



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN) (11)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ



1-0049042

(51)^{2020.01} **B01D 39/02; B01D 39/20; B01D 39/04** (13) **B**

(21) 1-2022-02963

(22) 10/10/2020

(86) PCT/US2020/070651 10/10/2020

(87) WO 2021/072446 15/04/2021

(30) 62/914,378 11/10/2019 US

(45) 25/07/2025 448

(43) 25/08/2022 413A

(73) COREWATER TECHNOLOGIES INC. (US)

132 Artino St., Oberlin, OH 44074, United States of America

(72) FLOOD, Cody, M. (US); COOLIDGE, Chad, A. (US); BELITSKY, Jason, M. (US);
FLOOD, Dennis, M. (US); FLOOD, Dennis, J. (US).

(74) Công ty TNHH Ban Ca (BANCA)

(54) VẬT LIỆU LỌC COMPOZIT ĐỂ LOẠI BỎ CÁC CHẤT GÂY Ô NHIỄM KHỎI
NƯỚC VÀ PHƯƠNG PHÁP LOẠI BỎ VÀ THẢI CÁC CHẤT GÂY Ô NHIỄM
KHỎI NƯỚC

(21) 1-2022-02963

(57) Sáng chế đề cập đến vật liệu lọc composit được chức năng hoá đặc biệt có diện tích bề mặt riêng cao được sử dụng để hấp phụ PFA từ nước uống được. Theo một phương án được ưu tiên, vật liệu lọc nền là than hoạt tính dạng hạt (granular activated carbon - GAC), theo thứ tự được phủ lớp mỏng của polydopamin, lớp mỏng sắt bị oxy hóa một phần và lớp phủ mỏng octadexylamin. Ngoài ra, sáng chế đề cập đến phương pháp loại bỏ và thải các chất gây ô nhiễm khỏi nước. Sau khi PFA được hấp phụ vào các hạt GAC được phủ, các PFA được loại bỏ bằng quá trình rửa và vẫn còn trong nước thải rửa. Các hạt GAC được thu hồi và tái phủ lại khi cần thiết để khôi phục khả năng hấp phụ của chúng. Nước thải có chứa PFA được xử lý bằng cách sử dụng các quá trình quang hóa để phá hủy các phân tử PFA. Hiện nay nước thải không có PFA có thể được xả thải như một vật liệu không nguy hiểm. Vật liệu lọc composit hoạt động trong các hệ thống có phạm vi từ các hệ thống thụ động nhỏ dùng cho cá nhân đến các hệ thống xử lý nước tiện ích quy mô lớn, tốc độ dòng chảy cao.

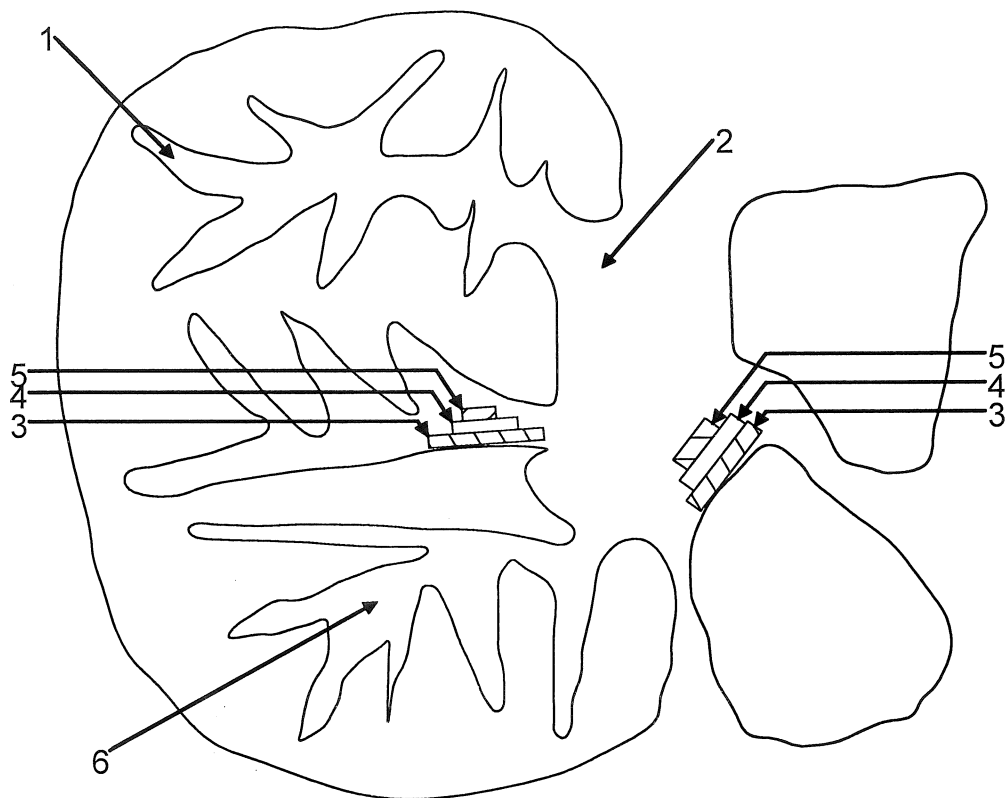


FIG. 1

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập chung đến việc xử lý nước bằng cách hấp thu sử dụng chất hấp thu composit. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm chứa flo hoặc các hợp chất chứa flo. Sáng chế cũng đề cập đến việc tái sinh các chất hấp thu/bộ lọc. Đặc biệt, sáng chế đề cập đến việc loại bỏ các chất gây ô nhiễm phân tử khỏi nước cùng với việc tiêu huỷ chúng một cách an toàn; cụ thể là loại bỏ và phá huỷ các phân tử perfloalkyl và polyfloalkyl, trong số đó là các phân tử chuỗi dài (C=8) axit perflooctanoic (PFOA) và perflooctan sulfonat (PFOS) và các PFA chuỗi ngắn liên quan (C ≤7) nói chung.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Bằng chứng đã được chứng minh rõ ràng rằng hiện nay có một số vật liệu do con người tạo ra đang hiện hữu trong môi trường, chúng không bị phân huỷ và gây hại cho cuộc sống của con người (và động vật). Dấu vết của các chất phân tử nhân tạo chẳng hạn như perfloalkyl và polyfloalkyl, được viết tắt chung là PFA, trong nước uống được đặc biệt quan tâm. Hai phương pháp ví dụ để loại bỏ các chất gây ô nhiễm phân tử như vậy bao gồm 1) cho chảy nước bị ô nhiễm qua lớp hạt dạng hạt, bề mặt của chúng chứa các vị trí hoạt tính để hấp phụ hóa học và/hoặc hấp phụ vật lý (physisorption); hoặc 2) cho nước bị ô nhiễm chảy qua một màng xốp, một lưới siêu mịn hoặc một mạng lưới các sợi được đóng gói chặt chẽ làm bằng các vật liệu khác nhau, tất cả đều có các vị trí bề mặt hoạt tính để hấp phụ hóa học và/hoặc hấp phụ vật lý. Hiệu quả của mỗi phương pháp này phụ thuộc vào số lượng vị trí hoạt tính để bắt và giữ các phân tử chất gây ô nhiễm, và con số đó lại phụ thuộc vào tổng diện tích bề mặt tiếp xúc với nước. Một đặc tính quan trọng của vật liệu lọc nền là tỷ lệ giữa diện tích bề mặt và khối lượng của vật liệu hay diện tích bề mặt riêng, ký hiệu là S_A , thường tính bằng đơn vị m^2/g .

Diện tích riêng của vật liệu lọc composit nói trên càng cao, vật liệu nói trên sẽ cần được thay thế hoặc tái hoạt hoá (nếu có thể) ít thường xuyên hơn. Có hai cách để đạt được diện tích riêng cao cho các hạt dạng hạt: giới hạn đường kính (hoặc kích thước cực

đại) ở một vài micromet (micron) hoặc nhỏ hơn nếu là một hạt rắn, hoặc tạo ra một số lượng lớn các lỗ kích thước nanomet (từ vài phần mười của nanomet đến vài trăm nanomet) trên bề mặt của từng hạt dạng hạt. Một ví dụ theo cách thứ nhất là hình cầu silic oxit có đường kính vài micromet so với hình cầu silic oxit có đường kính milimet hoặc lớn hơn. (Ví dụ như một quả cầu silic oxit đường kính 1mm, có diện tích riêng khoảng $0,1\text{m}^2/\text{g}$ trong khi quả cầu đường kính 10 micromet sẽ có diện tích riêng khoảng $90\text{m}^2/\text{g}$.) Một ví dụ theo cách thứ hai là vật liệu lọc nền xốp.

Những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực hấp phụ các chất ô nhiễm phân tử biết rằng điều quan trọng là phải có sự phân bố các kích thước lỗ trong vật liệu lọc nền xốp nói trên. Nói chung, sự hấp phụ càng mạnh, các phân tử chất gây ô nhiễm càng gần bề mặt của phần tử lọc cơ bản. Trong lỗ có đường kính nhỏ, các phân tử sẽ tự động gần các thành lỗ hơn, làm cho sự hấp phụ mạnh hơn. Các lỗ nhỏ hơn, hấp phụ mạnh hơn thường được cho là có năng lượng cao hơn. Một ví dụ không giới hạn về vật liệu lọc nền xốp là than hoạt tính dạng hạt (granular activated carbon - GAC). Tùy thuộc vào quy trình hoạt hóa, GAC có thể có các diện tích riêng từ vài chục m^2/g đến trên $1500\text{m}^2/\text{g}$. Các vị trí bề mặt hoạt tính về cơ bản đều nằm trên bề mặt thành bên trong của các lỗ xốp trong hạt GAC. Nói chung, các kích thước lỗ thường được nhóm thành ba loại kích thước rộng: lỗ xốp nhỏ, có kích thước nhỏ hơn hai nanomet, trong ứng dụng này thường là vài phần mười của nanomet đến vài nanomet; lỗ xốp lớn, có kích thước lớn hơn 50 nanomet, điển hình là trong đơn sáng chế này là vài nanomet đến hàng chục nanomet; và lỗ xốp trung bình, có kích thước từ 2 đến 50 nanomet, thường trong ứng dụng này là hàng chục nanomet đến hàng trăm nanomet. Các lỗ xốp năng lượng cao hơn là lỗ xốp nhỏ trong hạt GAC. Trong lĩnh vực, lỗ xốp trung bình được mô tả như là các con đường để các phân tử đi đến các lỗ nhỏ hơn, và do đó được cho là sẽ mang lại sự đóng góp nhỏ hơn cho khả năng hấp phụ của GAC so với lỗ xốp nhỏ và lỗ xốp lớn.

Mặc dù một cách tiếp cận phổ biến để xử lý nước uống có chứa các chất ô nhiễm phân tử như PFA là lớp GAC, sự khó khăn của cách tiếp cận này là một khi GAC trở nên bão hòa bởi, ví dụ, các phân tử PFA, bản thân GAC sẽ trở thành một vật liệu nguy hiểm và phải được xử lý phù hợp. Hiện tại, có hai cách đã áp dụng rộng rãi để xử lý vật liệu than hoạt tính dạng hạt bão hòa PFA: 1) thải bỏ GAC đã qua sử dụng như một vật liệu nguy hiểm để các chất gây ô nhiễm không thể thoát ra khỏi nó và tái xâm nhập vào môi trường; hoặc 2) loại bỏ chất gây ô nhiễm khỏi GAC và đốt chất gây ô nhiễm ở nhiệt

độ rất cao. Thông thường nhiệt độ như vậy đạt tới 1000°C. Bằng chứng gần đây đã chỉ ra rõ ràng rằng cần phải hết sức thận trọng để ngăn chặn bất kỳ sự phát tán nào của chất ô nhiễm PFA sinh ra từ khí trong quy trình đốt vào môi trường. Rõ ràng là cần phải có phương tiện lọc được thiết kế đặc biệt để loại bỏ sự cần thiết của các biện pháp xử lý khắc nghiệt như lò 1000°C.

Bản chất kỹ thuật của sàng chế

Sàng chế đề xuất vật liệu lọc composit có thể tái sử dụng và phương pháp sản xuất vật liệu này mà có thể được tạo ra từ nhiều loại vật liệu lọc nền khác nhau bằng cách sử dụng các quy trình đơn giản trong điều kiện dễ thực hiện. Vật liệu lọc nền thích hợp bao gồm các hạt dạng hạt rắn, hạt dạng hạt xốp, màng xốp, lưới và mạng lưới các sợi rắn hoặc xốp. Nói chung, vật liệu lọc có hiệu suất cao sẽ có diện tích bề mặt riêng cao với số lượng lớn các vị trí bề mặt hoạt tính. Một cải tiến đối với vật liệu lọc như vậy sẽ tạo ra vật liệu lọc được xử lý trước theo cách mà một khi xảy ra quá trình hấp phụ chất gây ô nhiễm, quy trình xử lý sau hấp phụ, dựa trên dung dịch, khí hoặc kết hợp của chúng sẽ giải phóng chất gây ô nhiễm ra khỏi vật liệu lọc vào nước thải xử lý. Sau đó, nước thải xử lý có thể được dẫn vào đò chứa thích hợp, từ đó có thể tiếp tục được xử lý để tiêu hủy các chất gây ô nhiễm, cho phép xả thải một cách an toàn nước thải hiện không còn chất gây ô nhiễm.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

FIG. 1 mô tả mặt cắt ngang hai chiều đại diện của một phần của hạt ba chiều (1) của than hoạt tính dạng hạt, thể hiện các khe mở (2) của màng lý tưởng gồm các lỗ được tạo bởi quy trình hoạt hóa. Sau đó, bề mặt của hạt ba chiều (1) với các lỗ (2) được phủ polydopamin (PDA) (3) được chức năng hoá để cải thiện khả năng chelat kim loại. Màng sắt (4) được đặt lên PDA được chức năng hoá sau khi được lắng lớp octadexylamin (ODA) (5). Các đường hầm nhỏ hơn là các lỗ xốp nhỏ, và các khe mở lớn hơn là các lỗ xốp trung bình dẫn đến các lỗ xốp nhỏ. Hình vẽ không theo tỷ lệ.

FIG. 2 thể hiện sơ đồ các bước cần thiết để loại bỏ các chất gây ô nhiễm khỏi nước sử dụng vật liệu lọc composit.

Mô tả chi tiết sáng chế

Tất cả các phương án của sáng chế sẽ thu giữ được phạm vi rộng các chất gây ô nhiễm phân tử khỏi nước uống được trên phạm vi rộng các nồng độ. Như một ví dụ không giới hạn, phạm vi nồng độ dự kiến đối với các phân tử PFA nêu trên là từ vài nanogram trên lít đến vài microgam trên lít. Một lần nữa, không bao hàm bất kỳ giới hạn nào, trọng tâm của các đoạn còn lại của phần này sẽ là loại bỏ các phân tử PFA khỏi nước uống trong phạm vi nồng độ đã nêu. Hai ví dụ nổi bật về các phân tử PFA nói trên là axit perflooctanoic (PFOA) và perflooctan sulfonat (PFOS). Không bao hàm bất kỳ giới hạn nào đối với việc lựa chọn hoặc cấu hình vật liệu lọc nền (tức là xử lý trước), ít nhất một phương án của vật liệu lọc nền là than hoạt tính dạng hạt. Chiều rộng lỗ của GAC được xử lý trước có thể nằm trong phạm vi từ vài phần mười nanomet (nm) đến hơn 100nm. Bước quy trình thứ nhất là lắng lớp phủ mỏng của vật liệu kết dính lên ít nhất một phần của hạt GAC; bước thứ hai là nâng cao khả năng chelat hóa của vật liệu kết dính; bước thứ ba là lắng lớp phủ mỏng bằng kim loại đã bị oxy hóa ít nhất một phần lên ít nhất một phần của vật liệu kết dính đã được chức năng hóa; và bước thứ tư lắng lớp phủ kỵ nước lên ít nhất một phần của lớp phủ kim loại đã bị oxy hóa. Tất cả các lớp phủ được lắng trong các quy trình nhiệt độ phòng đơn thuần (hoặc gần nhiệt độ phòng).

Vì sáng chế bao gồm việc thêm lớp phủ vào các bề mặt lỗ có thể đóng kín các lỗ xấp nhỏ hơn, điều quan trọng là ít nhất có một số lỗ xấp lớn mà tệ nhất cuối cùng lại trở thành lỗ xấp nhỏ sau tất cả các quy trình phủ. Các quy trình phủ cũng có thể khiến một số lỗ xấp trung bình cũng cuối cùng thành các lỗ xấp nhỏ cũng như một số lỗ xấp lớn đó, nếu đủ nhỏ, cũng sẽ góp phần vào sự hấp phụ tổng thể.

Theo một phương án của sáng chế, lớp phủ vật liệu kết dính được chức năng hóa nói trên trực tiếp lên bề mặt GAC bao gồm lớp polydopamin (PDA) được chức năng hóa. Độ dày lớp PDA được chức năng hóa nằm trong khoảng từ khoảng vài phần mười nanomet đến khoảng 5nm. Lớp thứ hai là một màng sắt mỏng được lắng trên ít nhất một phần của lớp PDA đã được chức năng hóa. Màng sắt có thể liên tục hoặc không liên tục trên toàn bộ bề mặt của GAC, và sẽ có độ dày trong khoảng từ một lớp đơn đến khoảng 5nm. Ít nhất một phần của màng sắt nói trên đã bị oxy hóa ít nhất một phần. Lớp thứ ba bao gồm vật liệu kỵ nước bao phủ toàn bộ hoặc một phần bề mặt của màng sắt đã bị oxy hóa một phần và có khả năng là một phần của bất kỳ loại nào sau đây nếu hiện diện:

màng sắt không bị oxy hóa, lớp phủ PDA được chức năng hoá, lớp phủ PDA đã lắng và lớp nền GAC không phủ.

Các kim loại chuyển tiếp khác, kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kim loại đất hiếm và tất cả các kim loại khác còn lại của nhóm 13, 14 và 15 trong bảng tuần hoàn các nguyên tố và oxit của chúng, nếu có, có thể được sử dụng thay thế hoặc thậm chí cùng với sắt.

Tất cả các phương án của sáng chế sẽ hấp phụ vật lý các phân tử chất gây ô nhiễm trong nước trên phạm vi rộng các nồng độ. Các quá trình hấp phụ vật lý (tức là hấp phụ phi hóa học) được điều khiển bởi các lực kỵ nước, tĩnh điện hoặc phân tán giữa các phân tử chất gây ô nhiễm và bất kỳ vật liệu lọc xác định nào. Sự hấp phụ của các phân tử PFA khỏi nước bởi các bề mặt có điện tích bề mặt gần bằng không nhưng âm tính nhẹ sẽ xảy ra phần lớn bởi các lực kỵ nước. Tương tự, nếu điện tích bề mặt gần bằng không nhưng dương tính nhẹ, sự hấp phụ có thể là sự kết hợp của cả lực kỵ nước và lực tĩnh điện yếu. Người ta thường chấp nhận rằng các lực kỵ nước sẽ chi phối quá trình hấp phụ vật lý của các phân tử kỵ nước lên các bề mặt kỵ nước.

Theo một phương án của quy trình loại bỏ, khi các hạt GAC composit đã bão hòa với (các) chất hấp phụ PFA, chúng có thể được đặt trong một dung dịch được thiết kế để giải phóng các phân tử chất hấp phụ PFA nói trên khỏi các hạt GAC composit. Khi được giải phóng vào dung dịch xử lý, các phân tử chất hấp phụ PFA có thể bị cuốn theo dòng thải và các hạt chất nền hấp phụ có thể được giữ lại để tái sử dụng. Theo một phương án của sáng chế, hạt chất nền đã rửa có thể trở lại bề mặt ban đầu, không được phủ của nó. Theo một phương án khác, hạt chất nền đã rửa có thể chứa lớp phủ của vật liệu gốc catechol kết dính trên bề mặt của nó. Theo một phương án khác của sáng chế, hạt chất nền đã rửa có thể chứa cả lớp phủ của vật liệu PDA kết dính và lớp phủ kim loại bị oxy hóa một phần trên lớp phủ PDA kết dính. Theo một phương án khác, hạt chất nền GAC đã rửa có thể chứa lớp phủ vật liệu kết dính, lớp phủ kim loại, lớp phủ kim loại bị oxy hóa một phần và lớp phủ của vật liệu kỵ nước. Ngay khi được rửa và giải phóng lớp phủ kỵ nước và các phân tử chất gây ô nhiễm, các hạt chất nền GAC có thể được tái xử lý khi cần thiết để khôi phục vật liệu về cấu hình trước hấp phụ và được tái sử dụng.

Nước thải bị ô nhiễm từ quá trình lọc và rửa có thể được xử lý bằng cách sử dụng một trong số nhiều quá trình quang xúc tác đã biết. Không có sự giới hạn nhưng bằng cách minh họa, nước thải từ quá trình rửa có chứa chất hấp phụ PFA có thể được trộn với một thể tích các hạt quang xúc tác kích thước nanomet bao gồm một hoặc nhiều oxit kim loại sẽ thúc đẩy sự phá hủy quang xúc tác của các phân tử chất hấp phụ PFA. Các hạt nano xúc tác có thể có kích thước cực đại trong khoảng từ 5nm đến 500nm. Bước sóng của ánh sáng thúc đẩy sự phá hủy quang xúc tác của chất gây ô nhiễm PFA có thể nằm trong khoảng từ 650nm đến khoảng 100nm, tùy thuộc vào khe dải điện tử của hạt quang xúc tác. Ngay khi sự phá hủy chất gây ô nhiễm hoàn tất, các hạt quang xúc tác có thể được thu hồi bằng bất kỳ cách thức thích hợp nào (lọc, ly tâm, v.v.) và nước thải được rút ra để xả thải.

Phương pháp sản xuất vật liệu lọc composit có thể tái sử dụng là đối tượng của sáng chế này bao gồm một loạt các quy trình tuần tự, chi tiết về các quy trình này được trình bày dưới đây. Không có sự giới hạn đối với các chất nền khác, các quy trình được mô tả ở đây được áp dụng cho các hạt GAC. Các quy trình tương tự có thể được sử dụng với các vật liệu lọc composit khác, cho dù là có bản chất là dạng hạt hoặc ở dạng màng xốp hoặc không xốp, lưới siêu mịn, hoặc mạng sợi như bó các sợi len thạch anh. Quy trình 1 đề xuất các bước quá trình để điều chế các hạt than hoạt tính dạng hạt thương mại cho các quy trình tiếp theo được mô tả dưới đây. Quy trình 2 và 3 đề xuất hai nhóm bước quá trình thay thế để lắng lớp vật liệu kết dính trên GAC. Theo một phương án được ưu tiên, vật liệu kết dính là polydopamin (PDA). Quy trình 4 đề xuất các bước quá trình để sửa đổi (tức là chức năng hóa) màng PDA để tạo ra các đơn vị con dihydroxyindol (DHI) trên bề mặt của nó để tăng khả năng chelat kim loại của nó. Quy trình 5 đề xuất các bước quá trình để phủ lên bề mặt PDA được chức năng hóa với lớp màng sắt đã bị oxy hóa ít nhất một phần. Quy trình 6 đề xuất các bước quá trình để phủ lớp phủ kỵ nước octadexylamin (ODA) lên lớp phủ kim loại đã bị oxy hóa ít nhất một phần làm lớp cuối cùng trên hạt GAC. Lớp phủ ODA là một ví dụ và không giới hạn đối với các lớp phủ kỵ nước khác có thể được sử dụng với các bước quá trình thích hợp khác không được bao gồm ở đây.

Tất cả các quy trình, trừ khi được chỉ ra là khác, đều được thực hiện ở nhiệt độ phòng.

Bằng ví dụ và không giới hạn, ngay khi các hạt GAC được chức năng hóa composit hấp phụ khối lượng được xác định trước của các phân tử PFA, các phân tử PFA bị hấp phụ có thể được loại bỏ khỏi GAC bằng cách loại bỏ lớp ky nước như được mô tả trong quy trình 7. Nếu muốn, màng sắt sau đó có thể được loại bỏ khỏi hạt bằng cách theo các bước quá trình trong quy trình 8. Nước thải tạo thành có thể được thêm vào nước thải rửa từ quy trình 7. Các phân tử PFA có trong nước thải từ các quy trình rửa sau đó được biến tính hoặc bị phá hủy bằng cách áp dụng các bước quá trình được cung cấp trong quy trình 9.

Khả năng hấp phụ của hạt, cũng như tổng lượng phân tử PFA được hấp phụ dưới tập hợp các điều kiện xác định, có thể được xác định bằng cách theo các bước quá trình được cung cấp trong quy trình 10.

Các hạt, các quy trình sản xuất và sử dụng hạt này, và các chất gây ô nhiễm được mô tả như là các mục đích hấp phụ là minh họa và không giới hạn. Các phương án khác trong lĩnh vực được mô tả ở đây sẽ được biết đến bởi những người có hiểu biết trung bình trong lĩnh vực lắng các vật liệu trên các bề mặt và loại bỏ các vật liệu này.

Quy trình 1: Phân loại và làm sạch các hạt than hoạt tính dạng hạt có nguồn gốc từ thực vật hoặc than đá thô

Vật liệu được sử dụng:

- Các hạt than hoạt tính dạng hạt (GAC) có diện tích bề mặt riêng lớn hơn $900\text{m}^2/\text{g}$
- 150ml-300ml nước khử ion (deionized - DI)
- Khí nitơ

Các bước quá trình:

- Cân 10-20g các hạt thô.
- Bằng cách minh họa và đối với một phương án cụ thể, sàng và chỉ giữ lại GAC từ 2,36mm (sàng #8) đến 2,8mm (sàng #7).
- Loại bỏ bụi bằng khí nén.
- Rửa các hạt bằng 150ml-300ml nước DI.
- Làm khô bằng dòng khí nitơ áp suất thấp.

- Sấy qua đêm ở 125°C.

Quy trình 2: Lắng bằng dung dịch bazơ (pH = 8,5) lớp phủ mỏng của vật liệu gốc catechol kết dính lên các hạt than hoạt tính dạng hạt

Vật liệu được sử dụng:

- 2g GAC được phân loại và làm sạch theo quy trình 1 ở trên
- 250ml bazơ Tris pH=8,5
- 0,4g dopamin hydroclorua

Các bước quá trình:

- Trộn 2g hạt với 250ml Tris và 0,4g dopamin trong bình Erlenmeyer 1000ml.
- Sục khí và lắng ở tốc độ 125 vòng/phút trong 2 giờ.
- Rửa bằng 100ml nước DI.
- Làm khô mẫu trong 16-24 giờ ở 70°C.
- Cân lại.

Quy trình 3: Lắng vật liệu gốc catechol kết dính gốc axit lên các hạt than hoạt tính dạng hạt

Vật liệu được sử dụng:

- 1g GAC được phân loại và làm sạch theo quy trình 1 ở trên
- 250ml dung dịch đệm McIlvain ở pH=5
- 0,4g dopamin hydroclorua
- 0,01g natri periodat

Các bước quá trình:

- Kết hợp 1g GAC với 250ml dung dịch đệm McIlvain và 0,4g dopamin trong bình Erlenmeyer 1000ml.
- Thêm natri periodat, xoay, sục khí và lắng ở tốc độ 125 vòng/phút trong 2 giờ.
- Rửa các hạt bằng xấp xỉ 40ml nước DI
- Khuấy ở 250 vòng/phút trong 150 ml nước DI trong 60 phút

- Rửa các hạt bằng 100ml nước DI.
- Làm khô mẫu trong 16-24 giờ ở 70°C.
- Cân lại.

Quy trình 4: Chức năng hóa lớp PDA trên hạt lớp nền GAC để tạo ra các đơn vị con dihydroxyindol (DHI) trên bề mặt PDA

Vật liệu được sử dụng:

- 32,29g CaCl₂
- 6,05g chất đệm Tris
- 1L nước DI
- 1g hạt có lớp phủ polydopamin
- HCl

Các bước quá trình:

- Chuẩn bị dung dịch CaCl₂ và Tris bằng cách trộn 32,29g CaCl₂ và 6,05g Tris trong 1L nước DI.
- Điều chỉnh pH đến 9,5.
- Kết hợp theo tỷ lệ: 1g hạt vào 100ml dung dịch đã chuẩn bị.
- Sủi bọt khí qua dung dịch trong 4 giờ và trộn bằng thanh khuấy.
- Loại bỏ các hạt khỏi dung dịch và rửa bằng 200ml nước DI.
- Ủ các hạt trong HCl pH 2,5 trong 15 phút.
- Loại bỏ các hạt khỏi dung dịch và rửa bằng 200ml nước DI.

Quy trình 5: Lắng màng sắt bị oxy hóa ít nhất một phần lên lớp PDA được chức năng hoá trên hạt chất nền GAC - quá trình sắt clorua

Vật liệu được sử dụng:

- 0,01g FeCl₂
- 5g PDA@GAC
- 1ml NaClO

- HCl
- NaOH
- Bàn lắc
- Máy đo pH

Các bước quá trình:

- Trộn FeCl_2 với 25ml nước DI với tối đa 5g PDA@GAC trên mỗi 25ml trong bình 50ml.
- Lắc 2 giờ ở tốc độ trên 160 vòng/phút.
- Sau 2 giờ, lắp máy đo pH và lấy số liệu đo.
- Thêm 1ml NaClO.
- Khi đã ổn định, điều chỉnh pH bằng dung dịch NaOH (hoặc HCl nếu cần) đến khi pH xấp xỉ 5,0.
- Tiếp tục lắc.
- Lặp lại các bước 2-6 thêm ba lần nữa (tổng cộng đã sử dụng 4ml NaClO).
- Rửa hai lần với 200ml nước DI.
- Làm khô tối thiểu trong 4 giờ ở 80°C trước khi sử dụng hạt thành phẩm.

Quy trình 6: Lắng lớp mỏng octadexylamin (ODA) trên lớp oxit kim loại trên lớp gốc catechol kết dính trên các chất nền hạt xốp Al_2O_3 hoặc GAC - quá trình cloroform

Vật liệu được sử dụng:

- 100ml chloroform
- 0,4g octadexylamin
- 1,0g hạt composit cần phủ

Các bước quá trình:

- Thêm 100 ml chloroform vào cốc thích hợp.
- Thêm 0,4g octadexylamin vào chloroform.
- Thêm 1,0g hạt composit cần được phủ.

- Lắc hỗn hợp trong khung thời gian mong muốn (5 phút - 2 giờ).
- Sử dụng lưới không gỉ để lọc bỏ các hạt.
- Làm khô các hạt, không quá 60°C.

Quy trình 7: Loại bỏ sau hấp phụ lớp octadexylamin (ODA) có chứa các phân tử
PFA

Vật liệu được sử dụng:

- 100ml nước DI
- Lên đến 5g hạt bị ô nhiễm
- Đĩa nóng

Các bước quá trình:

- Thêm nước DI vào cốc và đun nóng đến 80°C trên đĩa nóng.
- Cho các hạt bị ô nhiễm vào cốc và đậy nắp.
- Làm nóng tối đa 1 ngày.
- Lọc các hạt từ dung dịch chất thải.
- Kiểm tra dung dịch thải về hàm lượng PFA theo quy định 537.1 của EPA.

Quy trình 8: Hòa tan sắt đã lắng trước đó từ các hạt hấp phụ sau khi loại bỏ ODA /
PFA

Vật liệu được sử dụng:

- 0,5g hạt GAC hoàn chỉnh được giữ lại từ quy trình 6
- 50ml axit nitric 5%

Các bước quá trình: Quan trọng: Thực hiện tất cả các công việc trong tủ hút khí độc.

- Cho 0,5g hạt hấp phụ đã chuẩn bị trước đó vào 50ml axit nitric 5% đã được đun nóng trước đến 70°C.
- Rung trên bàn lắc ở tốc độ 125-400 vòng/phút trong 15 phút.
- Loại bỏ các hạt GAC khỏi dung dịch bằng cách lọc qua bộ lọc Nalgene.
- Kiểm tra nồng độ sắt trong dịch lọc.

- Rửa các hạt, lưu nước thải để phân tích.
- Kiểm tra hàm lượng PFA trong dung dịch thải theo quy định 537.1 của EPA.
- Kiểm tra hàm lượng sắt trong nước thải rửa bằng kỹ thuật tiêu chuẩn thuận tiện bất kỳ như quang phổ kế hấp phụ nguyên tử.

Quy trình 9: Phá hủy quang xúc tác PFOS và PFOA và các hợp chất PFA liên quan bằng cách sử dụng các hạt nano oxit kim loại được kết hợp

Vật liệu cần:

- 0,1g hạt nano composit $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{TiO}_2$ với kích thước cực đại trung bình gần đúng trong phạm vi từ 20nm đến 60nm
- Buồng phản ứng quang xúc tác kháng axit với tổng dung tích 350ml
- Nguồn sáng UV-C bọc ống thạch anh (6W, 120V)
- 300ml dịch lọc và nước thải rửa từ quy trình 7 và 8
- Bàn lắc quỹ đạo mini

Các bước quá trình:

- Đổ 300ml nước thải rửa vào buồng phản ứng.
- Thêm 0,1g hạt nano khô composit vào buồng.
- Làm kín buồng, đặt trên bàn lắc với tốc độ 200-450 vòng/phút
- Bật đèn UV và để phản ứng tiến hành trong ít nhất 24 giờ.
- Lấy dung dịch ra khỏi buồng phản ứng.
- Để dung dịch lắng xuống, sau đó gạn chất lỏng nhiều đến mức có thể để kiểm tra PFA trong khi không đổ ra bất kỳ hạt nano nào. Nếu muốn, ly tâm dung dịch để giữ lại các hạt nano tối đa.

Quy trình 10: Phá hủy quang xúc tác PFOA và PFOS và các hợp chất PFA liên quan bằng cách sử dụng các hạt nano oxit đơn

Vật liệu được sử dụng:

- 0,1g hạt nano TiO_2 với kích thước tối đa trung bình gần đúng trong phạm vi từ 5nm đến 60nm

- Buồng phản ứng quang xúc tác kháng axit với tổng dung tích 350ml
- Nguồn sáng UV-C bọc ống thạch anh (6W, 120V)
- 300ml dịch lọc và nước thải rửa từ quy trình 7 và 8
- Bàn lắc quỹ đạo mini

Các bước quá trình:

- Đổ 300ml dịch lọc và nước thải đầu ra vào buồng phản ứng.
- Thêm 0,1g hạt nano khô vào buồng.
- Làm kín buồng, đặt trên bàn lắc với tốc độ 200-450 vòng/phút
- Bật đèn UV và để phản ứng tiến hành trong ít nhất 24 giờ.
- Lấy dung dịch ra khỏi buồng phản ứng.
- Gạn chất lỏng nhiều đến mức có thể để kiểm tra PFA trong khi không đổ ra bất kỳ hạt nano nào. Nếu muốn, ly tâm dung dịch để giữ lại các hạt nano tối đa.

Các hạt hấp phụ không nhiễm bẩn hiện nay đã rửa và tách rời thu được từ quy trình 7 và 8 có thể được tái chức năng hoá bằng cách áp dụng quy trình thích hợp hoặc kết hợp các quá trình được mô tả trong các quy trình 1-6.

Ngay khi bất kỳ phương án nào của sáng chế được đưa ra, các phương án có thể được kiểm tra về khả năng hấp phụ bằng cách sử dụng quy trình 11 dưới đây.

Quy trình 11: Kiểm tra vật liệu lọc composit để hấp phụ PFOS và PFOA

Vật liệu cần

- Vài gam vật liệu lọc composit đã chuẩn bị
- Một lượng nước DI đã chuẩn bị có chứa các nồng độ cụ thể của PFOS và PFOA trong phạm vi từ khoảng 1ppb mỗi loại đến khoảng 100ppb mỗi loại

Các bước quá trình:

- Thêm vật liệu lọc composit với lượng từ 1g đến 10g vào mỗi bình Erlenmeyer chứa ít nhất 100ml nước DI bị ô nhiễm đã chuẩn bị.

- Đặt bình trên bàn lắc quỹ đạo trong 24 giờ với tốc độ thích hợp để trộn vật liệu lọc composit và chất gây ô nhiễm.
- Gạn chất lỏng và phân tích theo quy trình kiểm tra đối với PFA theo quy định 537.1 của EPA.

Tất cả các phương án của sáng chế được tạo ra bằng cách sử dụng các quy trình trên hoặc quy trình tương tự đều phù hợp để hấp phụ các phân tử PFA gây ô nhiễm khỏi nước. Sự hấp phụ có thể được hoàn thành 1) bằng cách đặt vật liệu lọc composit vào một lớp lọc tĩnh và cho phép nước bị ô nhiễm chảy qua lớp này; hoặc 2) bằng cách trộn trực tiếp vật liệu lọc composit với nước bị ô nhiễm trong một thời gian đã định trước, sau đó vật liệu lọc composit được tách ra khỏi nước bằng, ví dụ, ly tâm, sàng đơn giản hoặc quy trình thích hợp khác.

Bằng cách minh họa nhưng không giới hạn, kết quả kiểm tra khả năng hấp phụ của ít nhất một mẫu (các) hạt GAC composit được bộc lộ trong sáng chế như sau: khả năng hấp phụ PFOA: 2,99mg/g và hấp phụ PFOS: 2,43mg/g. Cho mục đích so sánh, kết quả thử nghiệm đối với GAC thô từ cùng một lô nguyên liệu sau khi trải qua quy trình 1 như sau: PFOA: 2,86mg/g; PFOS: 2,30mg/g. Kết quả cho thấy rằng các hạt theo sáng chế có hiệu quả như các hạt thô khi hấp phụ PFA. Sự khác biệt đáng kể là các phân tử PFA được hấp phụ bởi các hạt GAC thô chỉ có thể được loại bỏ khi sử dụng các điều kiện khắc nghiệt trong khi sáng chế cho phép sự loại bỏ này bằng các quy trình đơn giản trong điều kiện dễ thực hiện.

Theo một phương án của sáng chế, các phân tử PFA được loại bỏ khỏi các hạt GAC composit bằng cách áp dụng các quá trình được mô tả trong quy trình 7 cho các hạt GAC composit được sử dụng trong thử nghiệm hấp phụ điển hình được mô tả trước đây. Lượng PFOA được hấp phụ từ 50ml nước bị ô nhiễm bởi 0,5g vật phẩm GAC composit sử dụng quy trình 11 được xác định là $14 \pm 1,5$ microgam. Lượng PFOA thu hồi trong 50ml nước sạch ban đầu sử dụng quy trình 7 được xác định theo quy định 537.1 của EPA là $12 \pm 0,8$ microgam, phù hợp với lượng được hấp phụ ban đầu trong sai số thí nghiệm được ghi nhận.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Vật liệu lọc composit để loại bỏ chất gây ô nhiễm khỏi nước, trong đó vật liệu lọc composit này được tạo thành từ vật liệu lọc nền có diện tích bề mặt; và

trong đó vật liệu lọc nền bao gồm một trong số các hạt dạng hạt rắn, hạt dạng hạt xốp, màng xốp, lưới siêu mịn hoặc mạng lưới các sợi rắn hoặc xốp; và

trong đó lớp vật liệu dính kết bao phủ ít nhất một phần diện tích bề mặt của vật liệu lọc nền; và

trong đó lớp kim loại bao phủ ít nhất một phần lớp vật liệu dính kết; và

trong đó lớp kim loại được oxy hóa ít nhất một phần; và

trong đó lớp vật liệu kỵ nước bao phủ ít nhất một phần lớp kim loại được oxy hóa một phần.

2. Vật liệu lọc composit theo điểm 1, trong đó vật liệu lọc nền bao gồm hạt dạng hạt xốp.

3. Vật liệu lọc composit theo điểm 2, trong đó hạt dạng hạt xốp là lỗ xốp nhỏ.

4. Vật liệu lọc composit theo điểm 2, trong đó hạt dạng hạt xốp là lỗ xốp lớn.

5. Vật liệu lọc composit theo điểm 2, trong đó hạt dạng hạt xốp là lỗ xốp trung bình.

6. Vật liệu lọc composit theo điểm 2, trong đó hạt dạng hạt xốp chứa các lượng khác nhau của các lỗ xốp nhỏ, lỗ xốp trung bình và lỗ xốp lớn.

7. Vật liệu lọc composit theo điểm 1, trong đó lớp vật liệu dính kết bao gồm polydopamin (PDA).

8. Vật liệu lọc composit theo điểm 1, trong đó lớp kim loại bao gồm sắt được oxy hóa ít nhất một phần.

9. Vật liệu lọc composit theo điểm 1, trong đó lớp kim loại bao gồm một trong số sắt, kim loại chuyển tiếp, kim loại kiềm, kim loại kiềm thổ, kim loại đất hiếm hoặc kim loại khác thuộc nhóm 13, 14 hoặc 15 của bảng tuần hoàn các nguyên tố; và

trong đó lớp kim loại được oxy hóa ít nhất một phần.

10. Vật liệu lọc composit theo điểm 1, trong đó lớp vật liệu kỵ nước bao gồm octadexylamin (ODA).

11. Phương pháp loại bỏ và thải các chất gây ô nhiễm khỏi nước, các bước của phương pháp này bao gồm:

đặt một lượng vật liệu lọc composit theo điểm 1 vào nước bị ô nhiễm và để vật liệu lọc composit trong hỗn hợp của nước bị ô nhiễm và vật liệu lọc composit trong một khoảng thời gian; và

loại bỏ vật liệu lọc composit khỏi hỗn hợp; và

đặt vật liệu lọc composit vào nước sạch tạo hỗn hợp thứ hai, làm nóng hỗn hợp thứ hai này, và giữ hỗn hợp thứ hai ở nhiệt độ cao trong khoảng một ngày; và

loại bỏ vật liệu lọc composit khỏi hỗn hợp, để lại nước thải; và

đặt và niêm phong nước thải từ hỗn hợp thứ hai trong buồng phản ứng quang xúc tác có nguồn ánh sáng UV và các hạt nano titan đioxit hoặc các hạt nano composit làm từ lõi titan đioxit và vỏ oxit sắt; và

làm cho đèn UV được bật và buồng phản ứng quang xúc tác được lắ ở tốc độ 250 đến 400 vòng/phút (RPM) trong ít nhất 24 giờ; và

đặt vật liệu lọc composit đã thu hồi vào một phương tiện lưu trữ thích hợp để xử lý lại trong tương lai nếu cần.

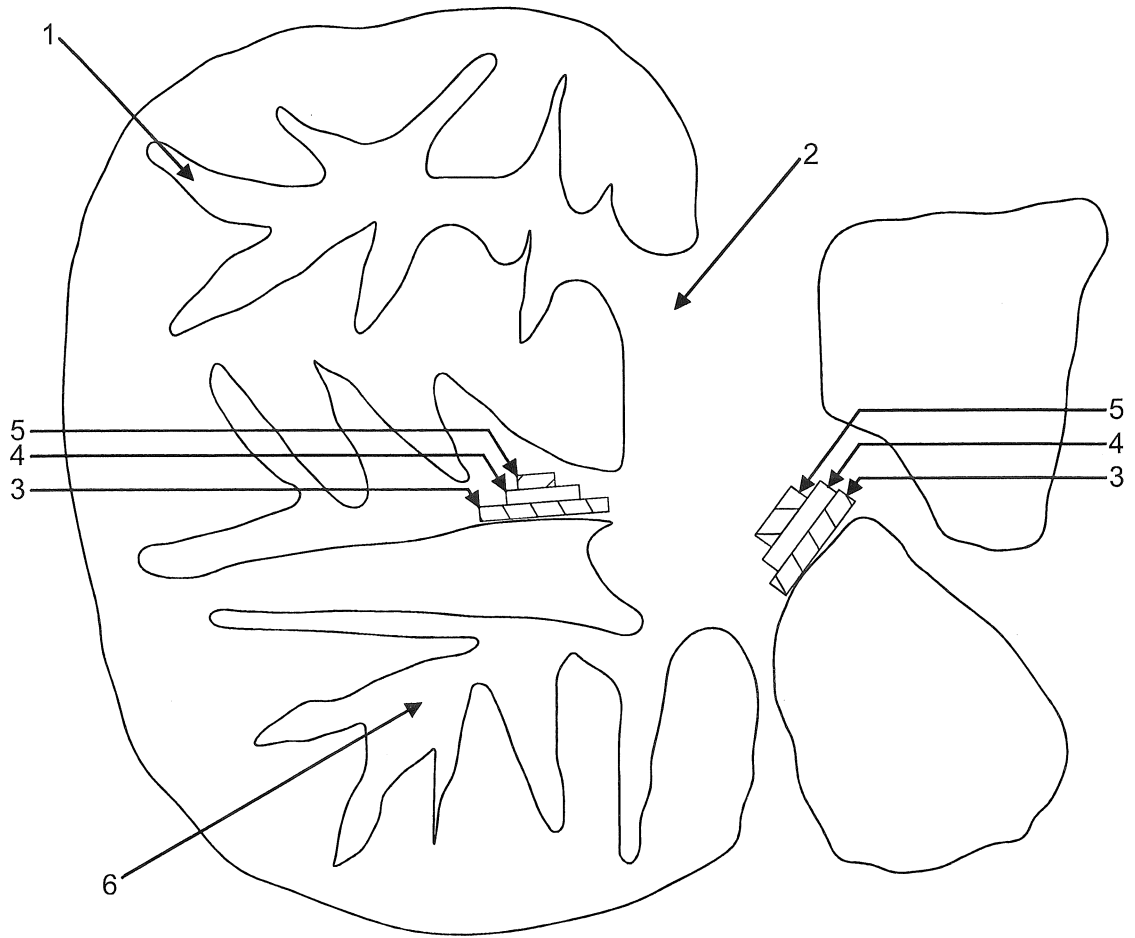


FIG. 1

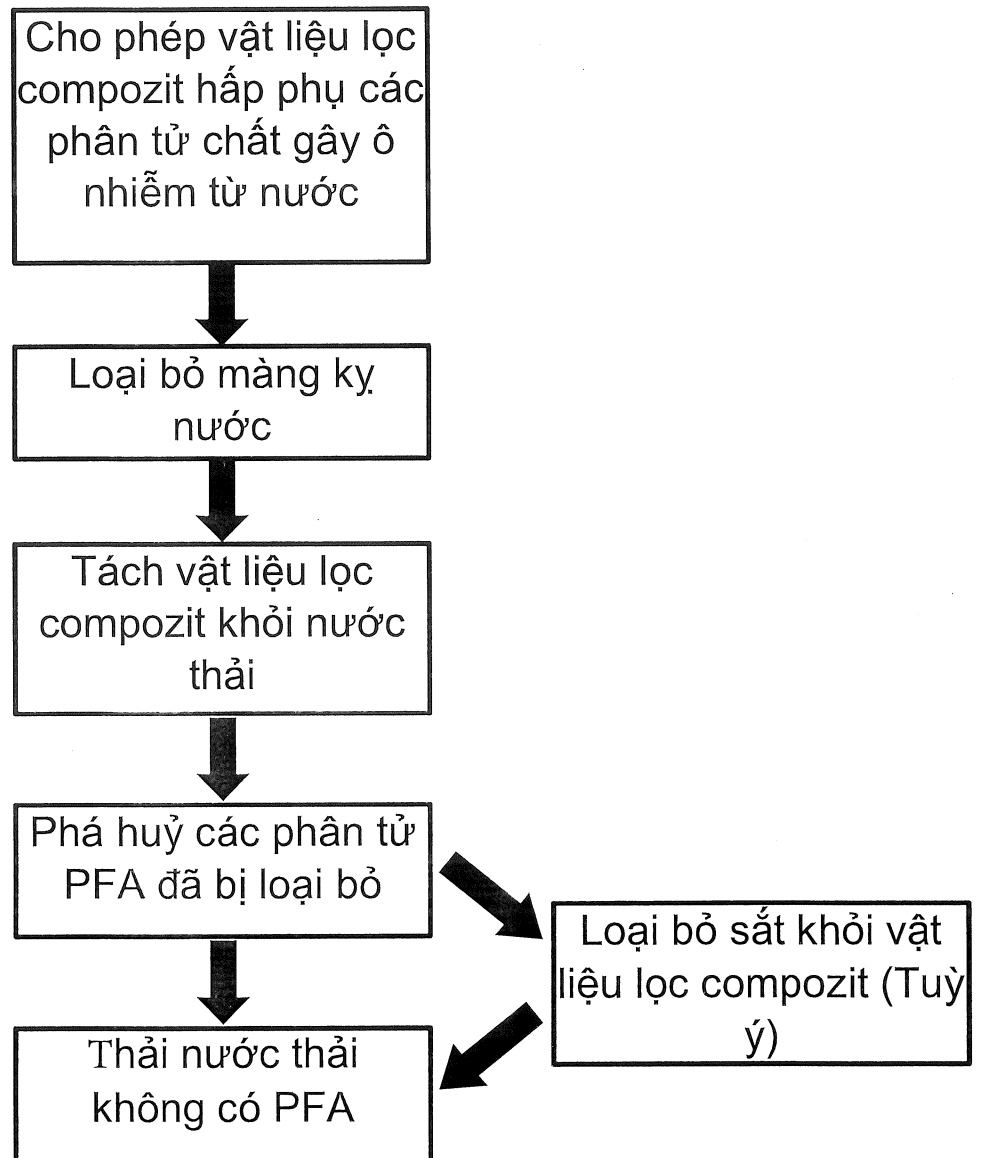


FIG. 2