



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104168974 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280063122. 4

C02F 1/28(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 18

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/578, 972 2011. 12. 22 US

JP 2003266082 A, 2003. 09. 24, 说明书
0009-0026 段、权利要求 1-6.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 19

US 2011000855 A1, 2011. 01. 06, 全文.

US 4094777 A, 1978. 06. 13, 全文.

US 4629571 A, 1986. 12. 16, 全文.

US 5232582 A, 1993. 08. 03, 全文.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/070300 2012. 12. 18

审查员 刘学禹

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/096284 EN 2013. 06. 27

(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 艾伦·R·西德尔

梅雷迪思·M·多伊勒

马克·R·斯托弗

(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.

B01D 39/14(2006. 01)

B01D 15/04(2006. 01)

C02F 1/58(2006. 01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

包含金属硫化物的过滤介质

(57) 摘要

本发明公开本文所述的液体过滤装置, 包括用于处理含水液体的容器, 其中该容器包含过滤介质, 并且其中该过滤介质包含金属硫化物, 其中该金属硫化物形式的硫是过滤介质的至少 0. 5 重量%。

1. 一种用于从水性溶液中除去氯胺的方法,包括:提供包含氯胺的水性溶液,以及使所述水性溶液与包含至少 0.5 重量%的金属硫化物的组合物接触。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中组合物包含至少 0.5 重量%的金属硫化物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述组合物包含载体,其中所述载体的表面包含所述金属硫化物。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中载体是含碳颗粒。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述组合物选自以下步骤的反应产物:

(a) 将金属硫化物共沉淀到载体上;

(b) 使负载的金属氧化物与硫源反应;

(c) 使负载的金属盐与硫源反应;

(d) 在硫源的存在下加热具有金属羰基化合物的载体;

(e) 使包含金属的载体与硫源反应;以及

(g) 热分解负载的金属硫化物或金属氧硫化物。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述硫源选自元素硫、硫化氢、硫化碳以及它们的组合。

7. 根据权利要求 5 所述的方法,其中所述金属盐选自羧酸盐、硝酸盐、卤化物、硫酸盐、氢氧化物、碳酸盐以及它们的组合。

包含金属硫化物的过滤介质

技术领域

[0001] 描述包含金属硫化物的过滤介质。此类材料可用来从含水溶液中除去氯胺。

背景技术

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

[0003] 已使用碳粒（例如活性炭颗粒）从水流中除去氯胺。通过减小碳的平均粒径和通过增加碳床接触时间可实现氯胺除去的改善。虽然已知诸如接触时间和平均粒径的参数影响氯胺除去效率，但是期望更显著的改善而不显著增加过滤介质的压降。

[0004] 美国专利 5, 338, 458 (Carrubba 等人) 公开一种用于通过使该介质与具有催化活性的碳质炭接触来从气体或液体介质中除去氯胺的改善方法。

[0005] 美国专利 6, 699, 393 (Baker 等人) 示出从流体流改善地除去氯胺，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。

发明内容

[0006] 期望提供一种过滤介质，其比目前可用过滤介质便宜和 / 或对除去氯胺更有效。在一些情况下，期望提供一种固体碳块以除去氯胺。在其他情况下，期望具有一种可以用在填充床中的颗粒状材料。在其他情况下，期望提供一种可以幅材形式使用的材料。

[0007] 在一个方面，公开了液体过滤装置，所述液体过滤装置包括用于处理含水液体的容器，其中该容器包含过滤介质，并且其中该过滤介质包含金属硫化物，其中该金属硫化物形式的硫是过滤介质的至少 0.5 重量%。

[0008] 在另一个方面，描述了液体过滤装置，所述液体过滤装置包括将流体入口流体连接到流体出口的用于液体的流体导管；以及设置在流体导管中的过滤介质；其中该过滤介质包含金属硫化物，其中金属硫化物形式的硫是过滤介质的至少 0.5 重量%。

[0009] 在又一个方面，描述了液体过滤装置，所述液体过滤装置包括：用于处理含水溶液的容器，其中该容器包含负载的金属硫化物，其中该负载的金属硫化物选自以下步骤的反应产物：(a) 将金属硫化物共沉淀到载体上；(b) 使负载的金属氧化物与硫源反应；(c) 使负载的金属盐与硫源反应；(d) 在硫源的存在下加热具有金属羰基化合物 (metal carbonyl) 的载体；(e) 使包含金属的载体与硫源反应；以及 (g) 热分解负载的硫代金属酸盐 (thiometallate) 或氧硫金属酸盐 (oxythiometallate)。

[0010] 在又一个实施例中，描述用于从含水溶液除去氯胺的方法包括：提供包含氯胺的含水溶液，以及使该含水溶液与包含至少 0.5 重量%的金属硫化物的组合物接触。

[0011] 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。

具体实施方式

[0012] 如本文所用,术语:

[0013] “一种”和“所述”可互换使用并且意指一个或多个;和

[0014] “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)。

[0015] 另外,本文中由端点描述的范围包括该范围内所包含的所有数值(如,1到10包括1.4、1.9、2.33、5.75、9.98等)。

[0016] 另外,本文中“至少一个”的表述包括一个和更大的所有数目(如,至少2个、至少4个、至少6个、至少8个、至少10个、至少25个、至少50个、至少100个等)。

[0017] 本公开涉及包含金属硫化物的过滤介质。包含金属硫化物的过滤介质可用于从含水溶液中除去氯胺。

[0018] 金属硫化物包含与硫化学结合的金属。这些金属硫化物可包含其他元素诸如氧或碳。

[0019] 如本文所用,金属是指位于元素周期表中第3-12列和4-6行的化学元素;以及已知为镧系元素的元素57-71。金属硫化物的示例性金属包括:铜、铁、锰、银、铅、铌、钼、钨以及它们的组合。

[0020] 示例性金属硫化物包括:硫化铜、硫化铁、硫化锰、硫化铅、硫化锌、硫化铌、硫化钼和硫化钨以及这些金属的硫氧化物,诸如钼硫氧化物。

[0021] 在本公开的一个实施例中,金属硫化物由自身用于过滤介质中。

[0022] 载体

[0023] 在另一个实施例中,金属硫化物设置在载体的表面上。载体包括碳底物和/或无机氧化物底物,其可以是颗粒材料、粉末材料、纤维、管或泡沫。

[0024] 在一个实施例中,优选的是硫化物在其上设置为多孔的载体。例如,多孔性质将允许更多的表面积用于除去氯胺。优选载体具有高的表面积(例如,基于BET(布鲁诺尔埃米特特勒法(Brunauer Emmet Teller method)氮吸附,至少100、500、600或甚至700m²/g;且至多1000、1200、1400、1500或甚至1800m²/g)。表面积可通过使用高度多孔的碳底物或无机氧化物底物和/或通过应用物理技术(诸如压碎或粉碎)以减小所得产物的粒径而实现。

[0025] 碳底物的形态无特别限制并且可以包括非颗粒状、颗粒状或聚集体。另外的示例性形态包括:碳块、碳单块(monolith)、泡沫、膜、纤维、纳米颗粒,诸如纳米管和纳米球。非颗粒状为并非由可分辨的、不同粒子构成的底物。颗粒状底物为具有可分辨粒子的底物,其中该粒子可以为球形或不规则形状并且具有至少0.1、1、5、10、20或甚至40微米(μm)至至多75μm、100μm、500μm、1毫米(mm)、2mm、4mm、6.5mm或甚至7mm的平均直径。通过较小粒子彼此或与较大载体粒子或表面的接合或凝聚,形成聚集体(或复合材料)。聚集体可以为自立式(抗重力自支撑)。

[0026] 通常,碳底物的形态将根据应用来选择。例如,当本发明的组合物用于需要低压降的应用(例如在其中通过气体或液体的床中)时,具有大粒度的颗粒是可取的。在另一个实例中,当用于碳单块中时,20至200μm的颗粒尺寸是优选的。

[0027] 碳底物的孔的尺寸可根据应用选择。碳底物可以是微孔碳、大孔碳、介孔碳、或它

们的混合物。

[0028] 在一个实施例中,碳底物由活性炭构成,换句话讲,经处理以使其高度多孔(即具有大数量的孔,每单元体积)而赋予高表面积。的碳。

[0029] 可商购获得的碳底物包括:以商品名“RGC”获得自弗吉尼亚里奇蒙的 Mead Westvaco 公司(Mead Westvaco Corp, Richmond, VA)的颗粒状活性炭在水处理中可为优选的。还可使用以商品名“KURARAY PGW”获得自日本冈山的 Kuraray Chemical 有限公司(Kuraray Chemical Co., LTD, Okayama, Japan)的活性椰子碳。

[0030] 除碳底物之外,载体材料的选择是相当广泛的,并且可以包括但不限于氧化铝、二氧化硅、沸石、离子交换树脂、多孔有机材料、金属氧化物和金属氧化物骨架(MOF)材料以及无机氧化物。所有这些材料都可以彼此结合或与碳底物结合使用。

[0031] 示例性无机氧化物的底物包括:二氧化硅(硅石)、氧化锆、二氧化钛、氧化铈、氧化铝、氧化铁、氧化锌、氧化锡、氧化铝/二氧化硅、氧化锆-二氧化硅、粘土、含滑石粉的材料、尖晶石结构的氧化物诸如铝酸镁或四氧二铁酸钴等,以及铝或硅与其他金属氧化物材料的其他二元或三元氧化物。尽管无机氧化物可能基本上是纯的,但其可含有少量稳定离子,诸如铵离子和碱金属离子,或者其可为氧化物的组合,例如二氧化钛与氧化锆的组合。

[0032] 无机氧化物底物的孔的尺寸可根据应用选择。无机氧化物底物可是微孔的、大孔的、中孔的、或它们的混合物。特别有用的是具有高表面积的无机氧化物底物。

[0033] 负载的金属硫化物的制备

[0034] 多种方法可用来制备负载的金属硫化物。其实例包括:(1)将金属硫化物共沉淀到载体上;(2)使负载的金属氧化物与硫源反应;(3)使负载的金属盐与硫源反应;(4)在硫源的存在下加热具有金属羰基化合物的载体;(5)使包含金属的载体与硫源反应;(6)使硫化的碳(sulfided carbon)与金属盐反应;以及(7)热分解负载的硫代金属酸盐或氧硫金属酸盐。

[0035] 在上文的方法中,还可使用元素硫之外的硫源,诸如硫化氢、硫化的碳或任何本领域中已知的硫源诸如环氧化合物的硫类似物以及它们的组合。元素硫可以是优选的,因为其可在没有溶剂存在和不需要气体的高压力下使用。

[0036] 作为一般的事项,为了确保含金属的前体完全转化为所需的金属硫化物,可以使用过量的硫或硫源。这可导致产品中过量的硫,但认为其不妨碍金属硫化物相(多个金属硫化物相)的操作。硫和金属前体的反应通常在 200-500℃ 的温度范围内进行。任选地,为了防止反应期间不需要的硫氧化,可排除氧源或用惰性气体(诸如干燥氮气)代替氧源(诸如空气或水)。本公开负载的金属硫化物可与其他材料诸如碳或微孔碳结合使用,处理该碳以便包含氧或氮,以便提供不同的化学功能性和实用性;该微孔碳可吸附挥发性有机物质。

[0037] 共沉淀合成可通过向载体(例如,碳粒)于硫化钠含水溶液中的搅拌悬浮液中加入金属盐的含水溶液而进行。金属硫化物在载体上沉淀并形成连续或不连续的涂层或层。易于溶解于水中的盐可用于此方法中并且包括但不限于氯化物、溴化物、碘化物、醋酸盐、硝酸盐和硫酸盐。除硫化钠以外,可使用其他水溶性金属硫化物,诸如硫化氢和暴露于水时释放硫离子或硫氢根离子的材料,诸如硫脲和硫代乙酰胺。

[0038] 在另一个实施例中,负载的金属硫化物可通过用硫源处理负载的金属氧化物而制

备。因为纯过渡金属氧化物通常不溶于水,所以使用可在加热时转化为氧化物的可溶氧化物前体是有利的。为了这个目的,可使用金属氧化物的分子前体诸如硫酸氧钒, VOSO_4 , $\text{NH}_4[\text{Nb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{O}]$, 或金属氧酸盐 (oxometallates) 诸如 NaWO_4 。作为另外一种选择,可采用多核含氧阴离子盐诸如 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 、 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ 以及 $(\text{NH}_4)_6\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ 。此类化合物可溶解于水并浸渍到载体诸如碳底物上。在干燥之后,浸渍过的载体用硫源处理。可选的策略为直接在载体上形成氧化物。这可在氧化物形成为不溶解的反应产物时完成。作为具体的实例,不溶解的 MnO_2 通过在中性 pH 下于水中由碳粒还原 KMnO_4 而形成。在该化学反应期间, MnO_2 分离为颗粒上的涂层。

[0039] 负载的金属硫化物还可通过首先用金属盐溶液浸渍载体并然后用硫源处理干燥的、浸渍过的材料而获得。可这样采用金属盐的实例包括:羧酸盐、硝酸盐、卤化物、硫酸盐、氢氧化物以及碳酸盐。在一个实施例中,金属盐为二价 Co、Mn 以及 Cu 的硝酸盐; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$; CuSO_4 ; 以及 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

[0040] 金属羰基化合物(例如,包含金属和一氧化碳的二元化合物)可用于获得负载的金属硫化物。金属羰基化合物的蒸气压力足够高以至它们不需要在加热之前在封闭的反应容器中与载体和硫源亲密混合,因为蒸气渗入反应器。反应可释放大一氧化碳,并且排气可是必需的。例如,金属羰基化合物包括 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 和 $\text{M}(\text{CO})_6$, 其中 $\text{M} = \text{Cr}$ 、 Mo 以及 W 。因为金属羰基化合物在升高的温度下与氧反应,所述它们的反应优选在空气不存在的条件下进行。

[0041] 负载的金属硫化物可由硫化的碳、 CO_xE_y 类材料的成员 ($\text{E} = \text{S}$) 制备。这些碳具有与金属离子相互作用或结合金属离子的能力。一旦结合,金属离子可被还原以提供与硫结合的金属。参见 2011 年 9 月 12 日提交的美国临时专利申请 61/533297 (Allen 等人), 和与本申请同时提交的美国临时专利申请号 ____ (代理人案卷号 67608US002, 67737US002, 和 68201US002), 并且所有这些专利以引用方式并入本文。

[0042] 在另一个实施例中,热分解硫代金属酸盐和氧硫金属酸盐是制备可用于除去氯胺的材料的方式。盐(例如, $(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{MO}_2\text{S}_2$, 以及 $(\text{NH}_4)_2\text{MOS}_3$, 其中 M 是 Mo 或 W) 是水溶性的,因此,可用来浸渍载体(例如,活性碳底物)。

[0043] 然后,可在惰性或空气环境中加热浸渍过的载体以热分解硫代金属酸盐或氧硫金属酸盐。虽然不希望受理论的约束,但是据信,一旦被干燥,这些负载于底物上的盐在低温下分解以形成负载的硫化物或硫氧化物。示例性的温度可低至 75°C 、 100°C 、 125°C 、或甚至 140°C 。在一个实施例中,当硫代金属酸盐或氧硫金属酸盐浸渍到载体诸如碳上时,该材料可比载体不存在的情况下的相同材料呈现更低的热分解温度。

[0044] 在一个实施例中,硫代金属酸盐是以下物质中至少一种: MS_4^{2-} 、 $\text{MO}_2\text{S}_2^{2-}$, 以及 MOS_3^{2-} 的盐,其中金属 M 是钼或钨。

[0045] 在一个实施例中,此过程产生对于除去氯胺是活性的而不将金属滤到经处理的含水流物中的材料。

[0046] 在一个实施例中,负载的金属硫化物设置在基体中。该基体可以是管表面上或允许含水溶液通过其的另一种结构内的幅材、含聚合物的复合材料块。此类基体包括碳块以及幅材(诸如吹塑纤维幅材)。

[0047] 使用

[0048] 在本公开的一个实施例中,金属硫化物用于过滤器介质中。由于本发明组合物除去氯胺的能力,本发明组合物可用作过滤介质。可使用本领域已知的过滤方法。

[0049] 虽然金属硫化物可以不被包含的方式(块体方式)使用,但是优选金属硫化物包含在某种载体基体和/或容器中以便使用。

[0050] 金属硫化物(其可或可不负载于底物上)可以粉末形式、颗粒状形式使用,或成形为所需形式。例如,金属硫化物可是碳底物、金属硫化物以及粘结剂材料的压缩的共混物,该粘结剂材料诸如聚乙烯,例如超高分子量聚乙烯,或高密度聚乙烯(HDPE)。在另一个实施例中,金属硫化物可加载到幅材诸如吹塑微纤维上,其可如或可不如美国公开号 2009/0039028(Eaton 等人)中所述被压紧,该专利全文并入本文。

[0051] 表示为金属硫化物的重量除以过滤介质的总重量的金属硫化物的加载量,取决于是否使用纯金属硫化物或其是否设置在载体上可广泛地变化。在一个实施例中,当金属硫化物与载体一起使用时,金属硫化物形式的硫为至少 0.5、1、5、10、15 或甚至 20 重量%。在另一个实施例中,金属硫化物形式的硫为至少 20、30、40、50、60、70、80,或甚至 90 重量%。

[0052] 在一个实施例中,因为金属硫化物可包括铁磁材料,所以金属硫化物可以是可通过感应加热来加热以形成复合材料块的碳载体诸如碳粒的一部分。通常在制备碳单块的过程中,在烘箱中加热碳粒以将碳粒一起熔化。当使用铁磁材料时,高频磁场可用于加热金属硫化物,引起碳载体变为熔融的并形成碳单块。在一个实施例中,磁场可以在约 10^3Hz 至约 10^{15}Hz 范围内的频率振荡。

[0053] 利用感应加热制得复合材料块,可以允许对复合材料碳块芯的更均匀的加热和更好的热渗透和/或增加碳块复合材料制造的产量。铁盐对其他金属盐的水平可以改变,以优化铁磁特性和材料的氯胺去除特性。

[0054] 在一个实施例中,金属硫化物设置于流体导管中,其中流体导管流体连接到流体入口和流体出口。此类系统可包括填充床。

[0055] 在一个实施例中,金属硫化物可用于从流体流,特别是液体流体流,更具体地含水流体流除去氯胺。氯胺由从氨和氯(次氯酸盐)之间的水溶液反应形成。因此,将氨(NH_3)加入使氯转化为氯胺的氯化系统。具体而言,低浓度的一氯胺(下文中称为“氯胺”)来自饮用水源的消毒。在一个实施例中,使含水溶液与包含金属硫化物的组合物接触之后,如本文所公开的,所得到的含水溶液在下面的实例部分中所述的 180 秒时包含减少量的氯胺,例如,至少 10、20、25、30 或甚至 50% 的氯胺减少(如由氯胺除去试验所测定)。

[0056] 在一个实施例中,用于去除氯胺的材料包括碳、钼和硫,其中基于碳、硫和钼的总重量计,钼含量为至少 0.2、0.5、1、2、5、10、25 或甚至 50 重量%;并且其中,基于存在的碳、硫和钼总重量计,硫的含量至少为 0.2、0.5、1、2、5、10、25 或甚至 50 重量%。

[0057] 下文公开了示例性实施例的非限制性列表和本公开示例性实施例的组合。

[0058] 实施例 1、一种液体过滤装置,包括:用于处理含水液体的容器,其中容器包含过滤介质,并且其中过滤介质包含金属硫化物,其中金属硫化物形式的硫是过滤介质的至少 0.5 重量%。

[0059] 实施例 2、一种液体过滤装置,包括将流体入口流体连接到流体出口的用于液体的流体导管;以及设置在流体导管中的过滤介质;其中过滤介质包含金属硫化物,其中金属硫化物形式的硫是过滤介质的至少 0.5 重量%。

[0060] 实施例 3、根据实施例 1 或 2 的液体过滤装置,其中过滤介质还包含载体,其中载体的表面包含金属硫化物。

[0061] 实施例 4、根据实施例 3 的液体过滤装置,其中载体是含碳颗粒。

[0062] 实施例 5、根据前述实施例中任一项的液体过滤装置,其中金属硫化物的金属选自铜、铁、锰、银、铅、铋、钼、钨以及它们的组合。

[0063] 实施例 6、根据前述实施例中任一项的液体过滤装置,其中过滤介质还包含基体以及设置在基体中的金属硫化物。

[0064] 实施例 7、根据实施例 6 的液体过滤装置,其中基体是幅材或含复合材料块的聚合物。

[0065] 实施例 8、一种液体过滤装置,包括:用于处理含水溶液的容器,其中容器包含负载的金属硫化物,其中负载的金属硫化物选自以下步骤的反应产物:(a) 将金属硫化物共沉淀到载体上;(b) 使负载的金属氧化物与硫源反应;(c) 使负载的金属盐与硫源反应;(d) 在硫源的存在下加热具有金属羰基化合物的载体;(e) 使包含金属的载体与硫源反应;以及(g) 热分解负载的硫代金属酸盐或氧硫金属酸盐。

[0066] 实施例 9、根据实施例 8 的液体过滤装置,其中载体是含碳颗粒。

[0067] 实施例 10、根据实施例 8-9 中任一项的液体过滤装置,其中硫源选自元素硫、硫化氢、硫化的碳以及它们的组合。

[0068] 实施例 11、根据实施例 8-10 中任一项的液体过滤装置,其中金属盐选自羧酸盐、硝酸盐、卤化物、硫酸盐、氢氧化物、碳酸盐以及它们的组合。

[0069] 实施例 12、根据实施例 8-11 中任一项的液体过滤装置,其中金属羰基化合物为包含金属和一氧化碳的金属羰基化合物。

[0070] 实施例 13、根据实施例 8-12 中任一项的液体过滤装置,其中硫代金属酸盐和氧硫金属酸盐是以下物质中至少一种: MS_4^2 、 $MO_2S_2^2$,以及 MOS_3^2 的盐,并且其中金属 M 是钼或钨。

[0071] 实施例 14、根据实施例 8-13 中任一项的液体过滤装置,其中负载的金属硫化物设置在管表面上或允许含水溶液通过其的另一种结构内的幅材、含聚合物的复合材料块内。

[0072] 实施例 15、一种用于从含水溶液中除去氯胺的方法,包括:提供包含氯胺的含水溶液以及使含水溶液与包含至少 0.5 重量%的金属硫化物的组合物接触。

[0073] 实施例 16、根据实施例 15 的方法,其中组合物包含载体,其中载体的表面包含金属硫化物。

[0074] 实施例 17、根据实施例 16 的方法,其中载体是含碳颗粒。

[0075] 实施例 18、根据实施例 15-17 中任一项的方法,其中金属硫化物的金属选自铜、铁、锰、银、铅、铋、钼、钨以及它们的组合。

[0076] 实施例 19、根据实施例 15-18 中任一项的方法,其中金属硫化物设置于基体中。

[0077] 实施例 20、根据实施例 15-19 中任一项的方法,其中基体是幅材或含复合材料块的聚合物。

[0078] 实施例 21、一种用于除去氯胺的材料,包含碳、钼和硫。

[0079] 实例

[0080] 以下实例还说明了本发明的优点和实施例,但是这些实例中所引用的具体材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为不当地限制本发明。除非特别指出,否则在这些实

例中,所有的百分比、比例和比值都以重量计。

[0081] 除非另作说明或显而易见,否则所有材料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) 购得,或为本领域的技术人员已知的。

[0082] 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 = 摩尔的, cm = 厘米, mm = 毫米, ml = 毫升, L = 升, N = 正常, psi = 每平方英寸的压力, MPa = 兆帕以及 wt = 重量。

[0083] 测试方法

[0084] 表观密度测定

[0085] 通过在带刻度的圆筒中轻叩已称量样品直至获得最密堆积,确定样品(根据本公开的比较例或实例制备)的表观密度。当轻叩不能使得碳底物样品的体积还进一步下降时,视为最密堆积。

[0086] 氯胺测试

[0087] 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, Hach Company 声称等同于 USEPA 方法 330.5) 测量总氯 (OC1 和氯胺) 浓度。通过 DPD 游离氯胺分析 (Hach 法 8021, Hach Company 声称等同于 EPA 方法 330.5) 定期测量游离氯 (OC1-) 浓度。游离氯维持在可忽略的浓度 (<0.2ppm), 因此,认为该总氯分析是对水中的氯胺浓度的良好近似计算。所有试剂和仪器为标准哈希 (Hach) 法中的那些,并且可以得自科罗拉多州拉夫兰的哈希公司 (Hach Company, Loveland, Colorado)。

[0088] 氯胺制备

[0089] 通过向去离子水添加适当量的商用漂白剂 (5.25 重量%的 NaOCl), 制备 3ppm 的氯胺。在搅拌同时,将 1.5 当量的氯化铵溶液加入漂白剂溶液并且搅拌 1 小时。通过添加 NaOH 或 HCl 将 pH 调整至 7.6, 并且使用 pH 计 (以商品名 “ORION3-STAR” 得自麻萨诸塞州沃尔瑟姆的赛默飞世尔科技公 (Thermo Fisher Scientific, Inc., Waltham, MA)) 测试。

[0090] 氯胺除去测试

[0091] 将包含 3ppm NH_2Cl (如上述制备) 的氯胺测试含水溶液在 27°C 于 pH7.6 下制备。紧接测试之前,如上文氯胺测试所述测量氯胺测试含水溶液的初始总氯含量。在连续搅拌下,将 0.46g 的等分试样的碳底物样品 (即,根据本公开的比较例或实例制备的样品) 加入氯胺测试含水溶液。对于表 1 中示出的可商购获得的金属或金属氧化物,在每体积基础上比较样品,测量 1.5cc。混合之后,紧接着开启定时器。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 1 微米注射过滤器以除去悬浮固体。在上述取得 5mL 的等分试样的 30 秒之内,测量过滤的等分试样的氯胺含量。在 5 分钟的过程中定期取得来自混合物的等分试样并且使用上述氯胺测试进行分析。氯胺除去的效率记录为由以下公式确定的氯胺减少%:

[0092]

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

[0093] 硫分析方法

[0094] 在 LECO 932 CHNS 元素分析仪 (得自密歇根州圣约瑟夫的力可公司 (LECO

Corporation, St. Joseph, MI)) 上进行硫分析。

[0095] 金属分析方法

[0096] 金属分析是不容易的,因为样品难溶。为了炭化样品,在酸洗的石英烧杯中将约 50mg 等分试样与 3mL 浓硫酸一起强加热。通过趁热逐滴加入 2mL 浓硝酸而实现有机材料的分解。将冷却的溶液定量转移到聚丙烯容器中,并稀释到 25mL;根据金属含量,另外的稀释可是必要的。然后,参照外标曲线 (external calibration curve) 使用 Perkin Elmer Optima ICP 光电发射光谱仪 (麻萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金-埃尔默公司 (Perkin Elmer Inc., Waltham, MA)) 来分析样品。

[0097] 底物

[0098] 底物 A 为活性炭粉末,灰份含量为 2.9 重量% (以商品名“RGC Powder” (-325 目) 得自南卡罗来纳州北查尔斯顿 (North Charleston, SC) 的米德维实伟克专业化学品 (MeadWestvaco Specialty Chemicals),以原样使用而无进一步处理。

[0099] 底物 B 为颗粒状活性炭,80×325 目,灰份含量为 2.9 重量% (以商品名“RGC 325”得自南卡罗来纳州北查尔斯顿 (North Charleston, SC) 的米德维实伟克专业化学品 (MeadWestvaco Specialty Chemicals),以原样使用而无进一步处理。

[0100] 实例 1

[0101] 将 50g 碳底物 A 加入到 10.5g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于 1L 去离子水中的溶液。在轻快的机械搅拌下逐滴加入到 12.2g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 于 150mL 水中的溶液。通过过滤来分离固体产物并用四份 500mL 的水洗涤,然后在 130°C 干燥 16 小时。其称重为 53g。

[0102] 实例 2

[0103] 对于实例 2A,将 8.6g 高锰酸钾 (KMnO_4) 在搅拌下溶解于 125mL 去离子水中,并通过玻璃棉塞过滤。其在轻快的机械搅拌下逐滴加入到 60g 碳底物于 1L 去离子水中的溶液。发生 3°C 的放热。添加之后,通过过滤从无色液相中分离固体产物,并在 130°C 干燥 4 小时。重量为 62.5g,分析 (Anal.) 4.5% 的 Mn。

[0104] 对于实例 2B,用 60g 碳底物 B 进行类似反应。产物称重为 60g 并含有 3.0% 的 Mn。

[0105] 对于实例 2C,使用 60g 碳底物 B 和 17.2g KMnO_4 进行类似反应。产物称重为 71.5g 并含有 7.2% 的 Mn。认为增加的重量是由于更加充分地氧化的 (并因此更加疏水的) 的碳吸附了大量水。将来自上文实例 2A 的碳样品上的 10g 氧化锰和 0.84g 硫混匀。然后,在由 15×1.5 英寸 (381mm×38.1mm) 玻璃管组成的反应器中加热样品,该玻璃管通过 20mm Solv-Seal 接头 (新泽西州瓦恩兰的 Andrews Glass 公司 (Andrews Glass Co., Vineland, NJ)) 连接到 10mm 无油的高真空旋阀和真空管路接口。将玻璃棉塞插入旋阀的前面以防止夹带固体的损失。渗气 30min 之后,用氮气回充反应器至大气压力,并且在 200°C 竖炉中在 N_2 下加热反应器和内容物 1 小时。然后把样品冷却到室温。冷却至室温之后,通过液氮冷却阱抽空反应器 15min,然后,开启反应器以分离产物。产物称重为 10.0g。

[0106] 实例 3

[0107] 将 5g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 150mL 去离子水中的溶液与 50g 碳底物 A 混合。所得的糊剂在 130°C 下干燥 16 小时。

[0108] 混匀 10g 钴浸渍过的碳和 1g 硫,然后转移到玻璃管状反应器中并在 400°C 加热 1 小时,如上文实例 2 所述。整理 (Workup) 包括如上所述的除去挥发性产物。产物称重为

10.5g。

[0109] 实例 4

[0110] 在真空下升华 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (麻萨诸塞州纽伯里波特的 Strem Chemicals 公司 (Strem Chemicals Inc., Newburyport MA)) 以除去少量的非挥发性杂质, 研磨至细粉。充分混合 1.78g 金属羰基化合物和 10g 碳底物 A, 然后转移到玻璃管状反应器中, 渗气 30min, 并在 400°C 加热 1 小时, 如上文实例 2 所述。产物称重为 10.3g。

[0111] 实例 5

[0112] 通过在由 15×1.5 英寸 (381mm×38.1mm) 玻璃管组成的反应器中加热 39g 碳底物 A 和 3.9g 粉末状硫的紧密混合物而制备硫化的碳, 该玻璃管通过 20mm Solv-Seal 接头 (新泽西州瓦恩兰的 Andrews Glass 公司 (Andrews Glass Co., Vineland, NJ)) 连接到 10mm 无油的高真空旋阀和真空管路接口。将玻璃棉塞插入旋阀的前面以防止夹带固体的损失, 并且于 400°C 竖炉中加热反应器和内容物 1 小时。然后把样品冷却到室温。在加热前从反应器除去空气。

[0113] 搅拌 10g 上文制备的硫化的碳底物 A 以及 40mL 1M 的在水中的硝酸银 1 小时。通过过滤分离固相, 用去离子水洗涤并空气干燥。收率为 16.1g。将银处理过的碳置于小的结晶皿中, 该结晶皿继而置于较大的广口瓶中。将 2mL 的水合肼引入广口瓶中, 然后密封广口瓶。这样, 处理过的碳仅暴露于肼蒸气而非液体。4 小时后, 取出产物, 使其在空气中静置 24 小时, 并且然后在真空管路中干燥 15min。其称重为 14.1g。

[0114] 实例 6

[0115] 在搅拌下将 3.0g 四硫代钼酸铵溶液 (威斯康星州密尔沃基的 Sigma-Aldrich (Sigma-Aldrich, Milwaukee WI)) 溶解在 80mL 的温去离子水中。通过玻璃棉塞过滤溶液并加入到 25g 底物 A 中。加入 40mL 额外的水以促进搅拌。然后, 所得混合物在 130°C 下干燥 16 小时。然后, 8g 碳负载的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ 布置在而后转移到玻璃管状反应器中, 渗气 1 小时, 并且在氮气下于 300°C 加热 1 小时, 如实例 2 中所述。如上所述在真空下除去任何挥发性产物。剩余的产物称重为 7.0g。

[0116] 通过使用上述氯胺除去测试, 测试实例 1、3、4 和 5 的样品的氯胺除去。下文表 1 总结了测试 300 秒之后每个上述样品所除去的氯胺%。

[0117] 表 1

[0118]

实例	除去的氯胺%
1	75
3	58
4	75
5	74

[0119] 关于本发明的可预见的修改和改变对本领域技术人员来说将是显而易见的, 并不背离本发明的范围与精神。为进行示意性的说明, 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。