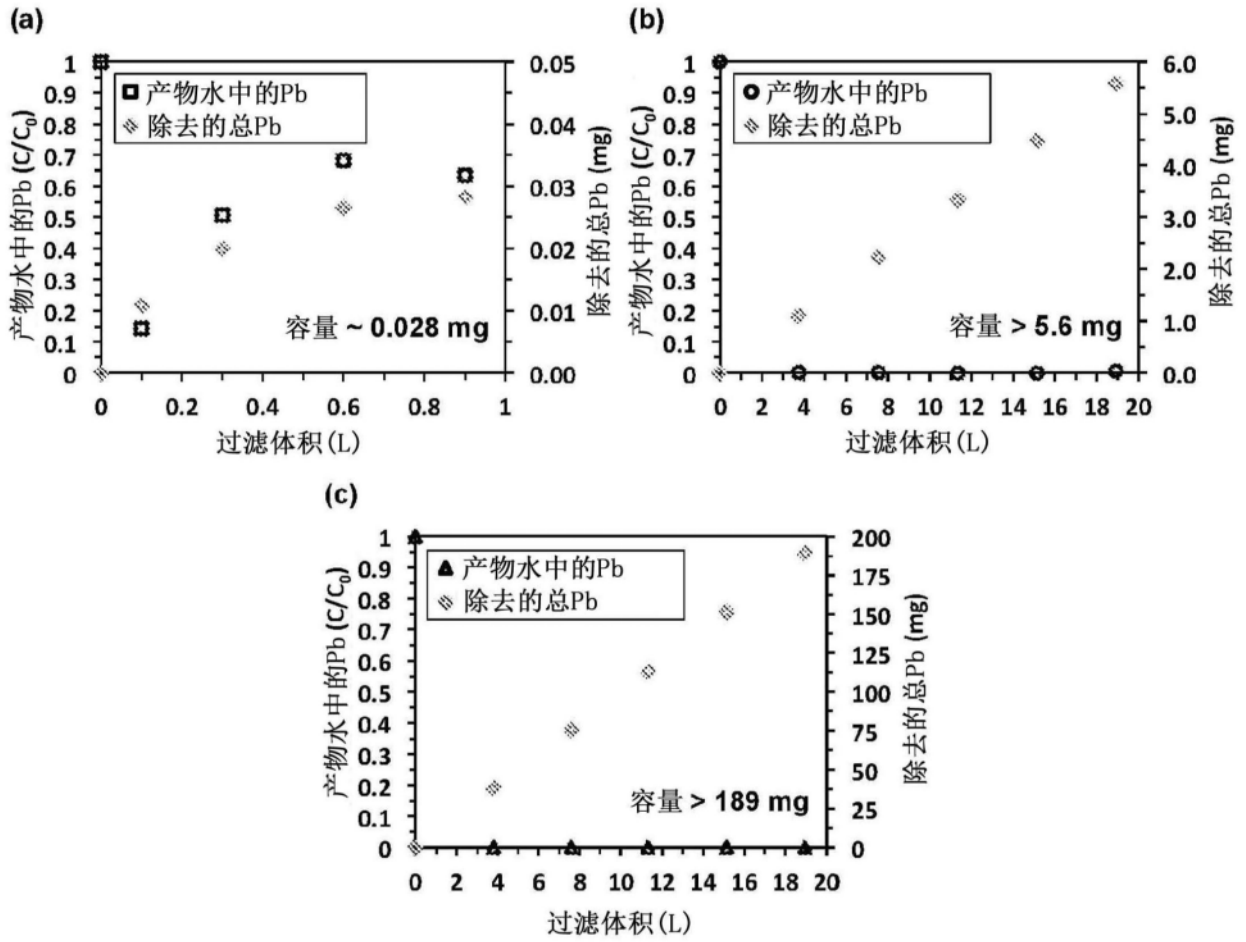


图14

铅除去期间的过氧化氢的产生

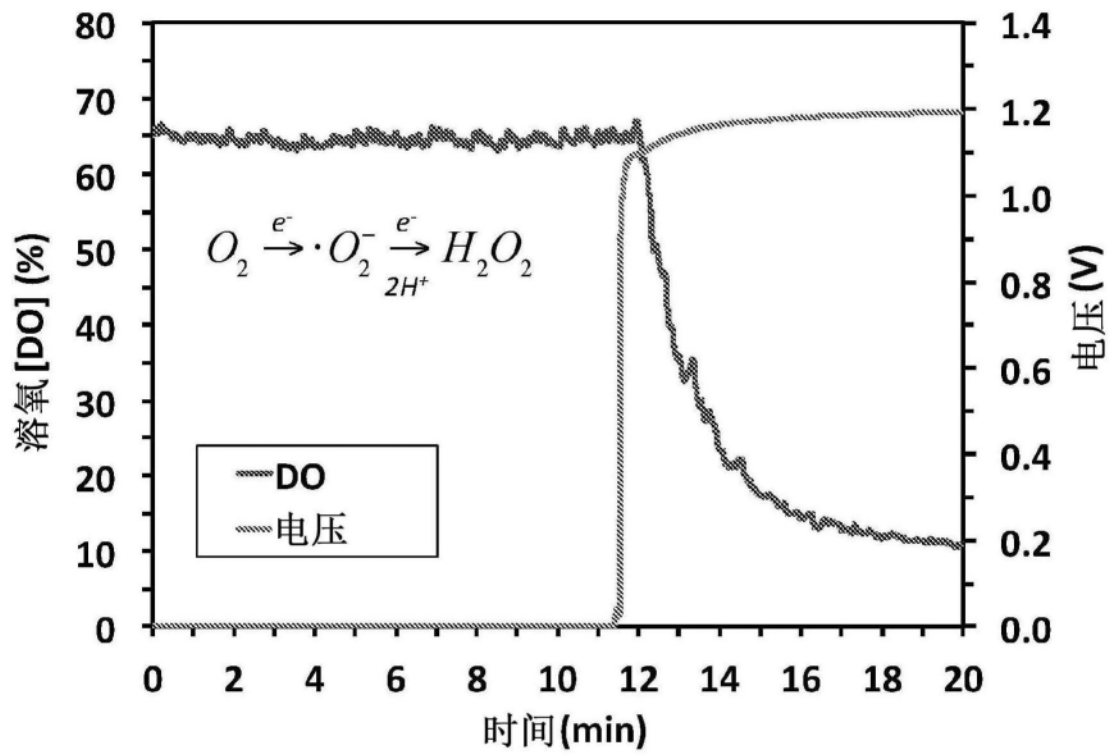


图15

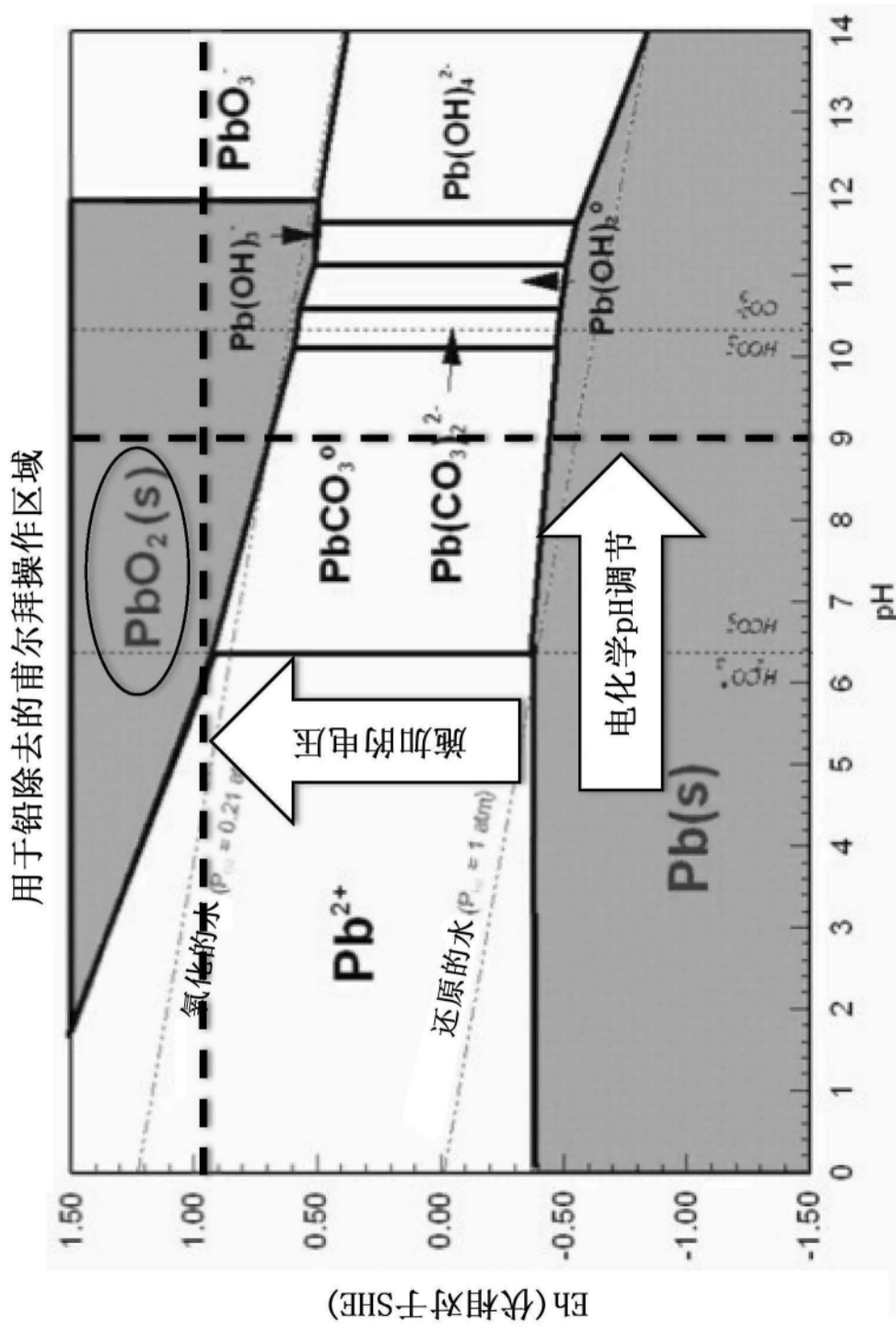


图16

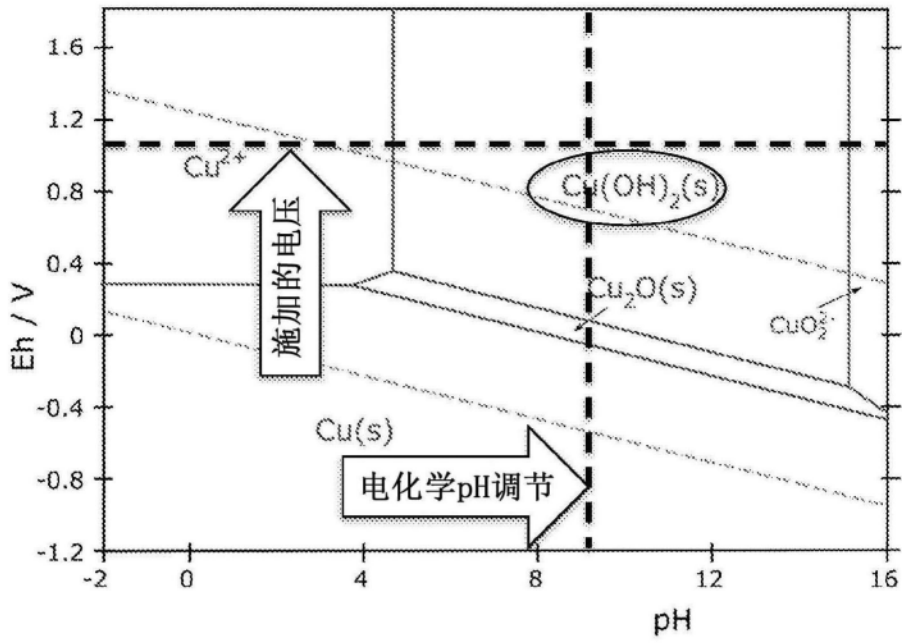


图17a

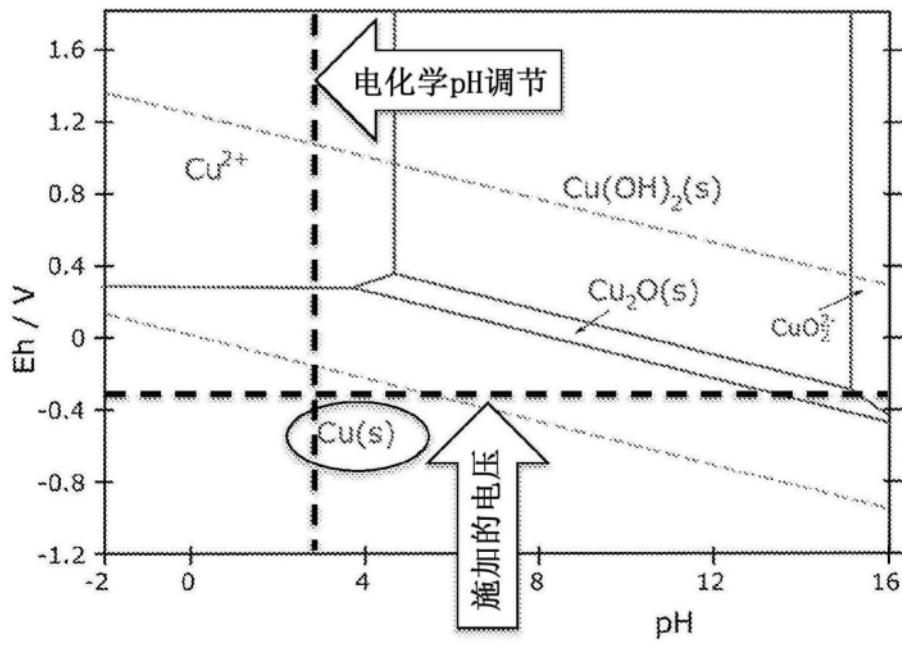


图17b

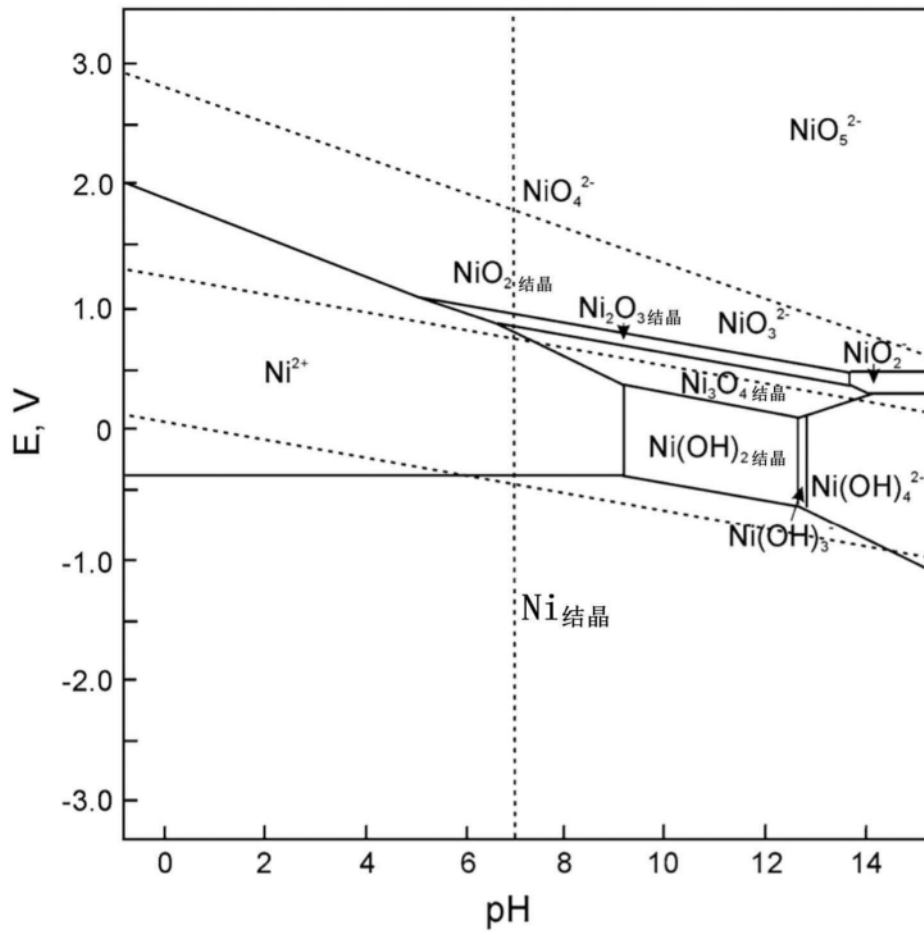


图18

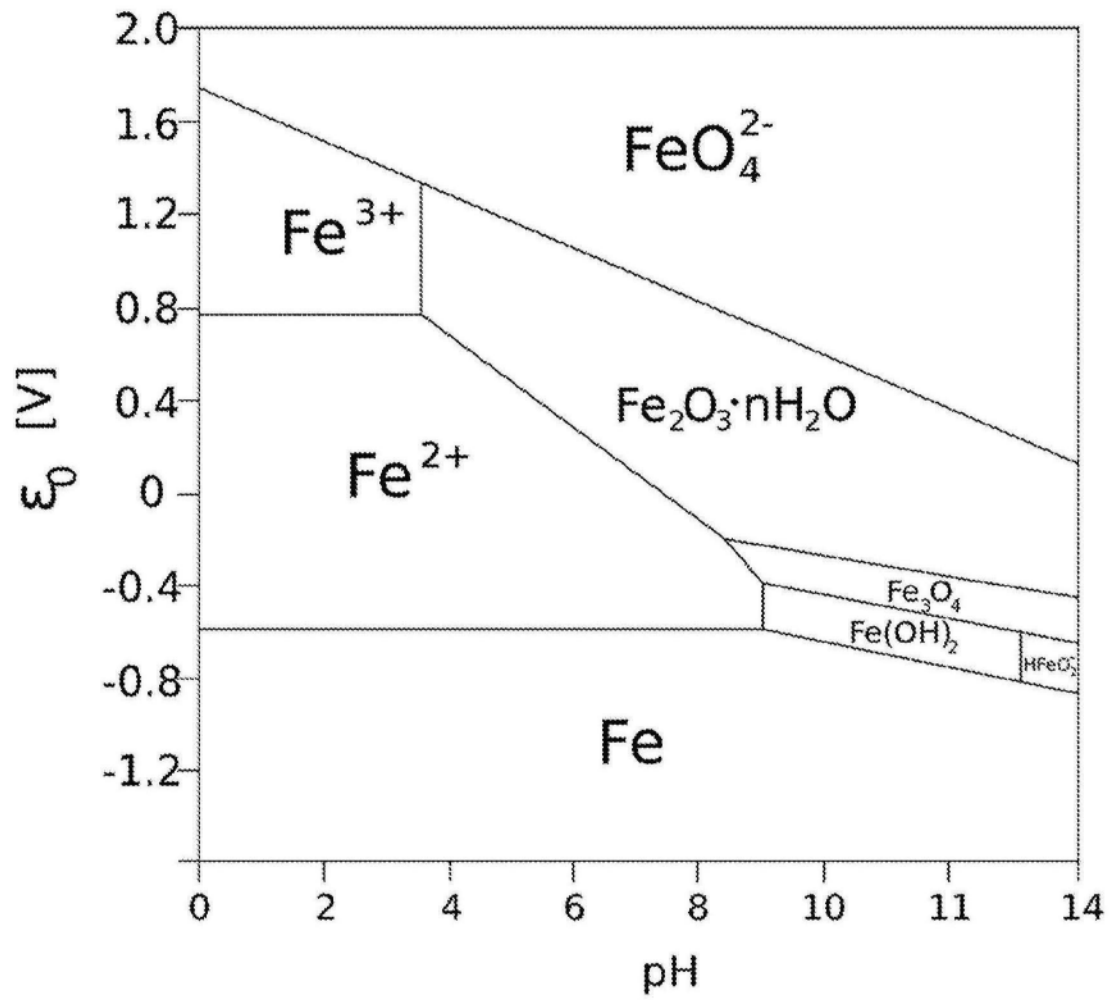


图19

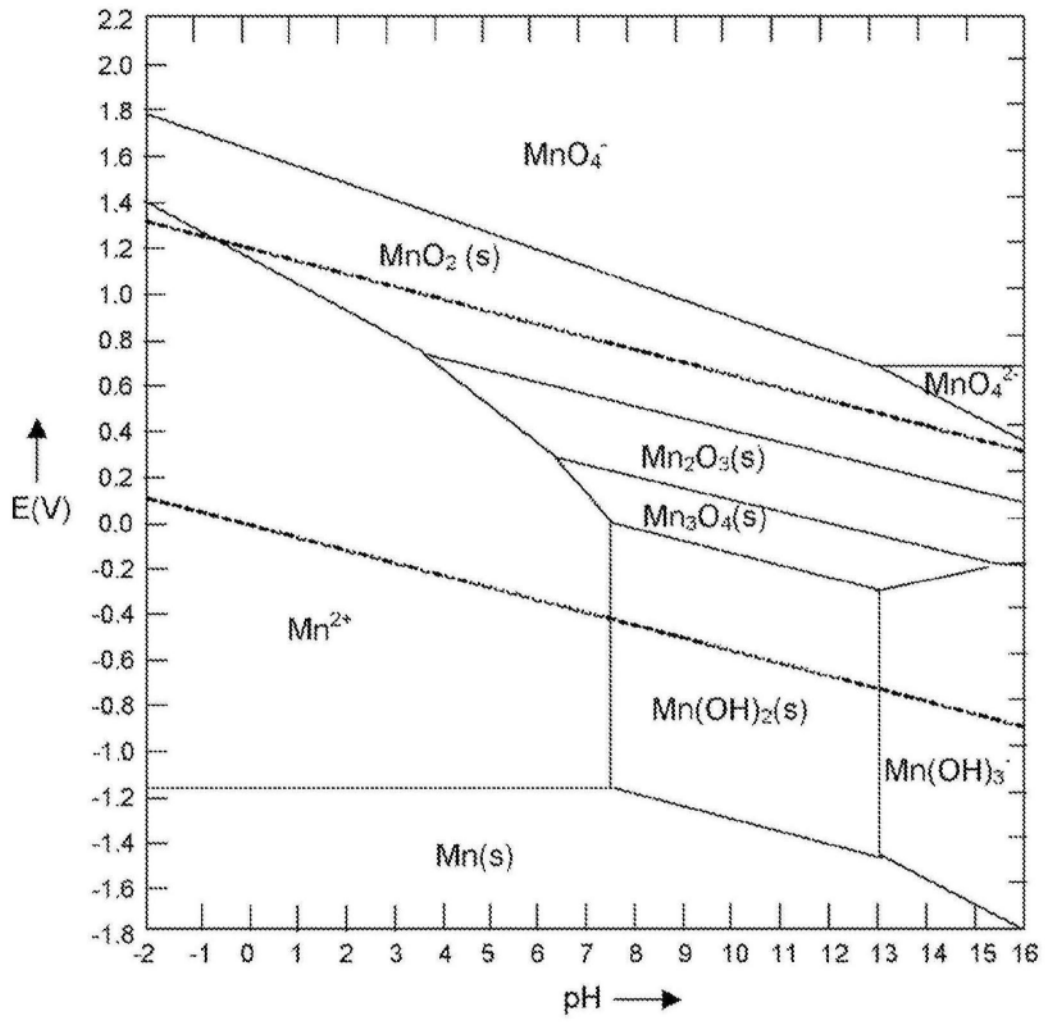


图20

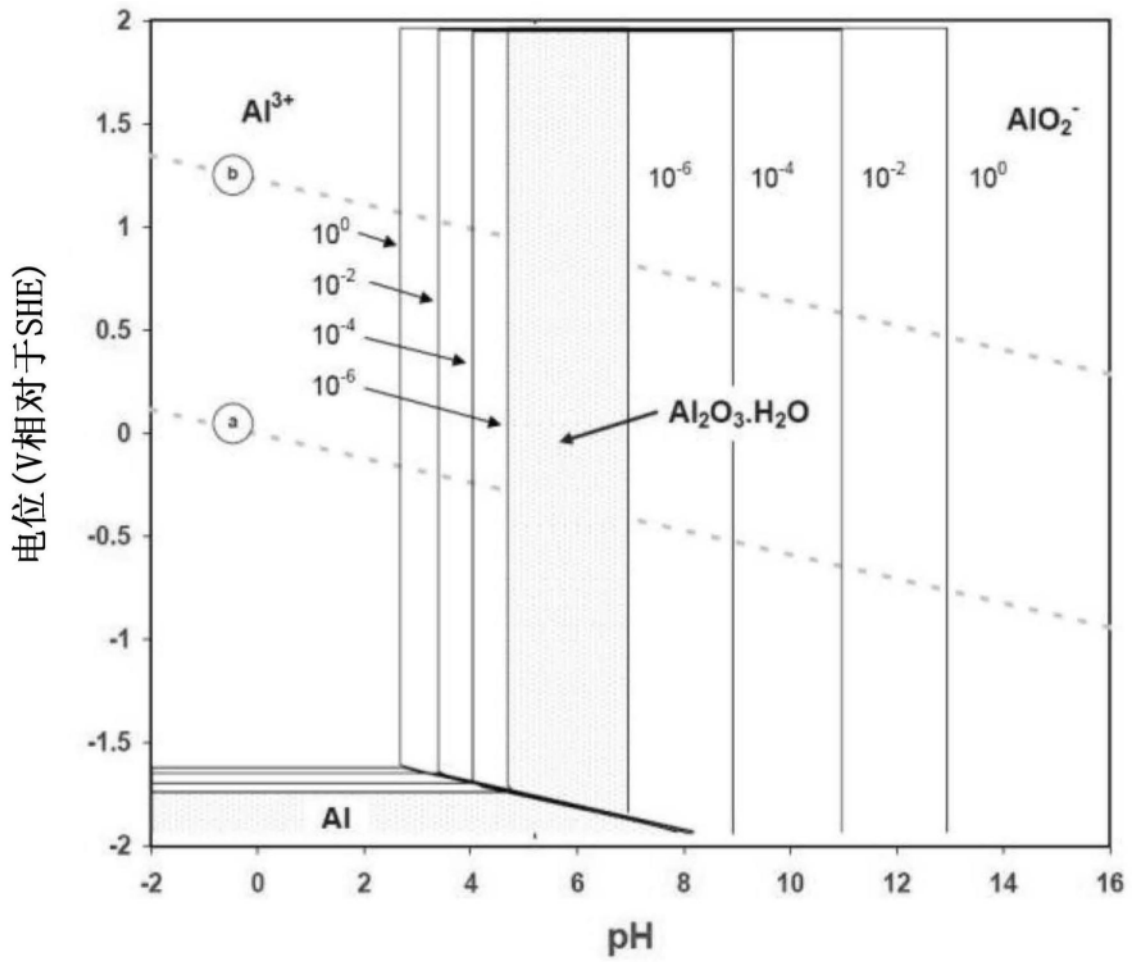


图21

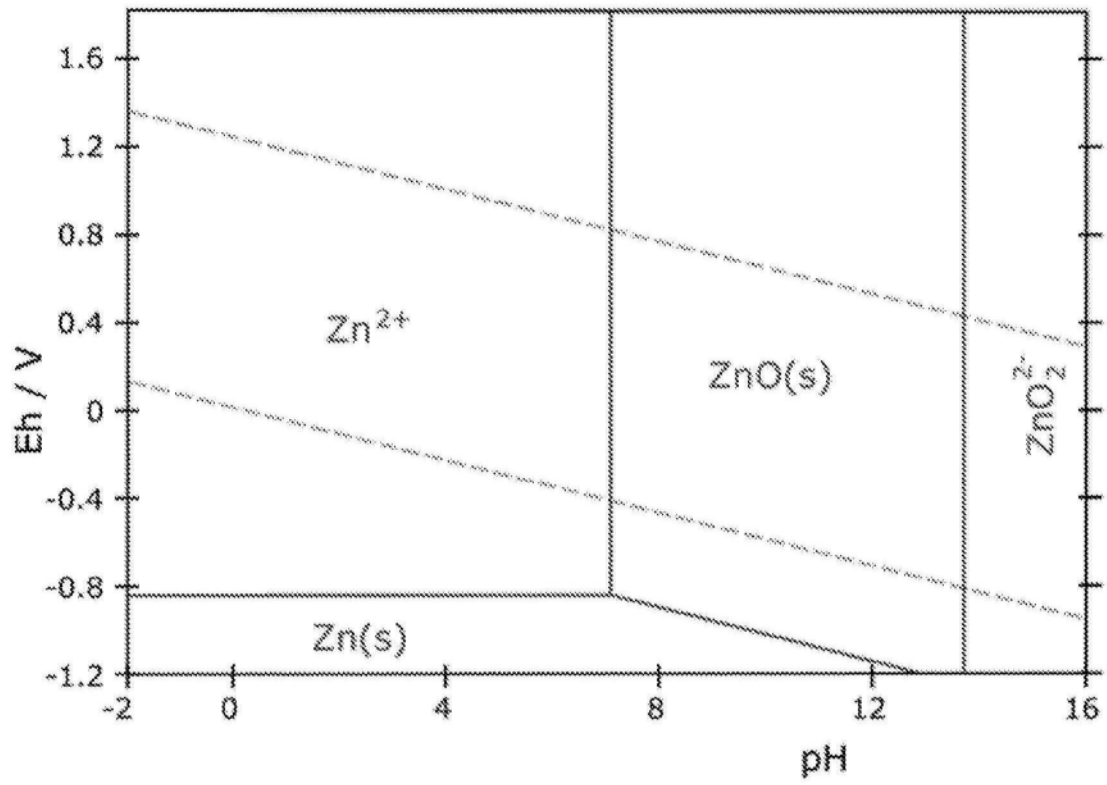


图22

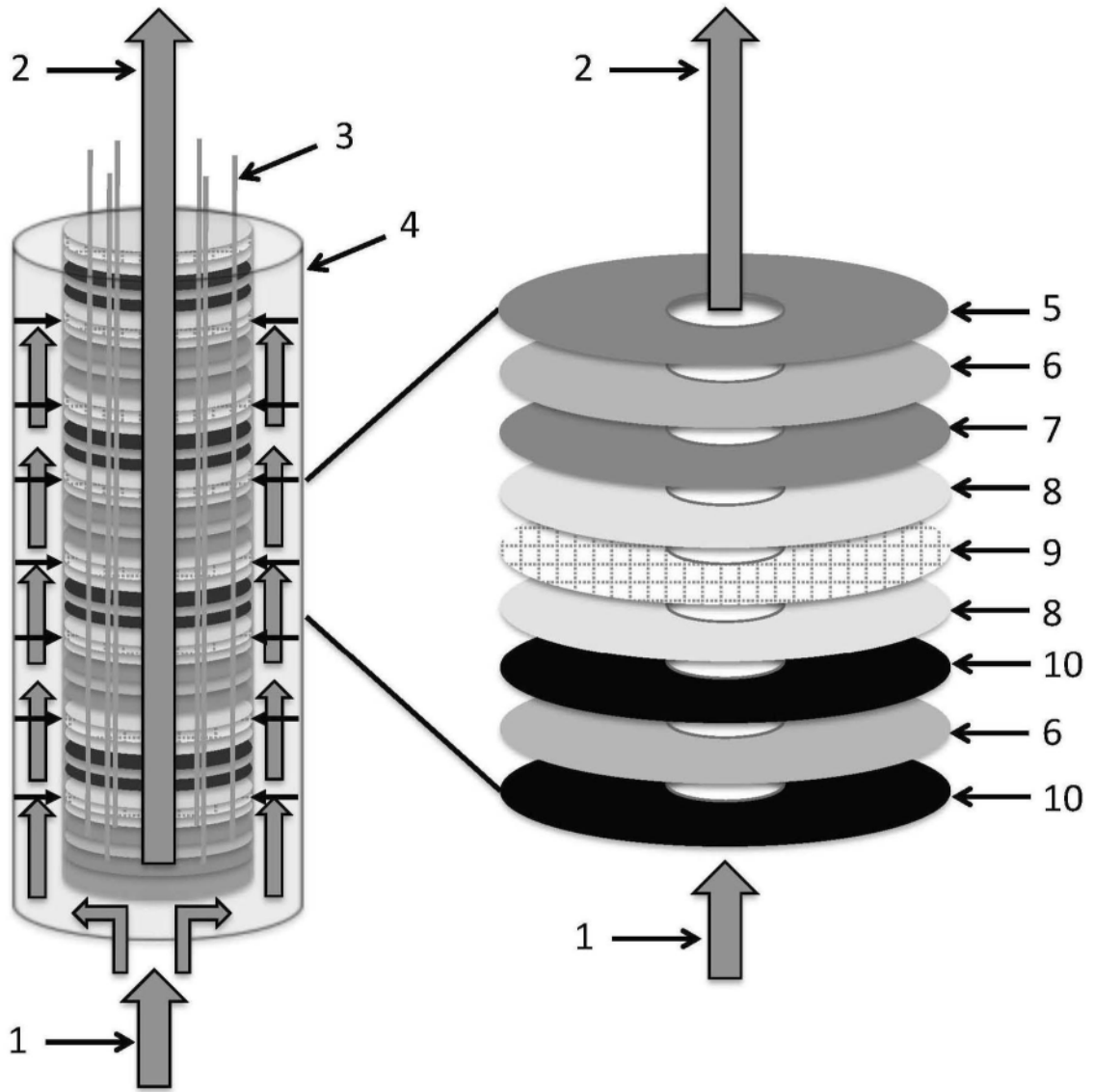


图23

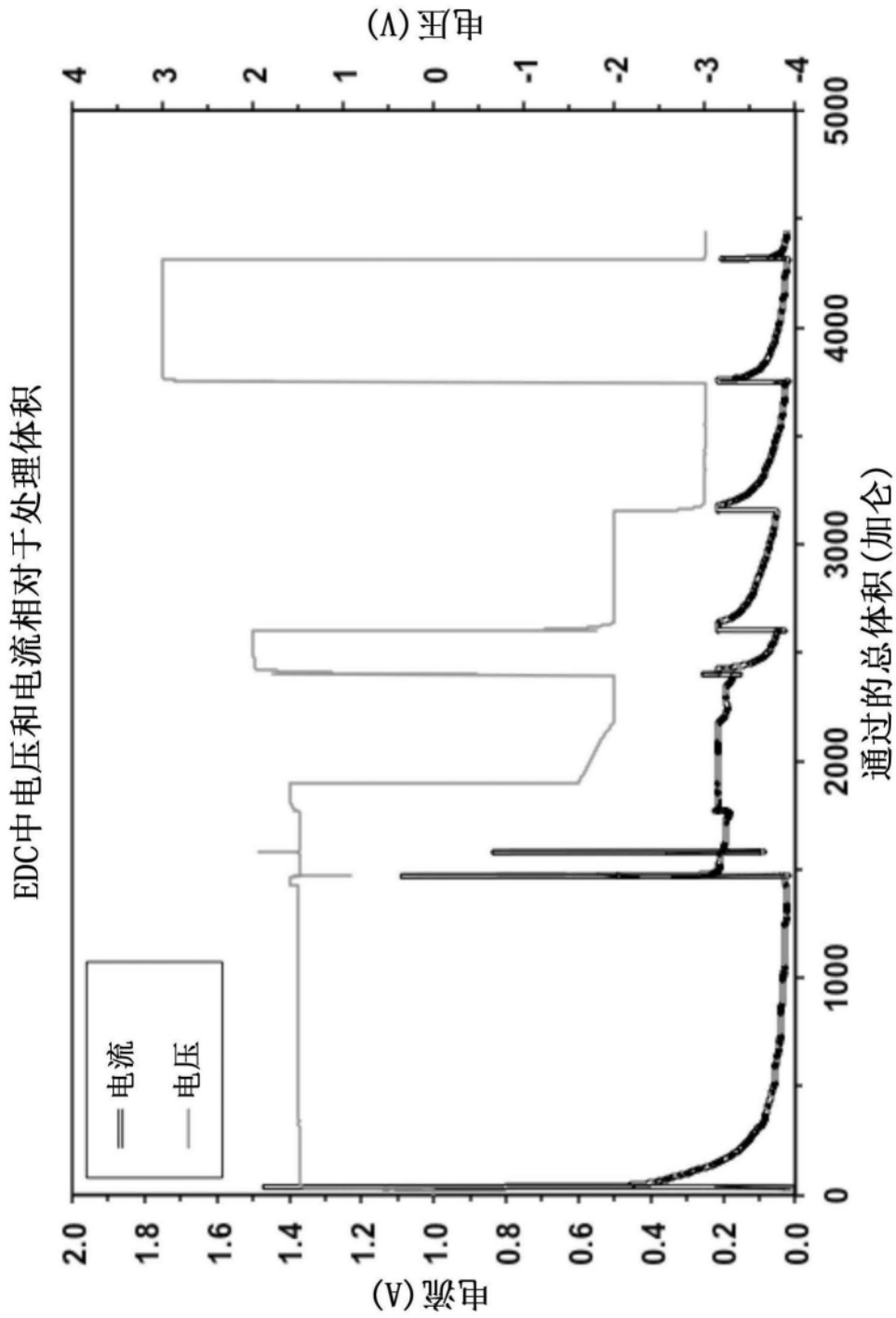


图24

铜在CCC阴极上的沉积

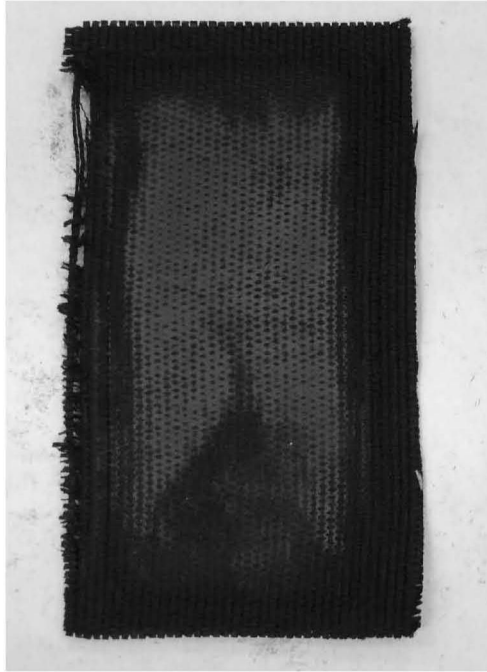


图25a



图25b

铁在CCC阴极上的沉积



图26

铅在碳布上沉淀

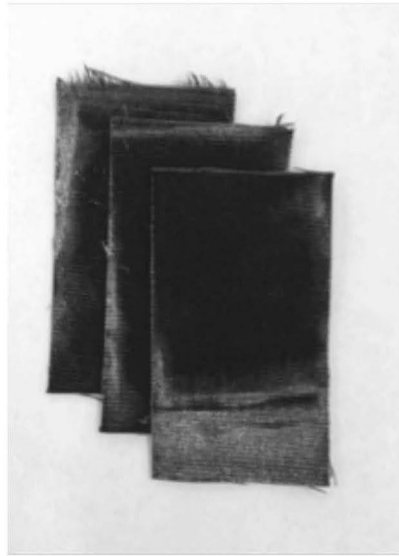


图27a

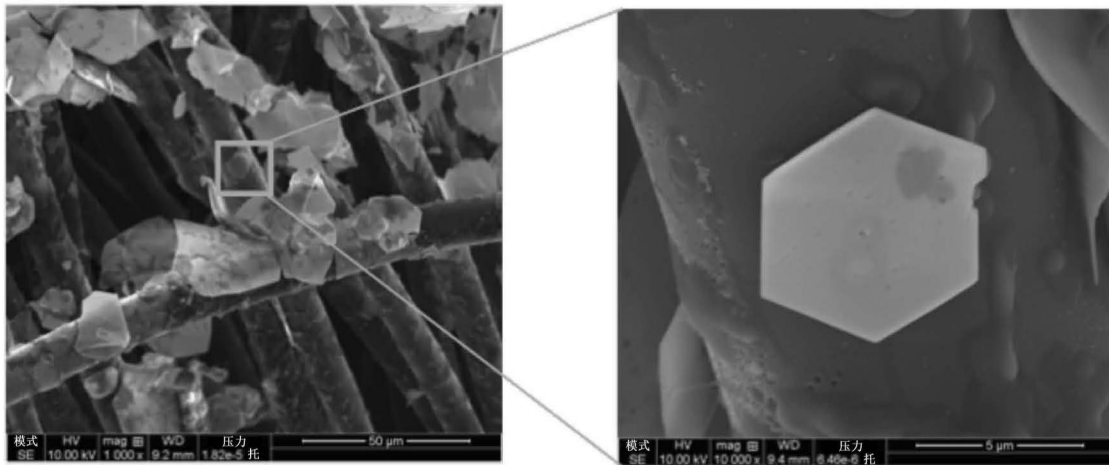
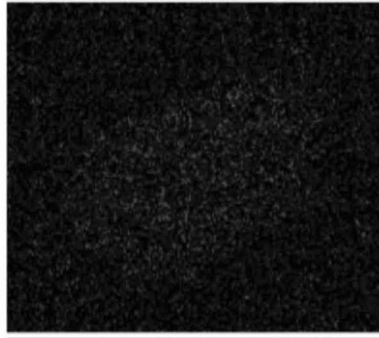


图27b

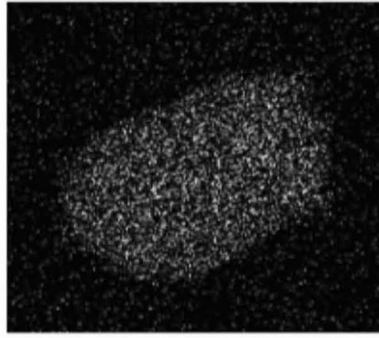
Pb晶体的EDX映射

OK系列



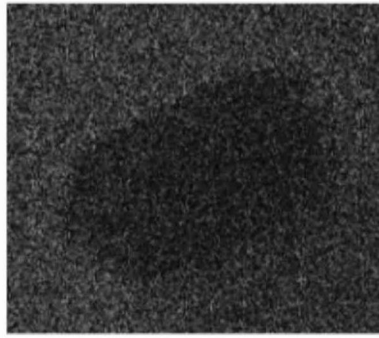
1μm

Pb M系列

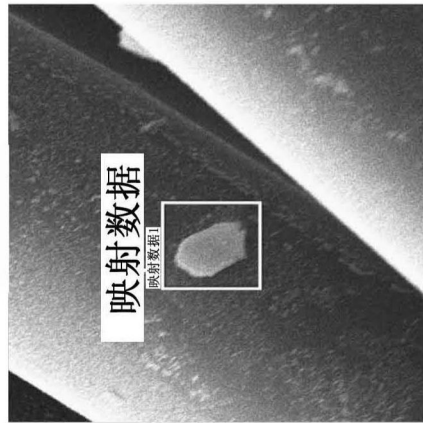


1μm

CK系列



1μm



5μm

图28

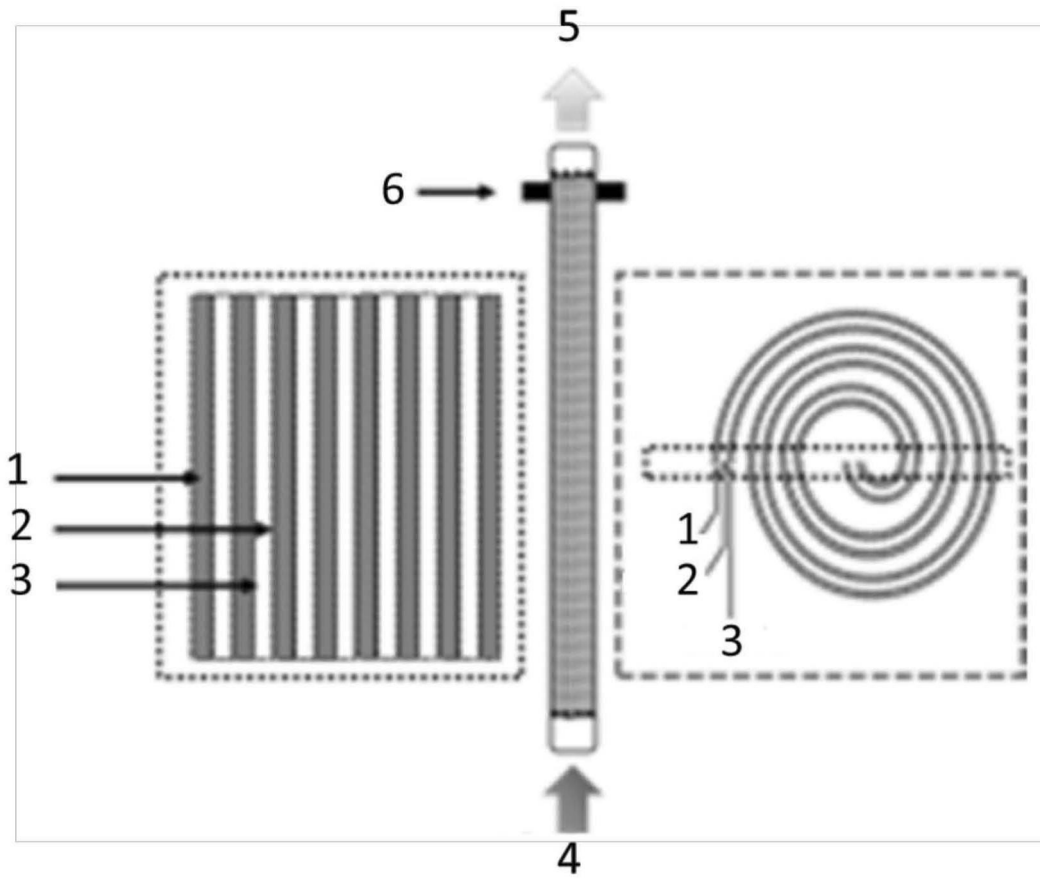


图29

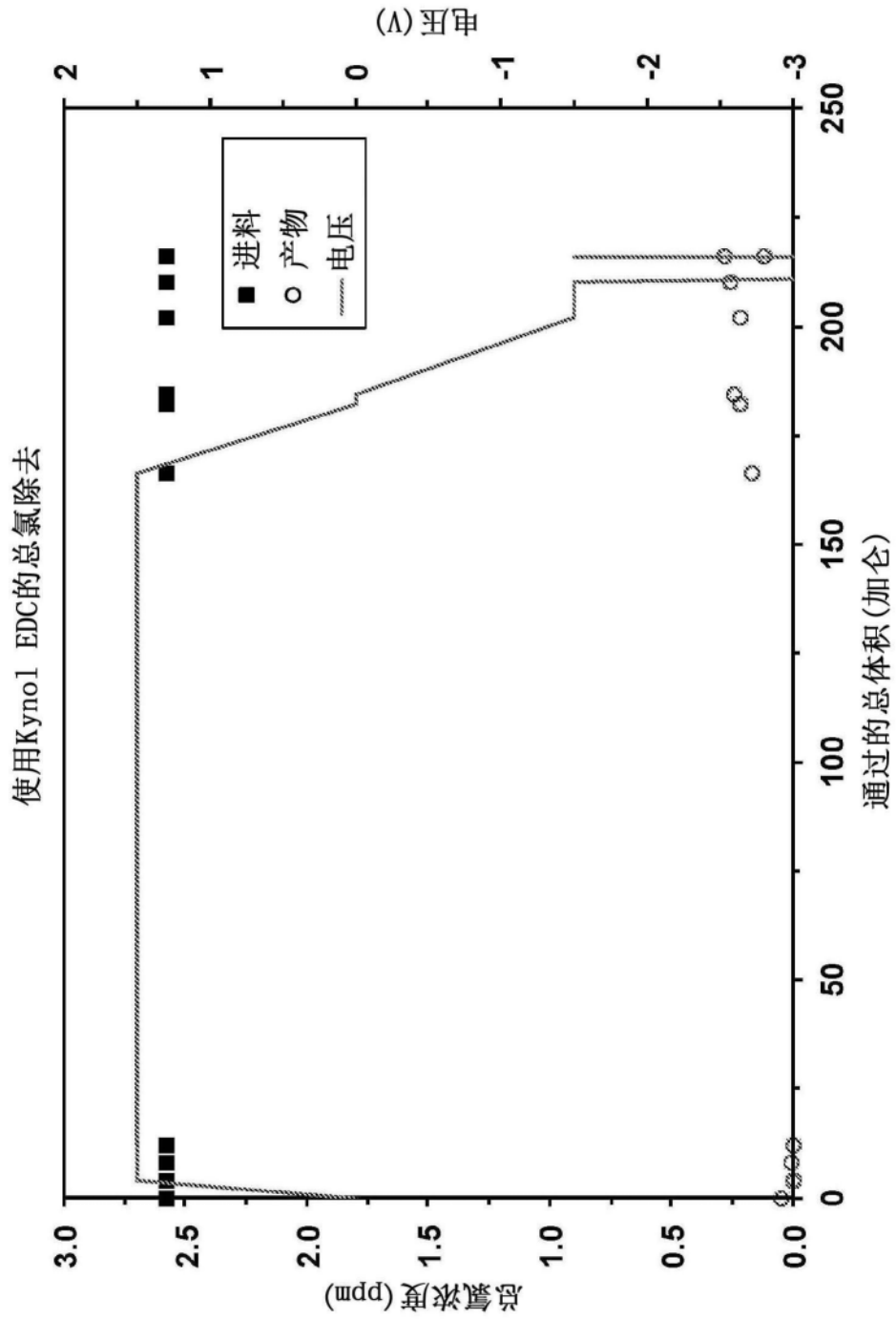


图30

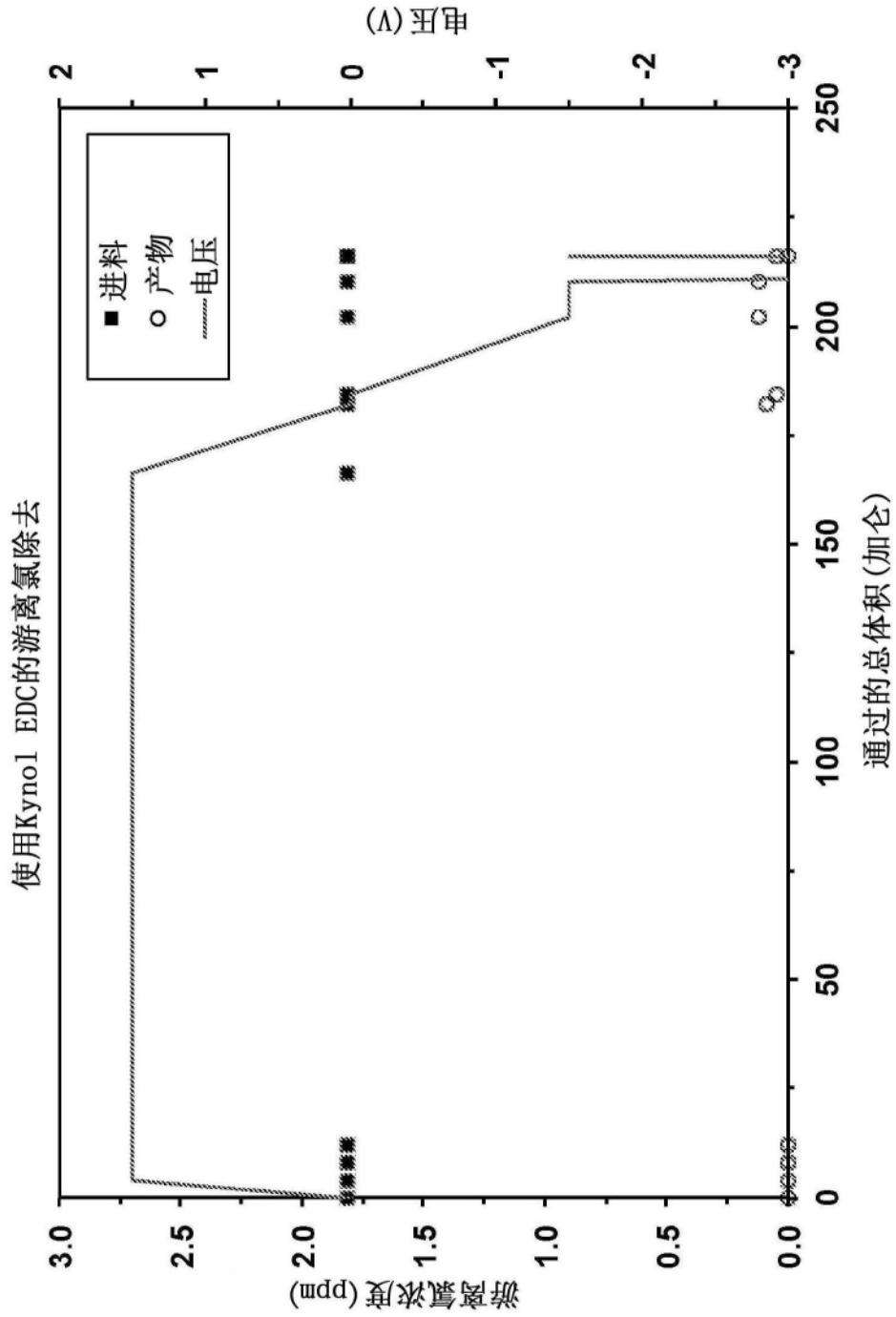


图31

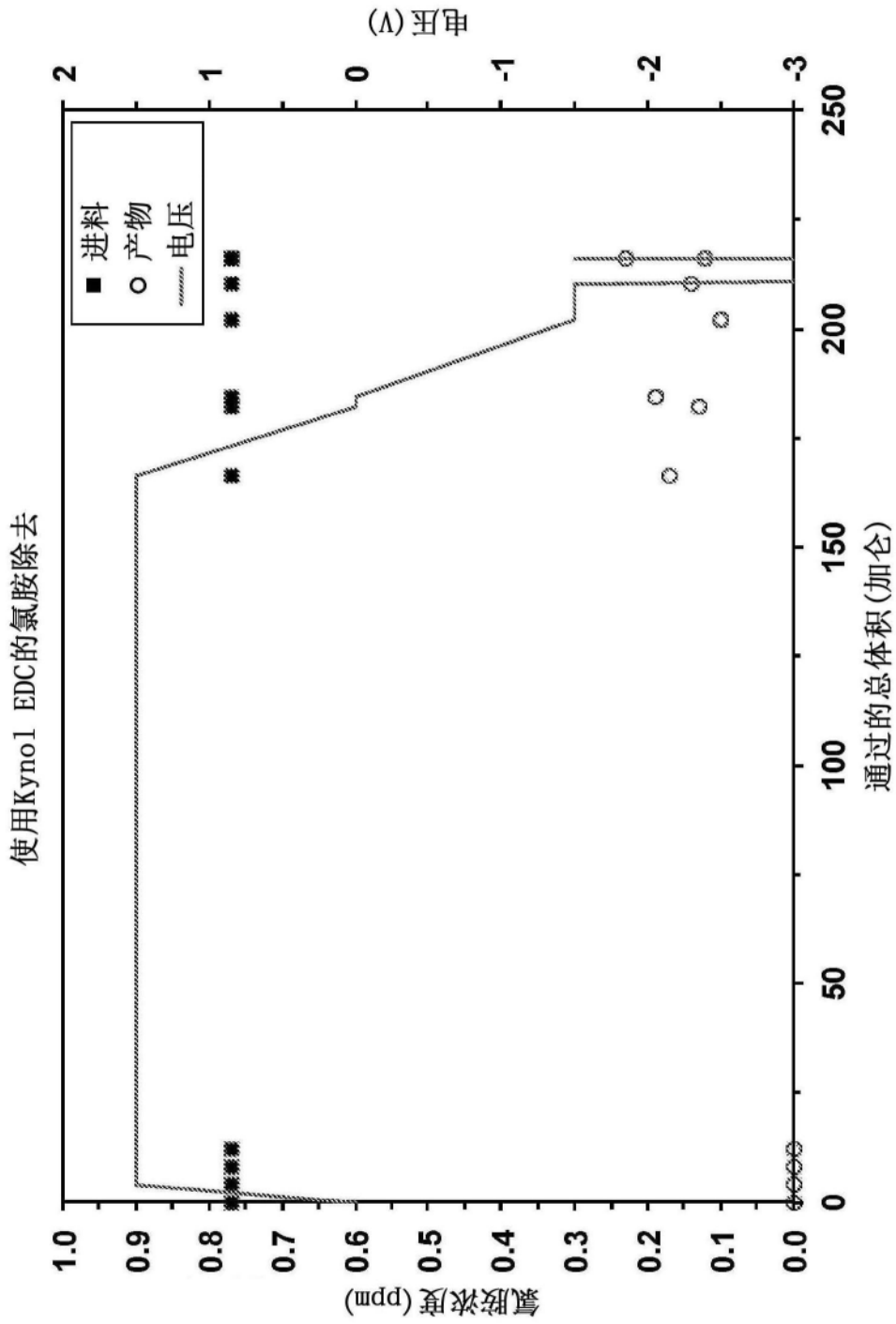


图32

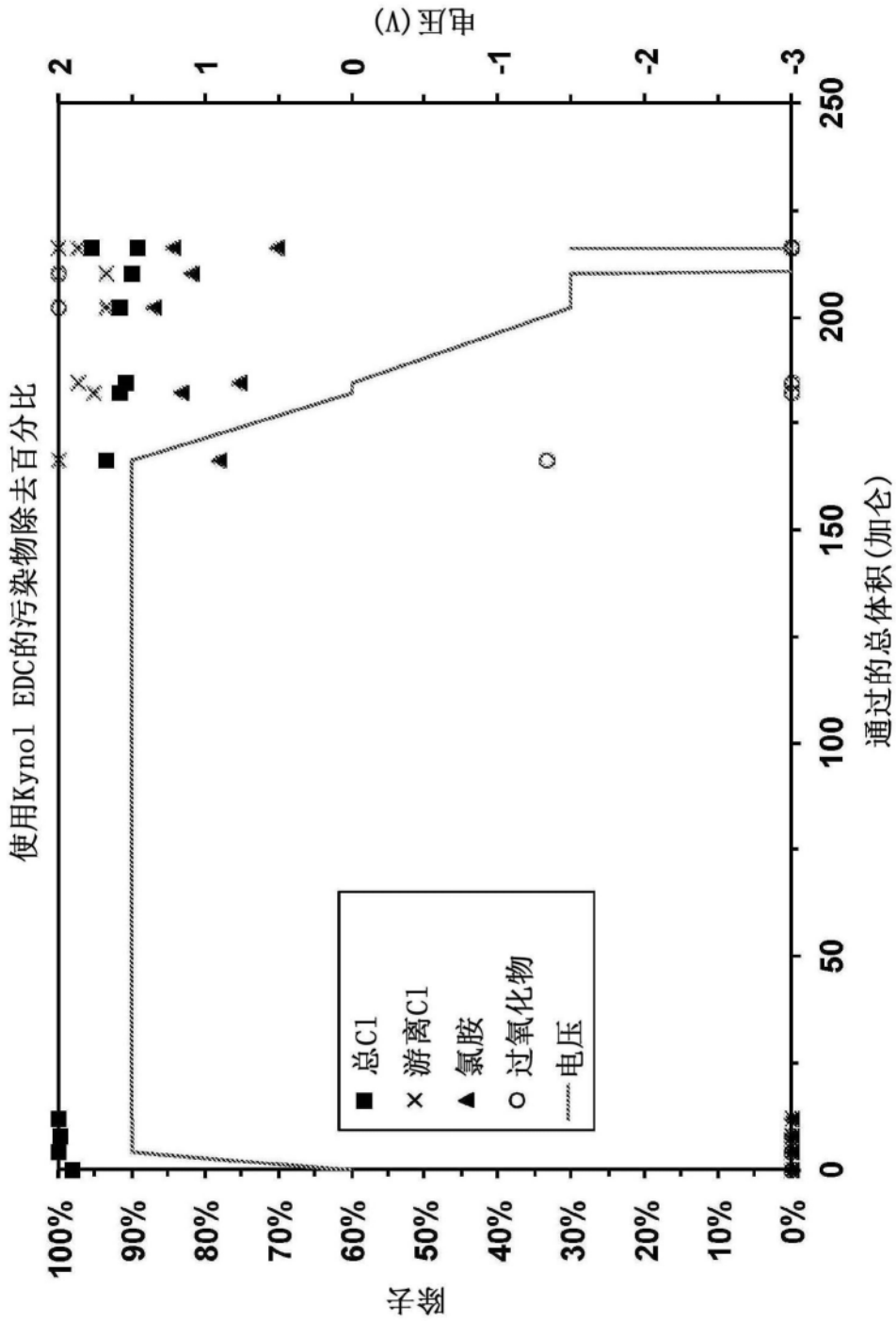


图33

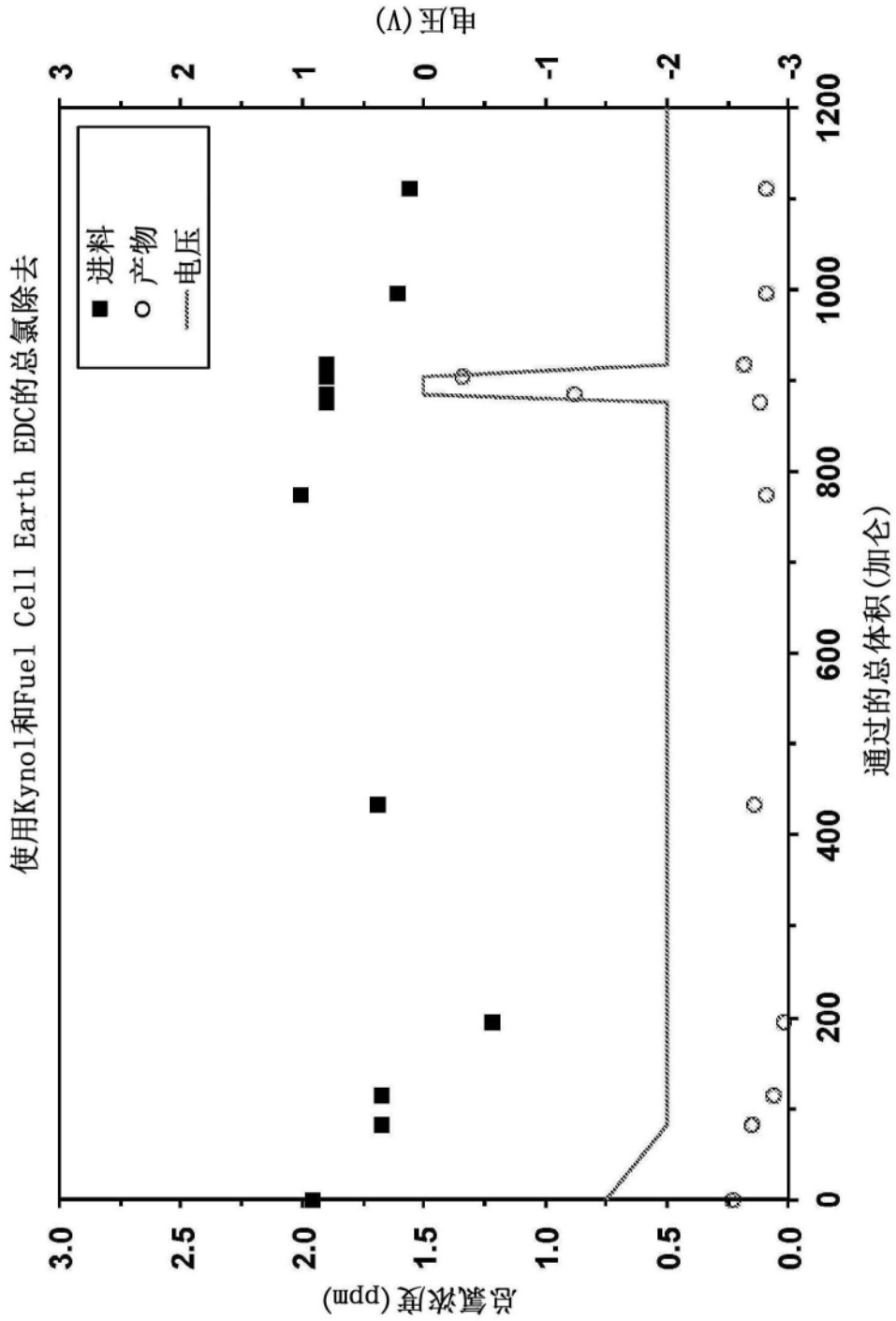


图34

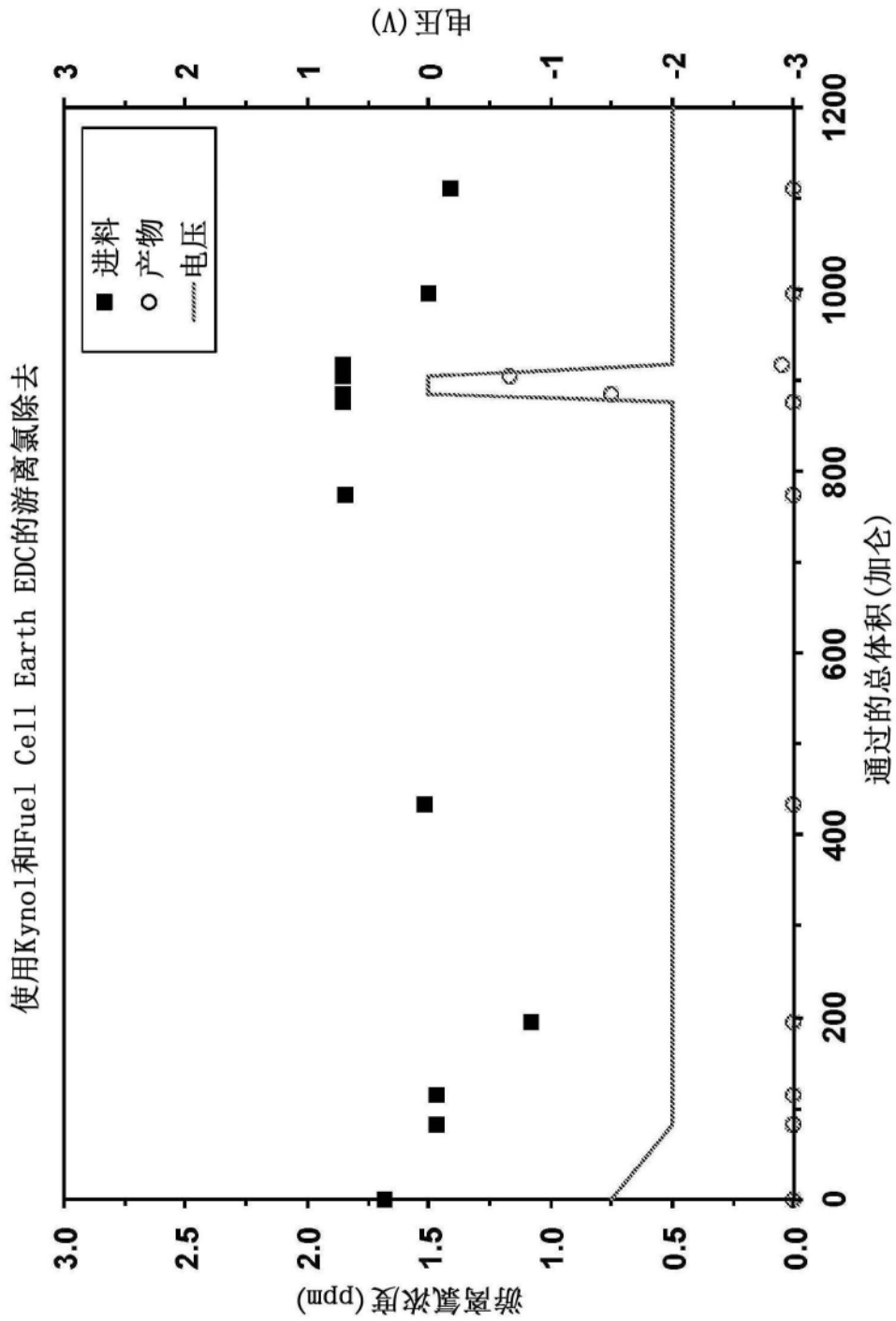


图35

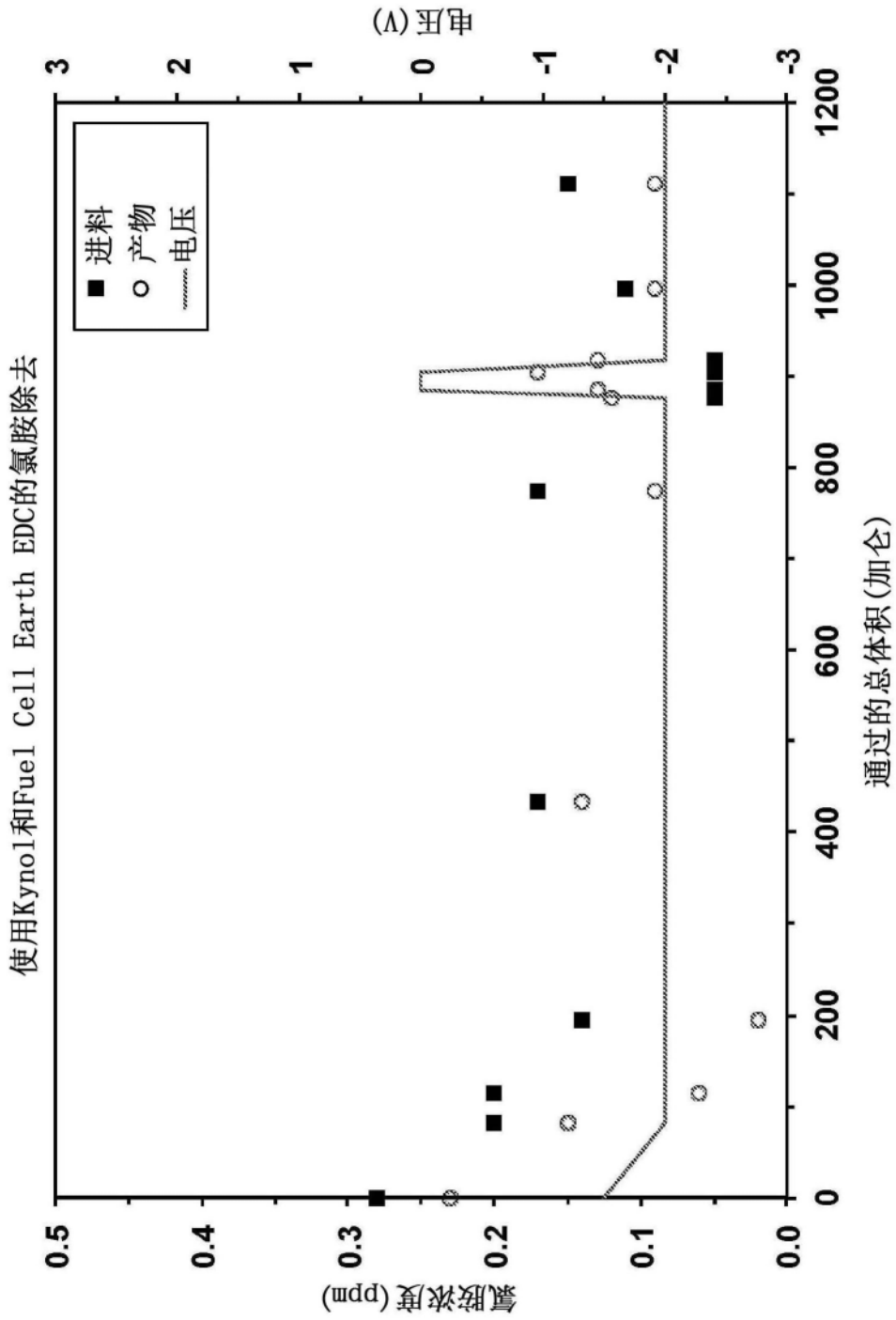


图36

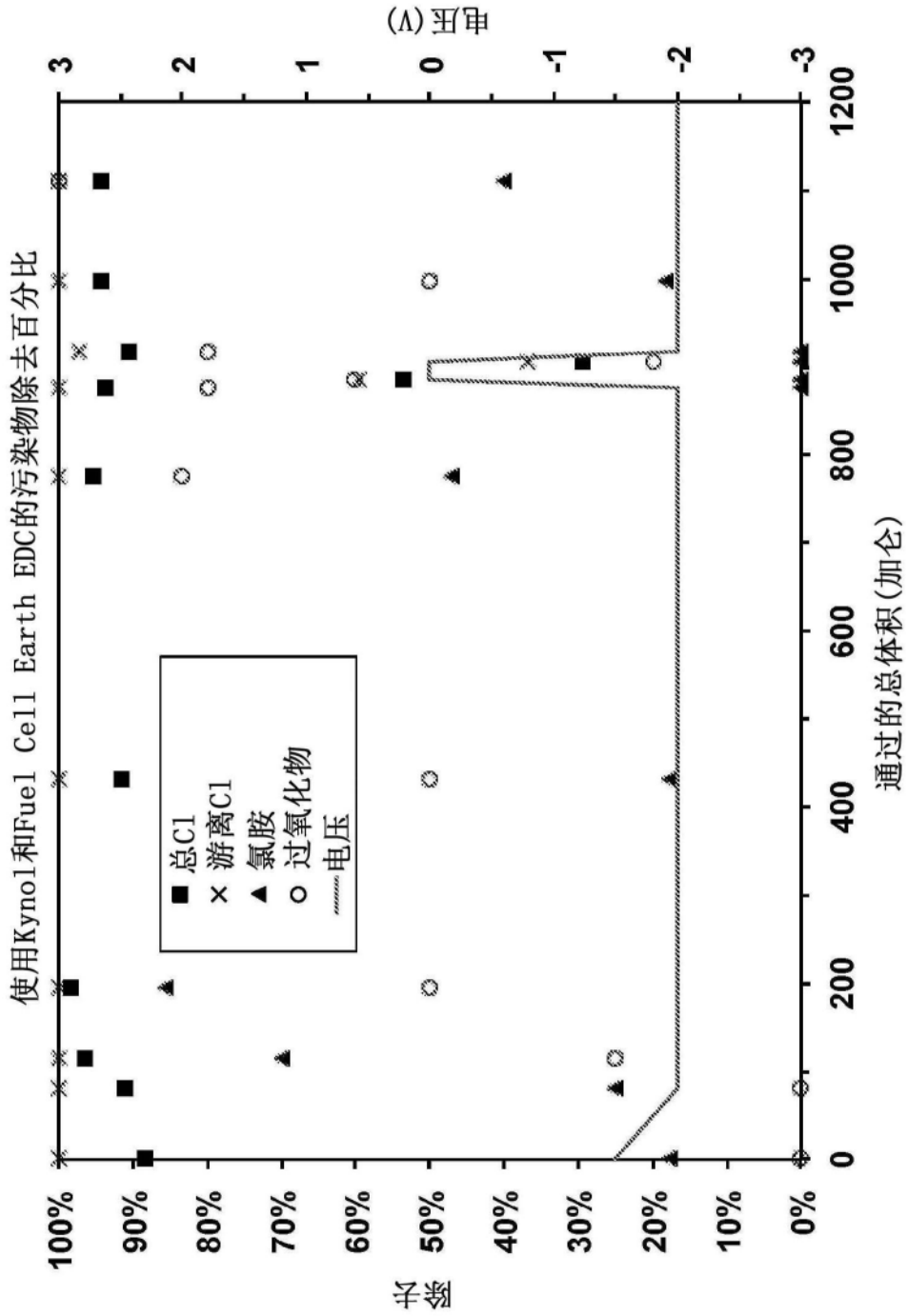


图37

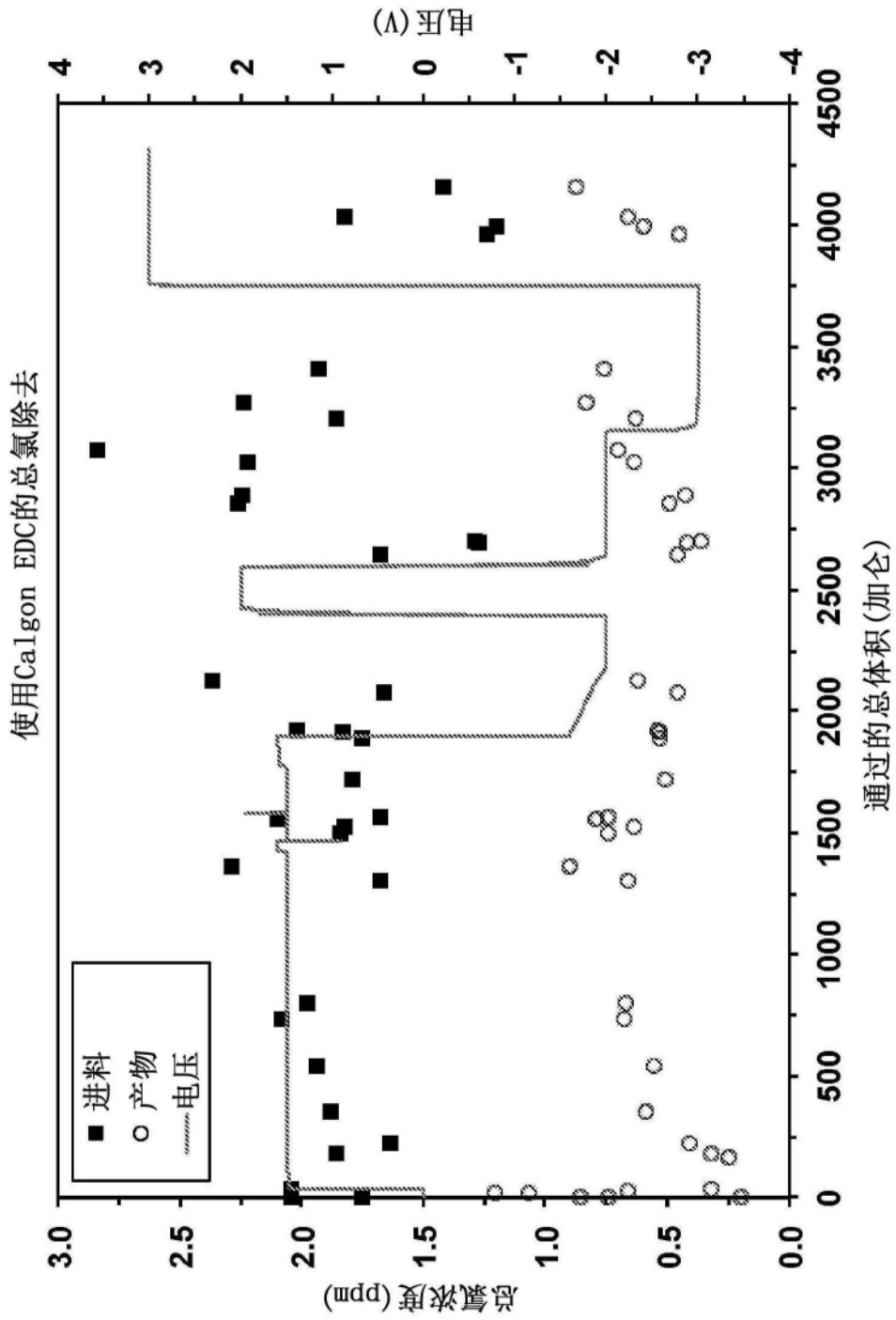


图38

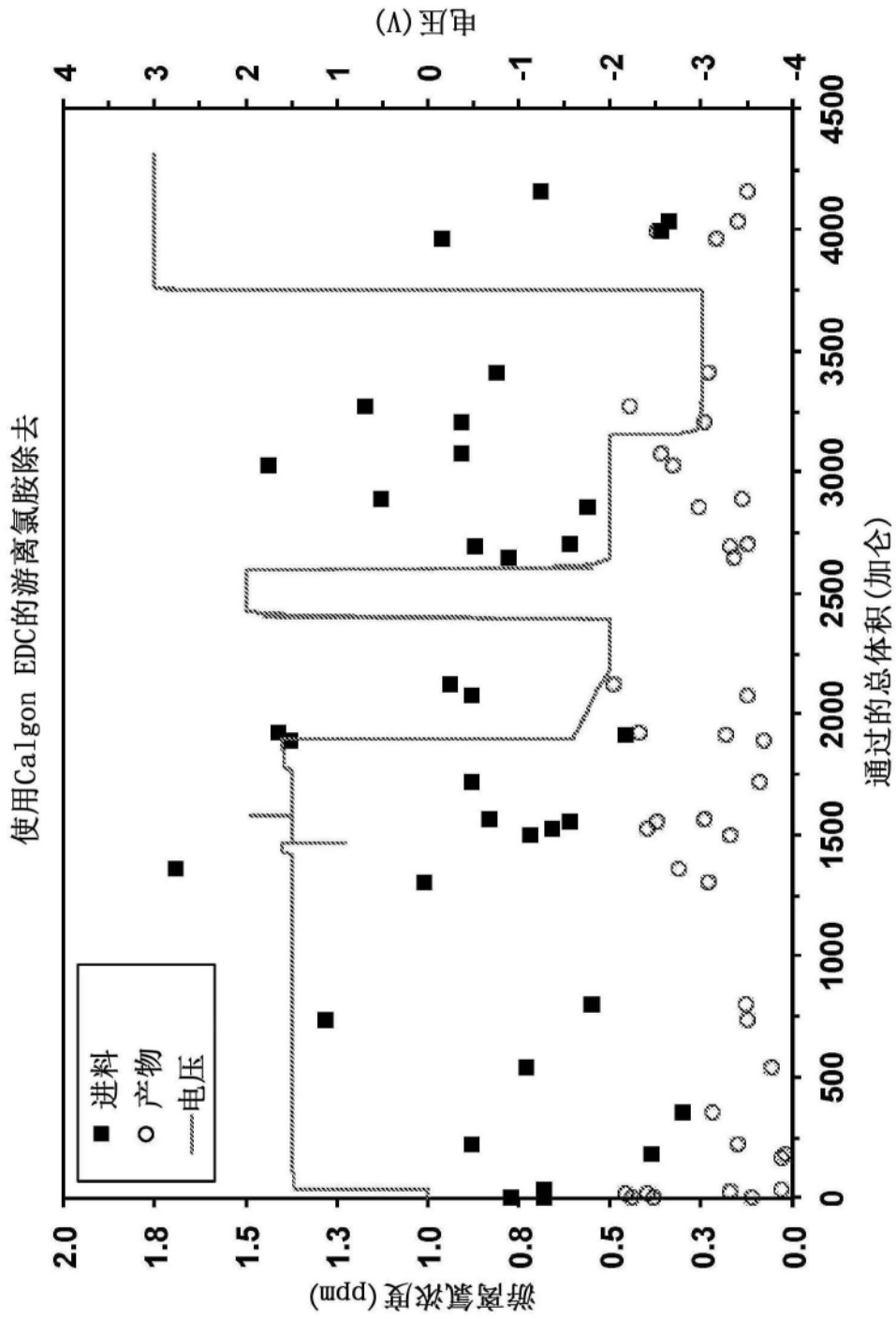


图39

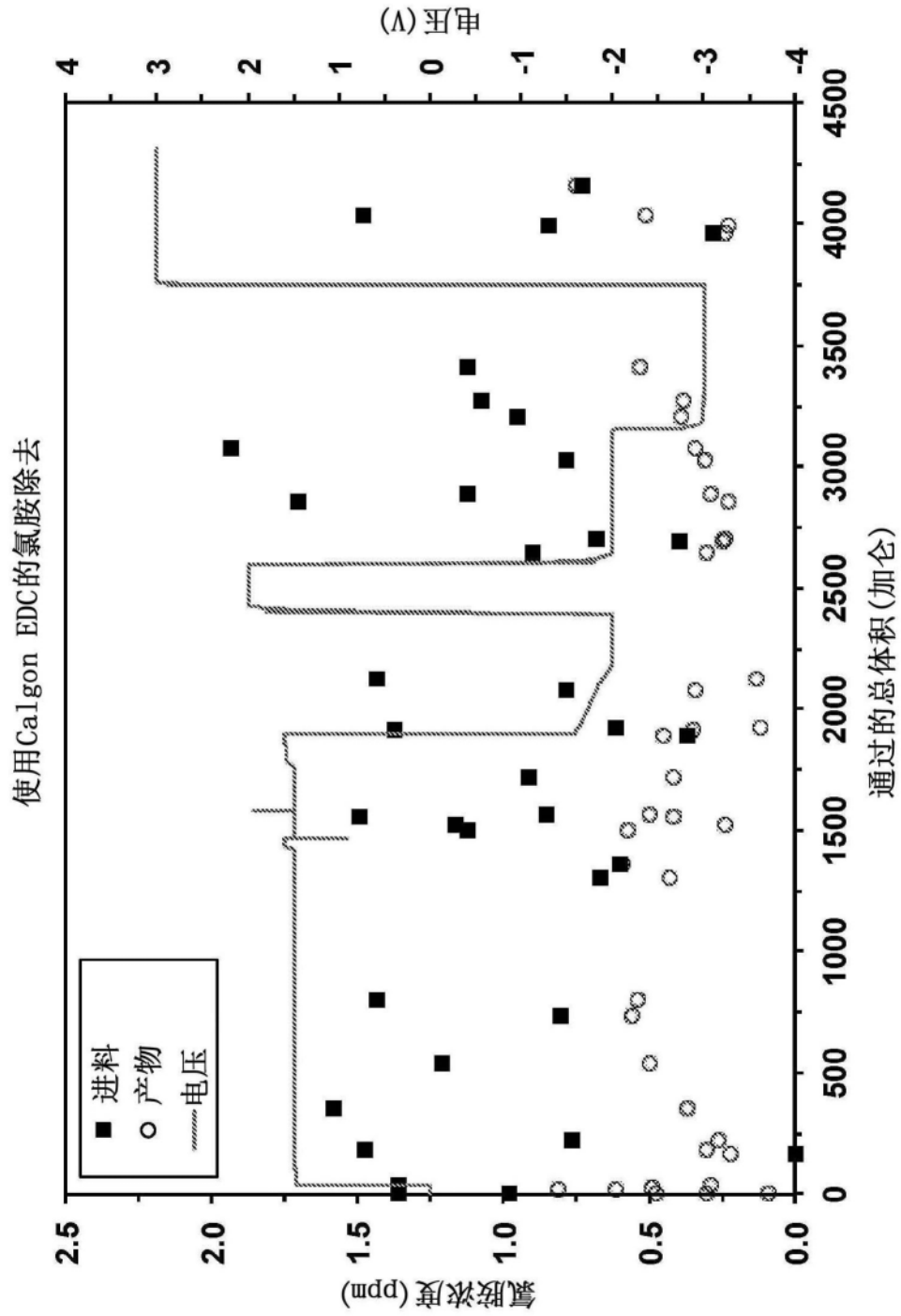


图40

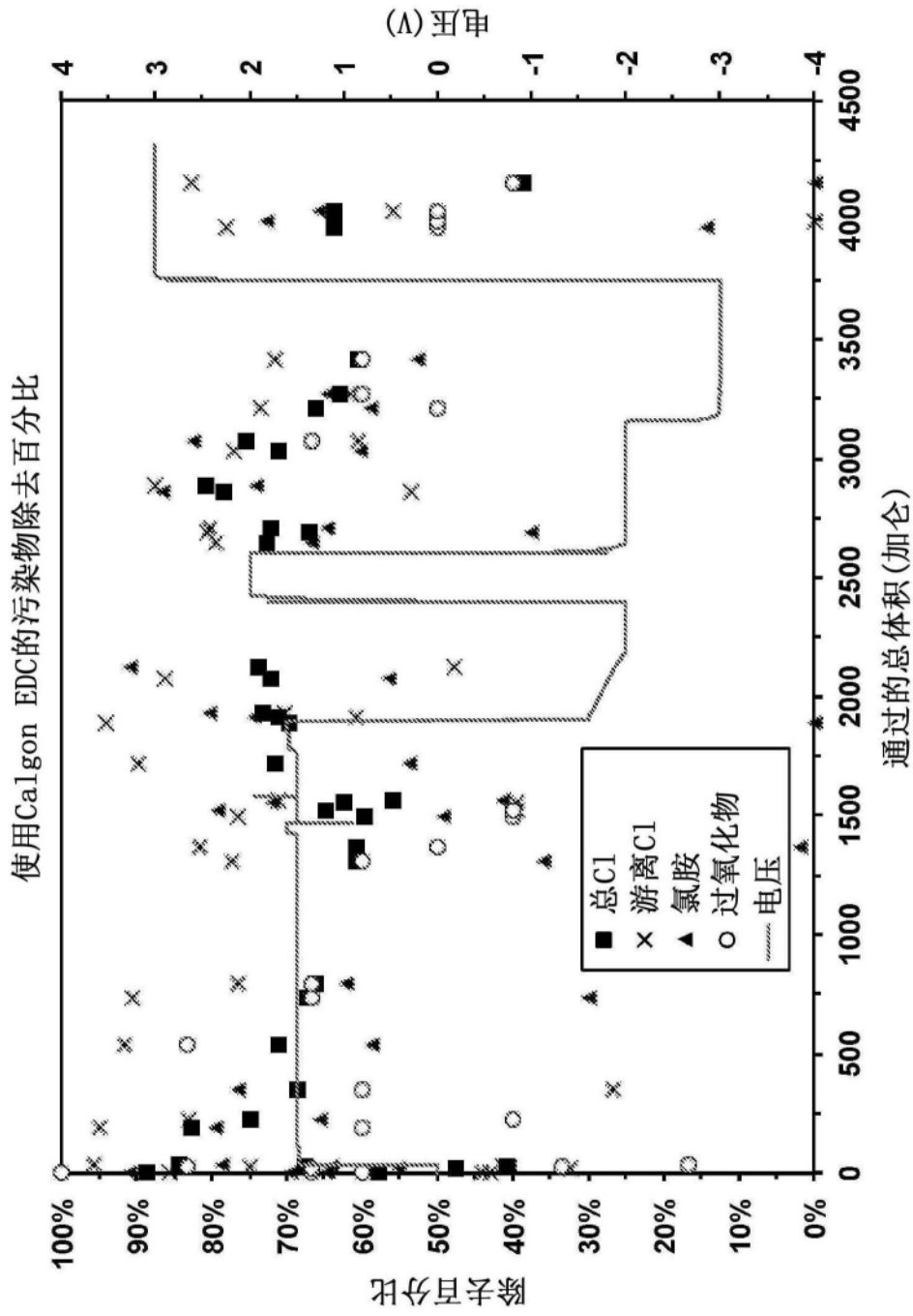


图41