(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 113304726 A (43) 申请公布日 2021. 08. 27

(21) 申请号 202110593275.0

(22) 申请日 2021.05.28

(71) 申请人 北京碧水源净水科技有限公司 地址 101407 北京市怀柔区雁栖经济开发 区乐园南二街4号

(72) 发明人 梁辉 鲁纯 王艳贵 许鑫

(74) 专利代理机构 北京君智知识产权代理事务 所(普通合伙) 11305

代理人 黄绿雯

(51) Int.CI.

B01J 20/20 (2006.01)

B01J 20/30 (2006.01)

A01N 59/16 (2006.01)

A01N 25/08 (2006.01)

A01P 1/00 (2006.01)

CO2F 1/28 (2006.01)

CO2F 1/50 (2006.01)

CO2F 101/34 (2006.01)

CO2F 101/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

消毒副产物吸附型碳膜滤芯的制备方法、所 述制备方法得到的产品及其应用

(57) 摘要

本发明提供消毒副产物吸附型碳膜滤芯的制备方法,以改性活性碳纤维粉末、高碘值颗粒活性炭和粘结剂为原料,按照重量份计400:(10-100):(10-80)混合,成型得到碳膜滤芯。本发明还提供上述滤芯在去除水中的消毒副产物、特别是三氯甲烷中的应用。本发明的制备方法通过高碘值颗粒活性碳和改性活性碳纤维的联合使用,有效提高了滤芯对水中消毒副产物的去除效率,特别对于三氯甲烷的去除率不低于78%,明显优于现有的同类滤芯。

- 1.消毒副产物吸附型碳膜滤芯的制备方法,所述方法包括以下步骤:
- (1) 取活性碳纤维粉碎至70-200目,所得粉末洗涤过滤后烘干备用,得到原料粉末;
- (2) 将原料粉末投入改性溶液中,混合均匀后置于烧瓶中在60-100℃下回流改性2-12h,过滤后取固相,用水洗涤至中性后烘干备用:
- (3) 按重量份计400: (10-100): (10-80) 取步骤 (2) 的产物、高碘值颗粒活性炭和粘结剂混合,在模具中负压抽吸成型,然后在100-130℃下烘干,然后包覆无纺布,得到碳膜滤芯。
- 2.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述活性碳纤维的BET比表面积为1300 \sim 1800 m^2/g ,平均直径为5 \sim 15 μ m。
 - 3.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述改性溶液为酸溶液或碱溶液。
- 4.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述酸溶液是质量浓度为10-40%的稀硫酸、质量浓度为5-20%的稀硝酸或质量浓度为60-68%的浓硝酸。
- 5.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于所述碱溶液为质量浓度为2-10%的氢氧化钠水溶液或质量浓度为15-25%的氨水。
- 6.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤(3)中还含有抑菌材料,所述抑菌材料是70-200目载银活性炭粉末,步骤(2)的产物、高碘值颗粒活性炭、抑菌材料和粘结剂的比例为400:(5-50):(5-50):(10-80)。
- 7.根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤(3)所述高碘值颗粒活性炭的碘值为1000-1500mg/g,平均目数为150-800目。
- 8. 权利要求1-7中任一项权利要求所述制备方法制备得到的碳膜滤芯在水处理中的应用。
- 9.权利要求1-7中任一项权利要求所述制备方法制备得到的碳膜滤芯在去除水中三氯甲烷中的应用。

消毒副产物吸附型碳膜滤芯的制备方法、所述制备方法得到 的产品及其应用

【技术领域】

[0001] 本发明涉及水处理技术,特别涉及消毒副产物吸附型碳膜滤芯的制备方法,还涉及通过所述方法制备得到的滤芯,及其在水处理中的应用。

【背景技术】

[0002] 随着工业的迅速发展,大量的有机废水排放入天然水体中,使水中的有机物种类激增,水质恶化,一定程度上造成了饮用水的污染。同时,大部分水厂采用氯气消毒法杀灭饮用水中的细菌,在消毒过程中水中的有机物与氯反应形成三氯甲烷、四氯化碳、卤乙酸等消毒副产物,若在后续的净水环节中未能去除,这些有机污染物则会在人体中逐渐累积,对健康造成极大伤害。

[0003] 目前的家用净水领域中应用较多的是以反渗透膜、纳滤膜、超滤膜为核心的膜分离技术,其中以反渗透膜应用最为广泛。虽然反渗透膜可有效分离去除水中的细菌、重金属以及有机物,但在过滤过程中废水比高,造成水资源浪费,且不能去除水中余氯。而超滤膜虽然没有废水问题,但截留精度较差,无法有效去除小分子有机物等有害物质。

[0004] 现在应用较广的活性炭滤芯大部分使用粉末活性炭利用有机胶粘剂成型,粉末活性炭的比表面积与活性碳纤维相比较小,吸附容量低,对消毒副产物的吸附作用极其有限。在成型过程中胶粘剂进入活性炭的孔道使部分孔道堵塞,进一步限制了滤芯的吸附性能。本发明使用活性碳纤维作为滤芯的主要吸附剂,并对活性碳纤维进行表面改性,增强对水体中的消毒副产物的吸附。

【发明内容】

[0005] 本发明的目的是克服现有技术缺陷,提供一种新一代碳膜滤芯,以具有对消毒副产物特别是三氯甲烷、四氯化碳、卤乙酸等小分子有机物的吸附效果。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供一种消毒副产物吸附型碳膜滤芯的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0007] (1) 取活性碳纤维粉碎至70-200目, 所得粉末洗涤过滤后烘干备用, 得到原料粉末;

[0008] (2) 将原料粉末投入改性溶液中,混合均匀后置于烧瓶中在60-100℃下回流改性 2-12h,过滤后取固相,用水洗涤至中性后烘干备用;

[0009] (3) 按重量份计400: (10-100): (10-80) 取步骤 (2) 的产物、高碘值颗粒活性炭和粘结剂混合,在模具中负压抽吸成型,然后在100-130℃下烘干,然后包覆无纺布,得到碳膜滤芯。

[0010] 在本发明中,优选地所述活性碳纤维的BET比表面积为 $1300\sim1800\text{m}^2/\text{g}$,平均直径为 $5\sim15\mu\text{m}$ 。其中,选择比表面积较大的产品如 $1500\sim1800\text{m}^2/\text{g}$ 更有利于提高碳膜滤芯的吸附能力。

[0011] 活性碳纤维由于其表面具有微孔结构,因此通常具有较大的比表面积。作为商品销售的活性碳纤维通常以活性碳纤维毯的形式,因此需要对其进行粉碎处理。

[0012] 在本发明中,所述改性溶液为酸溶液或碱溶液。通过改性溶液对活性碳纤维进行处理的目的在于对活性碳纤维表面进行刻蚀,增加比表面积及表面吸附位点,使改性后的炭纤维滤芯吸附容量明显增大。

[0013] 其中,所述酸溶液是质量浓度为10-40%的稀硫酸、质量浓度为5-20%的稀硝酸或质量浓度为60-68%的浓硝酸。当使用浓度较低的酸作为改性溶液时,在步骤(2)中可适当选用较高的回流温度并配合较长的回流时间,以保证活性碳纤维被充分改性。当使用浓度较低的酸进行改性时,可适当降低回流温度并缩短回流时间。例如,采用稀硫酸或稀硝酸溶液进行改性时,在80℃下回流12h实现改进,然后过滤、洗涤并烘干;采用浓硝酸溶液进行改性时,可在60℃条件下回流2h实现改进,然后过滤、洗涤并烘干得到改性的活性碳纤维粉末。

[0014] 根据另一种实施方式,所述碱溶液为质量浓度为2-10%的氢氧化钠水溶液或质量浓度为15-25%的氨水。类似地,当采用稀碱液进行改性时,可配合较高的回流温度和较长的反应时间,而采用浓碱液时,则可降低回流温度并缩短反应时间。例如,采用稀氢氧化钠溶液进行改性时,在沸腾条件下反应12h实现改进;采用浓氨水溶液进行改性时,在80℃反应8h即可。

[0015] 根据一种优选的实施方式,步骤(3)中还含有抑菌材料。

[0016] 在本发明中,抑菌材料可选用载银活性炭粉末,并同样粉碎至70-200目。步骤(2)的产物、高碘值颗粒活性炭、抑菌材料和粘结剂的比例为400:(5-50):(5-50):(10-80)。载银活性炭也是市场上销售的商品,例如江苏宜青活性炭有限公司销售的载银活性炭材料。

[0017] 在本发明中,步骤(3)所述高碘值颗粒活性炭的碘值为1000-1500mg/g,平均目数为150-800目。高碘值颗粒活性炭有利于支撑成型后的碳膜滤芯的内部结构,使活性碳纤维粉不会在成型及后续使用过程中被压缩过于致密。与经过改性的活性碳纤维粉碎配合后,能够进一步提高滤芯对于水中三氯甲烷的去除率。

[0018] 在本发明中,所述粘结剂是净水滤芯技术领域常用的粘结剂,如选用木质纤维、纸浆纤维、PVA胶、VAE胶、亚克力胶、羧甲基纤维素、瓜尔豆胶、海藻酸钠中的一种或几种粘结剂的混合物。

[0019] 在本发明中,将碳膜滤芯的原料混合后,在室温环境中、在模具中负压抽吸成型、烘干、包覆无纺布等滤芯生产步骤属于本领域技术人员已经掌握的技术,本领域技术人员根据滤芯领域的知识能够选择适当的设备和工艺实现生产,在此不作赘述。

[0020] 本发明还提供上述制备方法制备得到的碳膜滤芯在水处理中的应用,特别是应用于去除水中三氯甲烷。

[0021] 本发明通过实验证实上述碳膜滤芯具备对三氯甲烷的去除效果,高碘值颗粒活性碳和改性活性碳纤维的联合使用能够大幅提高滤芯对水中消毒副产物的去除效率,特别对于三氯甲烷的去除率不低于78%,明显优于现有的颗粒活性炭滤芯及未改性碳膜滤芯。

【具体实施方式】

[0022] 以下实施例用于非限制性地解释本发明的技术方案。

[0023] 实施例1:原料预处理

[0024] 将活性炭纤维毯粉碎至90目,用纯水洗涤过滤,烘干后备用。根据商品说明书,活性炭纤维毯的BET比表面积为1800m²/g。

[0025] 将高碘值颗粒活性炭粉碎至150目,用纯水洗涤过滤,烘干后备用。根据商品说明书,高碘值颗粒活性炭的碘值为1500mg/g。

[0026] 将载银活性炭粉碎至90目,用纯水洗涤过滤,烘干后备用。

[0027] 实施例2:

[0028] 将实施例1的活性碳纤维浸泡于质量浓度为15%稀硫酸溶液中,超声处理30min后置于烧瓶中,在80℃下回流改性12h,过滤后取固相,然后用水洗涤至中性后烘干备用。

[0029] 按重量份计,取400:50:50:80的改性处理后的活性碳纤维、高碘值颗粒活性炭、载银活性炭、木质纤维粘结剂按比例混合,通过常规生产工艺在负压抽吸成型,烘干后包覆无纺布,制备为碳膜滤芯AC2。

[0030] 实施例3

[0031] 与实施例2相同进行,区别在于对活性碳纤维进行改性时,改性溶液选用质量浓度为10%稀硝酸溶液。

[0032] 所得滤芯标记为AC3。

[0033] 实施例4

[0034] 与实施例2相同进行,区别在于对活性碳纤维进行改性时,改性溶液采用质量浓度为65%浓硝酸,与活性碳纤维混合后超声处理30min,然后置于烧瓶中在60℃下回流改性2h,过滤后取固相,用水洗涤至中性后烘干备用。

[0035] 所得滤芯标记为AC4。

[0036] 实施例5

[0037] 与实施例2相同进行,区别在于对活性碳纤维进行改性时,改性溶液采用质量浓度为2%的稀氢氧化钠水,充分混合后置于烧瓶中加热至沸腾,回流改性12h,过滤后取固相,后用水洗涤至中性后烘干备用。

[0038] 所得滤芯标记为AC5。

[0039] 实施例6

[0040] 与实施2相同进行,区别在于对活性碳纤维进行改性时,改性溶液采用质量浓度为25%浓氨水溶液中,充分混合后置于烧瓶中在80℃下回流改性8h。

[0041] 所得滤芯标记为AC6。

[0042] 对照实施例1

[0043] 按重量份计,取500:80的实施例1的活性碳纤维粉末和木质纤维粘结剂按比例混合,通过常规生产工艺在负压抽吸成型,烘干后包覆无纺布,制备为普通碳膜滤芯AC0。

[0044] 对照实施例2

[0045] 按重量份计,取400:50:50:80的实施例1的活性碳纤维粉末、高碘值颗粒活性炭、载银活性炭和木质纤维粘结剂按比例混合,通过常规生产工艺在负压抽吸成型,烘干后包覆无纺布,制备为普通碳膜滤芯AC1。

[0046] 测试以上实施例制备的碳膜滤芯对水中三氯甲烷的去除率。测试方法如下:

[0047] 配置三氯甲烷含量为0.3ppm的原水测试液,以上6支滤芯分别在0.2MPa下以4L/

min通入原水测试液,待体系稳定后,分别取各滤芯产水,测定产水中的三氯甲烷含量,结果如表1。

[0048] 表1活性碳纤维滤芯对三氯甲烷的去除效率

[0049]	样品	三氯甲烷		
		原水/ppm	产水/ppm	去除率/%
	AC0	0.2873	0.2318	19.32
	AC1	0.3305	0.1573	52.41
	AC2	0.3271	0.0716	78.11
[0050]	AC3	0.3904	0.0402	89.70
	AC4	0.3807	0.0306	91.96
	AC5	0.3389	0.0314	90.73
	AC6	0.3125	0.0484	84.51

[0051] 由实验结果可知,普通活性炭滤芯对三氯甲烷具有一定的去除能力,但不能满足家用净水领域的要求。活性炭滤芯中加入高碘值颗粒活性碳后能够适当提高滤芯对三氯甲烷的去除能够力。在滤芯制备过程中,进一步对活性碳纤维进行改性,并配合使用高碘值颗粒活性炭后,通过常规方法制备得到的碳膜滤芯对三氯甲烷去除率显著上升,其中,采用稀硝酸、浓硝酸或稀氢氧化钠水溶液作为改性溶液时,所得滤芯具有最佳性能。