



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105728711 B

(45)授权公告日 2019.04.19

(21)申请号 201610206513.7

(51)Int.CI.

(22)申请日 2010.08.04

B22F 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C02F 1/58(2006.01)

申请公布号 CN 105728711 A

C02F 1/62(2006.01)

(43)申请公布日 2016.07.06

(56)对比文件

(30)优先权数据

CN 1894029 A, 2007.01.10, 全文.

0950579-3 2009.08.05 SE

CN 101198549 A, 2008.06.11, 全文.

61/231,568 2009.08.05 US

CN 1344814 A, 2002.04.17, 全文.

(62)分案原申请数据

CN 101054226 A, 2007.10.17, 全文.

201080044423.3 2010.08.04

M.Slesar etc. Microstructure formation
and fracture processes in Fe-C systems
sintered in nitrogen.《Powder Metallurgy
Progress》.2002, 第2卷(第4期), 第199页最后1
段-209页第1段.

(73)专利权人 霍加纳斯股份有限公司

审查员 马丽娜

地址 瑞典霍加纳斯

(72)发明人 B·胡

(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所

权利要求书4页 说明书19页 附图6页

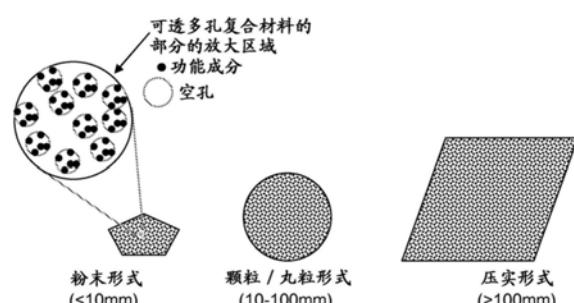
代理人 彭飞 林柏楠

(54)发明名称

可透多孔复合材料

(57)摘要

本发明涉及可透多孔复合材料,更具体地涉及用于处理被污染流体的多孔和可透复合材料,其特征在于所述复合材料包含铁粒子体和0.01-10重量%的分布和锁定在该铁体的孔隙和空穴中的至少一种功能成分。本发明还涉及制造用于水处理的可透多孔复合材料的方法。本发明还涉及根据任何前述权利要求的可透多孔复合材料用于降低流体中的污染物含量的用途,其中使所述流体穿过该可透复合材料。



1. 用于处理被污染流体的多孔和可透复合材料, 其特征在于所述复合材料具有至少11%的孔隙率, 并包含多孔铁粒子的体和0.01-10重量%的至少一种功能成分, 所述多孔铁粒子具有大于90重量%的Fe含量, 并具有10微米至10毫米的粒度范围, 所述至少一种功能成分以游离形式分布和锁定在多孔铁粒子的体的孔隙和空穴中。
2. 根据权利要求1的复合材料, 其中所述至少一种功能成分选自由含碳化合物、含钙化合物、含钠化合物、含铁化合物、含钛化合物和含铝化合物组成的组。
3. 根据权利要求2的复合材料, 其中所述含碳化合物选自石墨、活性炭和焦炭。
4. 根据权利要求2的复合材料, 其中所述含铁化合物选自硫酸铁或硫酸亚铁、铁氧化物和铁氢氧化物。
5. 根据权利要求2的复合材料, 其中所述含钛化合物是二氧化钛。
6. 根据权利要求2的复合材料, 其中所述含钠化合物是苏打。
7. 根据权利要求2的复合材料, 其中所述含钙化合物是石灰。
8. 根据权利要求2的复合材料, 其中所述含铝化合物选自氧化铝和硅酸铝。
9. 根据权利要求1的复合材料, 其中所述功能成分选自石墨、活性炭、焦炭、活性氧化铝和沸石的组。
10. 根据权利要求1的复合材料, 其中所述功能成分选自焦炭、石墨和/或活性炭。
11. 根据权利要求2的复合材料, 所述含铝化合物选自沸石。
12. 根据权利要求1至11任一项的复合材料, 其中所述多孔铁粒子具有20微米至5毫米的粒度范围。
13. 根据权利要求12的复合材料, 其中所述多孔铁粒子具有45微米至2毫米的粒度范围。
14. 根据权利要求1至11任一项的复合材料, 其中所述至少一种功能成分具有低于20微米的粒度。
15. 根据权利要求14的复合材料, 其中所述至少一种功能成分具有0.01-20微米的粒度。
16. 根据权利要求14的复合材料, 其中所述至少一种功能成分具有0.01-10微米的粒度。
17. 根据权利要求14的复合材料, 其中所述至少一种功能成分具有0.02-10微米的粒度。
18. 根据权利要求14的复合材料, 其中所述至少一种功能成分具有0.02-5微米的粒度。
19. 根据权利要求1至11任一项的复合材料, 其中所述多孔铁粒子具有大于95%的Fe含量和/或所述多孔铁粒子由铁氧化物的化学还原或熔融铁的雾化制造。
20. 根据权利要求1至11任一项的复合材料, 其中所述复合材料具有高于0.2平方米/克的通过BET测得的比表面积。
21. 根据权利要求20的复合材料, 其中所述复合材料具有高于0.5平方米/克的通过BET测得的比表面积。
22. 根据权利要求20的复合材料, 其中所述复合材料具有高于1平方米/克的通过BET测得的比表面积。
23. 根据权利要求1至11任一项的复合材料, 其中所述至少一种功能成分的总量为

0.05-8重量%。

24. 根据权利要求23的复合材料,其中所述至少一种功能成分的总量为0.1-5重量%。

25. 根据权利要求1至11任一项的复合材料,其中所述复合材料包含H₂-还原的多孔铁粒子的体,所述H₂-还原的多孔铁粒子具有45微米至850微米尺寸的粒度范围和具有多孔铁粒子的至少90重量%的Fe含量,且所述功能成分选自石墨和/或活性炭。

26. 根据权利要求1至11任一项的复合材料,其中少于20重量%的所述复合材料的粒度低于75微米。

27. 用于处理被污染流体的多孔和可透复合材料,其特征在于所述复合材料具有至少11%的孔隙率,并包含多孔铁粒子的体和0.01-10重量%的至少一种功能成分,所述多孔铁粒子具有大于90重量%的Fe含量,并具有1微米至2毫米的粒度范围,所述至少一种功能成分以游离形式分布和锁定在多孔铁粒子的体的孔隙和空穴中。

28. 根据权利要求27的复合材料,其中所述多孔铁粒子具有1微米至1毫米的粒度范围。

29. 根据权利要求27的复合材料,其中所述多孔铁粒子具有1微米至0.5毫米的粒度范围。

30. 根据权利要求27至29任一项的复合材料,其中所述至少一种功能成分选自由含碳化合物、含钙化合物、含钠化合物、含铁化合物、含钛化合物和含铝化合物组成的组。

31. 根据权利要求30的复合材料,其中所述含碳化合物选自石墨、活性炭和焦炭。

32. 根据权利要求30的复合材料,其中所述含铁化合物选自硫酸铁或硫酸亚铁、铁氧化物和铁氢氧化物。

33. 根据权利要求30的复合材料,其中所述含钛化合物是二氧化钛。

34. 根据权利要求30的复合材料,其中所述含钠化合物是苏打。

35. 根据权利要求30的复合材料,其中所述含钙化合物是石灰。

36. 根据权利要求30的复合材料,其中所述含铝化合物选自氧化铝和硅酸铝。

37. 根据权利要求27至29任一项的复合材料,其中所述功能成分选自石墨、活性炭、焦炭、活性氧化铝和沸石的组。

38. 根据权利要求27至29任一项的复合材料,其中所述功能成分选自焦炭、石墨和/或活性炭。

39. 根据权利要求30的复合材料,所述含铝化合物选自沸石。

40. 根据权利要求27至29任一项的复合材料,其中少于20重量%的所述复合材料的粒度低于75微米。

41. 制造用于处理被污染流体的多孔和可透复合材料的方法,该复合材料具有至少11%的孔隙率,所述方法包括下述步骤:

将代表铁体的具有10微米至10毫米的粒度范围的多孔铁粒子与以0.01-10重量%的量存在的至少一种功能成分机械混合,直至功能成分通过机械力分布到铁体中并被锁定,所述多孔铁粒子具有大于90重量%的Fe含量,所述至少一种功能成分为游离形式;

任选地,在惰性或还原气氛中在300至1200℃的温度热处理含或不含所述至少一种功能成分的铁体;

任选地,将含或不含所述至少一种功能成分的铁体压制成具有等于或低于7.0克/立方厘米的生坯密度的压实体;和/或

任选地,筛分含或不含所述至少一种功能成分的所述铁体,其中所述步骤可以以任选次序进行。

42.根据权利要求41的方法,其中所述至少一种功能成分选自由含碳化合物、含钙化合物、含钠化合物、含铁化合物、含钛化合物和含铝化合物组成的组。

43.根据权利要求42的方法,其中所述含碳化合物选自石墨、活性炭和焦炭。

44.根据权利要求42的方法,其中所述含铁化合物选自硫酸铁或硫酸亚铁、铁氧化物和铁氢氧化物。

45.根据权利要求42的方法,其中所述含钛化合物是二氧化钛。

46.根据权利要求42的方法,其中所述含钠化合物是苏打。

47.根据权利要求42的方法,其中所述含钙化合物是石灰。

48.根据权利要求42的方法,其中所述含铝化合物选自氧化铝和硅酸铝。

49.根据权利要求41的方法,其中所述功能成分选自石墨、活性炭、焦炭、活性氧化铝和沸石的组。

50.根据权利要求42的方法,所述含铝化合物选自沸石。

51.根据权利要求41至50任一项的方法,其中所述任选的压制在低于1000MPa的压力进行。

52.根据权利要求51的方法,其中所述任选的压制在低于600MPa的压力进行。

53.根据权利要求51的方法,其中所述任选的压制在10至低于1000MPa的压力进行。

54.根据权利要求51的方法,其中所述任选的压制在20-600MPa的压力进行。

55.根据权利要求41至50任一项的方法,其中所述任选的热处理在300-1200℃进行。

56.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在400-1200℃进行。

57.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在300-1000℃进行。

58.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在400-1000℃进行。

59.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在300-800℃进行。

60.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在400-800℃进行。

61.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在300-700℃进行。

62.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在400-700℃进行。

63.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在300-600℃进行。

64.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在400-600℃进行。

65.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在300-500℃进行。

66.根据权利要求55的方法,其中所述任选的热处理在400-500℃进行。

67.根据权利要求41至50任一项的方法,其中所述多孔铁粒子是H₂-还原的多孔铁粒子,其具有45微米至850微米尺寸的粒度范围和具有多孔铁粒子的至少90重量%的Fe含量,与选自石墨和/或活性炭的功能成分机械混合,其中所述功能成分被锁定在多孔铁粒子的孔隙中。

68.根据权利要求41至50任一项的方法,其中少于20重量%的所述复合材料的粒度低于75微米。

69.根据权利要求1至40任一项的复合材料用于降低流体中的污染物含量的用途,其中使所述流体穿过该可透复合材料。

70. 根据权利要求1至40任一项的复合材料用于降低流体中的污染物含量的用途,其中所述流体是含水流体。

71. 根据权利要求70的用途,其中所述流体是地下水、河水、工业废水、市政废水和/或地表水。

72. 根据权利要求1至40任一项的复合材料用于降低污染物的含量的用途,所述污染物选自由硝酸盐、亚硝酸盐、重金属、其它有毒无机物质和有毒有机化合物组成的组。

73. 根据权利要求72的用途,其中所述重金属选自由Pb、Hg、Cd、Cr、As和Se组成的组。

74. 根据权利要求73的用途,其中所述Cr是六价Cr。

75. 根据权利要求72的用途,其中所述污染物选自硝酸盐和/或亚硝酸盐。

76. 根据权利要求1至40任一项的复合材料的用途,其中所述流体要被用作饮用水。

可透多孔复合材料

[0001] 本申请是申请号为201080044423.3、申请日为2010年8月4日、发明名称为“可透多孔复合材料”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及含有铁粒子和至少一种功能成分的复合材料。所述功能成分的粒子良好地分布在可透多孔铁体中。本发明还涉及制造该复合材料的方法和该复合材料用于净化流体的用途。可以使用粉末冶金法将该复合材料制成粉末形式、丸粒形式和各种其它形式。

背景技术

[0003] 在水进入饮用水系统或释放到容器中之前,必须将各种水源中的有毒无机/有机物质减少至管制水平以下。

[0004] 硝酸根 (NO_3^-) 是在大量进行农业活动的地区的地下水发现的最常见的无机污染物。硝酸根通常来自农业和园艺中用于为植物和灌木提供营养素的肥料。

[0005] 可由这些活动生成的其它污染物是磷酸根 (PO_4^{3-}) 和痕量农药,例如莠去津。肥料的积聚是一个问题,因为它们可穿过土壤并污染地下水系统。浅水井和深水井都会被影响。

[0006] 由天然来源或由工业或农业活动生成有毒金属,例如砷 (As)、铬 (Cr) (其氧化态+6 (Cr^{VI}) 被认为最有害)、铅 (Pb)、汞 (Hg)、镉 (Cd)、硒 (Se) 等、其它物质 (例如氯化烃) 和有时作为总有机碳 (TOC) 测量的其它有机物质。

[0007] 为了达到饮用水中可接受的污染物水平,目前使用几种方法。

[0008] 反渗透基于渗透工艺。这涉及水从膜一侧选择性地移向另一侧。反渗透的主要缺点是生成的大量污染废水,其可高达引入水的50至90%。随时间经过,由于铁、盐和细菌积聚在膜表面上,发生膜孔隙的堵塞。这不仅影响反渗透系统的性能,还会造成水的细菌污染。这种技术也非常耗能。

[0009] 也使用蒸馏法。硝酸盐和其它矿物质富集在煮沸锅中。这种方法的缺点包括消耗的能量 (为使水沸腾)、有限能力和经常维护。

[0010] 离子交换法经由珠状球形树脂材料 (离子交换树脂) 过滤水。水中的离子与固定在珠上的其它离子交换。两种最常见的离子交换法是软化和去离子。离子交换技术还生成有害的含盐废水,其需要沉积。去离子 (DI) 系统有效除去离子,但它们不有效除去大多数有机物或微生物。微生物可附着到树脂上,为快速细菌生长和然后的热原生成提供培养基。这种技术具有低初始投资但高的长期运行成本。

[0011] 美国专利公开No. 2007/0241063A1描述了用含有铁、碳和氧的铁粉颗粒处理被挥发性有机化合物污染的水的方法。在US2007/0241063A1中在雾化过程中将碳添加到铁粉颗粒上,并且不施以任何混合工艺。这在粉末冶金领域中常被称作“预合金”法。

[0012] 美国专利No. 5534154描述了处理污染水的程序,其中使含有溶解的污染物的水经过包含与金属粒子物理混合的吸附材料粒子的可透处理材料体。该专利中提到的铁金属粒子是通常为固体颗粒形式的铁填充料。该程序要求负Eh电压,这又要求除氧。

[0013] US6827757描述了具有0.05-10微米的极小平均粒度的磁铁矿-铁基复合材料。

[0014] EP1273371A2描述了一种铁粉,其适合通过在包含铁粉粒子和无机化合物的介质中将卤代烃脱卤来修复所选介质。所述无机化合物应具有非常低的电阻率,优选选自Ca、Ti、V和Cr。所述无机化合物应存在于各粒子的至少一部分表面上。

[0015] 发明概述

[0016] 本发明的一个目的是提供包含铁体的可透多孔复合材料,其适合流体、尤其是液体(例如水)的污染物净化。该复合材料可用于流体处理,例如饮用水处理,废水处理,例如城市和工业废水处理,以及用于土壤修复。该可透多孔复合材料还具有良好地分布和锁定在铁体孔隙中的游离形式的功能成分。术语“锁定”是指使功能成分粒子附着到铁体上以致它们在净化过程中不会被流体从该铁体上除去的效果。本发明的另一目的是提供制造铁基复合材料的方法。

[0017] 本发明的另一目的是提供净化液体(例如水)中的污染物而不生成有害废品的方法。

[0018] 本发明的另一优选目的是提供用于减少水中、尤其是要用作饮用水的水中的硝酸盐的产品和方法。

[0019] 本发明涉及用于处理被污染流体的多孔和可透复合材料,其特征在于所述复合材料包含铁粒子体和0.01-10重量%的分布和锁定在铁体的孔隙和空穴中的至少一种功能成分。当处在原始状态或者铁粒子已被形成为不同形状(铁体)时,铁粒子体应被解释为粒子体。

[0020] 可透多孔复合材料包含0.01重量%-10重量%的至少一种功能成分,该功能成分优选选自由含碳化合物、含钙化合物、含钠化合物、含铁化合物、含钛化合物和含铝化合物组成的组;优选地,所述含碳化合物选自石墨、活性炭(AC)和焦炭;所述含铁化合物选自硫酸铁或硫酸亚铁、铁氧化物和铁氢氧化物;所述含钛化合物是二氧化钛;且所述含铝化合物选自氧化铝、活性氧化铝和硅酸铝,例如沸石;所述含钠化合物是苏打;所述含钙化合物是石灰;优选地,所述功能成分选自石墨、活性炭、焦炭、活性氧化铝和沸石的组,最优选选自石墨、活性炭、焦炭的组。任选地,可根据要处理的污染物选择在提到的类别外的其它功能成分。所有功能成分应锁定和良好地分布在可透多孔铁体中。

[0021] 本发明还涉及制造例如用于水处理的可透多孔复合材料的方法。可以使用普通粉末冶金技术将所述复合材料制成各种形状,例如粉末、碎屑、薄片、块或丸粒。

[0022] 制造用于处理被污染流体的多孔和可透复合材料的方法,包括下述步骤:将代表铁体的铁粒子与以0.01-10重量%的量存在的至少一种功能成分机械混合,直至该功能成分通过机械力分布到铁体中并被锁定;任选地,在惰性或还原气氛中在300至1200°C的温度热处理含或不含所述至少一种功能成分的铁体;任选地,将含或不含所述至少一种功能成分的铁体压制具有等于或低于7.0克/立方厘米的生坯密度的压实体;和/或任选地,筛分含或不含所述至少一种功能成分的所述铁体,其中所述步骤可以以任选次序进行。

[0023] 本发明还涉及根据任何前述权利要求的可透多孔复合材料用于降低流体中的污染物含量的用途,其中使所述流体穿过该可透复合材料。所述流体可以是含水流体,优选地下水、河水、工业废水、市政废水和/或地表水。所述流体可以在根据本发明的净化处理后用作饮用水。所述污染物可选自由硝酸盐、亚硝酸盐、重金属、例如As、Pb、Hg、Cd、Se、Cr和六价

Cr、其它有毒无机物质和有毒有机化合物组成的组；或其组合；优选硝酸盐和/或亚硝酸盐。

[0024] 发明详述

[0025] 本发明的可透和多孔复合材料包含多孔铁和按重量计0.01-10%、优选0.05-8%、优选0.1-5%的至少一种功能成分的混合物，所述功能成分可选自焦炭、石墨、活性炭、铁氧化物、铁氢氧化物、二氧化钛、氧化铝、活性氧化铝、沸石、石灰、苏打、硫酸铁或硫酸亚铁，优选选自焦炭、石墨、活性炭、活性氧化铝和沸石的组。根据该可透多孔铁的孔隙和空穴尺寸，所述功能成分在本发明的一些实施方案中可具有小于20微米、优选小于10微米的粒度，在另一些实施方案中该功能成分的粒度可以小于10微米，优选小于5微米。其粒度高于大约0.02微米。

[0026] 本文中公开的词语“可透”的使用应被解释为复合材料或铁粉或体被构造成其被渗透或穿透，尤其被液体或气体渗透或穿透。本文中公开的词语“多孔”的使用应被解释为复合材料或铁粉或体被构造为其允许气体或液体通过孔隙或间隙。因此，本发明的可透和多孔复合材料包含位于该复合材料的孔隙和空穴内的所述至少一种功能成分。该复合材料的铁部分，铁体，可以由本身多孔的铁粉或铁粒子制成。或者，使用铁粉或粒子的压实和/或热和任选筛分的制备铁体，多孔和可透铁结构。

[0027] 将该铁粒子或粉末与功能成分混合，产生本发明的复合材料。也可以先将铁粉与功能成分混合，然后压实和/或热处理，任选地之后筛分至所需尺寸。或者，可以在将铁粉与功能成分混合之前将铁粉压实和/或热处理，任选地之后筛分至所需尺寸。

[0028] 所有功能成分应锁定和良好地分布在可透多孔铁体或铁结构中。该功能成分为游离形式，即仍为它们的原始态，因此不像合金化或涂布到铁体上那样以任何方式改变。除由功能成分的吸附能力和多孔铁的氧化还原能力获得联合技术作用外，在合并多孔铁与锁定到铁孔隙中的功能成分时获得了协同作用。术语“功能成分”应被解释为添加剂，其主要功能是通过提供与铁粒子的协同作用来增强流体净化。这种协同作用通过该新型可透多孔复合材料同时除去水中的多种污染物（例如硝酸根和砷）的显著高效率得到体现。本发明的减少流体中污染物的方法的另一优点是，与传统离子交换之类的方法相比，该方法不生成有害废物。

[0029] 在一个实施方案中，优选使用具有10毫米至10微米、优选5毫米至20微米、最优选2毫米至45微米的粒度范围的多孔铁粉粒子。也可以使用较细的铁粉，并在这些情况下通过已知方法，例如压实和筛分；热处理和筛分；或压实、热处理和筛分转化成较粗的多孔粒子。在这些情况中使用的铁粉可具有2毫米至1微米、优选1毫米至1微米、优选0.5毫米至1微米的粒度范围。具有太小平均粒度会使铁粒子氧化速率提高至太高水平，意味着工艺效率损失。根据用途，即要处理的流体的类型和污染物类型，可以选择不同铁粉和不同功能成分以获得最佳效率。为了降低饮用水中的硝酸根含量，被化学还原的铁粉已表明是本发明的一个优选实施方案。

[0030] 优选地，铁粉具有大于90%铁的、优选大于95%的Fe含量。所用铁粉粒子可直接源自熔融铁的雾化，即熔融铁的气体雾化和水雾化，铁氧化物的化学还原，例如铁氧化物的CO-还原或H₂-还原，此后与功能成分混合，任选地之后进行其它工艺步骤，例如压实、热处理、筛分或其组合。

[0031] 所用铁粒子或铁粉可以是具有10毫米至10微米、优选5毫米至20微米、最优选2毫

米至45微米的粒度范围的铁粒子,但不应被解释为限于这些粒度。如果铁粒子将要经过压实和/或加热,可以使用较小的粒度,例如2毫米至1微米,优选1毫米至1微米,优选0.5毫米至1微米。此外,在另一实施方案中,铁粒子优选是多孔铁粒子,即粒子本身是多孔的。

[0032] 功能成分按重量计以0.01%-10%、优选0.05-8%、优选0.1-5%的至少一种功能成分的量添加到铁体(即铁粒子或铁粒子结构)中。功能成分的粒度可以小于20微米,优选小于10微米,在一些情况中还优选小于5微米,例如优选0.01-20微米,优选0.01-10微米,优选0.02-10微米,优选0.02-5微米。

[0033] 铁粉或粒子与所述至少一种功能成分的混合通过机械混合以下述方式进行:迫使小的功能粒子进入可透铁粒子结构的内孔隙并锁定在该结构中。

[0034] 所述材料的压实在低于1000MPa、优选低于600MPa、例如10-1000MPa或20-600MPa的压力进行,以实现大约为或小于7.0克/立方厘米的压实密度,以形成所需形状,例如块、颗粒或丸粒。根据所用铁粉的类型,压实密度优选为2.5-7.0克/立方厘米,优选4-6克/立方厘米。如果存在功能成分,压实过程迫使游离的较小功能成分粒子锁定在铁体内。具有不规则形状和多孔结构的铁粉可以为可透多孔复合材料提供高的生坯强度,因而较低的密度也是可行的,从而促进更高渗透率。

[0035] 根据在还原或惰性气氛中使用的铁粉和功能成分的类型,需要热处理以获得本发明的多孔和可透复合材料的实施方案涉及低于1200°C、低于1000°C或低于800°C的温度。热处理温度高于300°C,优选高于400°C。可用的温度区间尤其为300-1200°C、400-1200°C、300-1000°C、400-1000°C、300-800°C、400-800°C、300-700°C、400-700°C、300-600°C、400-600°C、300-500°C和400-500°C。本发明的热处理诱发铁粒子之间的结合,所谓的热结合。如果存在功能成分,还应选择热处理温度,以使功能成分保持在其原始态,例如不扩散到铁结构中。该热处理法还迫使游离的较小功能成分粒子锁定在可透多孔铁体内。

[0036] 在添加所述至少一种功能成分之前所述铁材料被筛分成粒子优选产生10毫米至10微米、优选5毫米至20微米、最优选2毫米至45微米的粒度范围。

[0037] 混合步骤可以在普通混合机中,例如在曲拐式混合机、锥形混合机、螺带混合机或高速混合机中,进行0.5分钟至8小时,优选1分钟至5小时,或30分钟至3小时。压制可以在任何合适的压制设备中进行,例如在压力低于1000MPa的普通单轴压机中或在高速压实体机中进行。热处理可以在分批炉或连续网袋式炉中在300-1200°C的温度进行5分钟至24小时,例如30分钟至18小时,1-12小时,2-8小时。筛分或温和研磨可以在任何合适设备中进行,产生10毫米至10微米、优选5毫米至20微米、最优选2毫米至45微米的粒度。

[0038] (1) 在本发明的一个实施方案中,将具有10毫米至10微米的粒度范围的化学还原的多孔铁粒子与至少一种功能成分机械混合。该功能成分的粒度可以小于10微米,优选小于5微米。机械混合以下述方式进行:迫使小粒子进入多孔铁粒子(例如海绵状还原铁粉的内孔隙)并锁定在该结构中。

[0039] (2) 在本发明的另一实施方案中,根据铁粉和功能成分的粒度、类型,在还原或惰性气氛中对具有2毫米至1微米、优选1毫米至1微米、优选0.5毫米至1微米的粒度范围的铁粉粒子施以300-1200°C的热处理。在热处理后,将所得粉饼筛分成具有所需尺寸的多孔铁粉。然后将经过热处理和筛分的粉末与0.01-10重量%的至少一种功能成分机械混合。功能成分的粒度可以小于10微米,优选小于5微米。机械混合以下述方式进行:迫使小功能粒子

进入铁粒子的内孔隙并锁定在该结构中。

[0040] (3) 在又一实施方案中,将具有10微米至10毫米的粒度范围的铁粒子与0.01-10重量%的至少一种功能成分混合。功能成分的粒度小于20微米,优选小于10微米。根据所用铁粉的类型对所述混合物施以在低于1000MPa、优选低于600MPa的压力的压制,以实现2.5-7.0克/立方厘米、优选4-6克/立方厘米的压实密度,压制成所需形状,例如块、颗粒或丸粒。或者可将压实的复合材料筛分成所需尺寸。压制过程迫使游离的较小功能粒子锁定在多孔铁体内。具有不规则形状和多孔结构的铁粉可以为该可透多孔复合材料提供高的生坯强度,由此较低密度是可行的,从而促进更高渗透率。

[0041] (4) 在又一实施方案中,将具有上述10毫米至10微米、优选5毫米至20微米、最优选2毫米至45微米的粒度范围内的铁粒子与按重量计的0.01%-10%、优选0.1-5%的至少一种功能成分混合。功能成分的粒度小于20微米,优选小于10微米。在还原或惰性气氛中对所述混合物施以在300-1200℃的热处理。在热处理后,将所得粉饼筛分成所需尺寸。热处理过程迫使游离的较小粒子锁定在多孔铁粉内。

[0042] (5) 在又一实施方案中,将具有上述10毫米至10微米的粒度范围的铁粒子与0.01重量%-10重量%的至少一种功能成分混合。功能成分的粒度小于20微米,优选小于10微米。对所述混合物施以在低于1000MPa的压力的粉末压制,以实现小于7.0克/立方厘米的压实密度,以形成所需形状,例如块、颗粒或丸粒。压实过程迫使游离的较小粒子锁定在铁体内。然后根据所用铁粉和功能成分的粒度、类型,在还原或惰性气氛中对所述压实体施以在300-1200℃的热处理。还应选择热处理温度,以使功能成分保持其原始态,例如不扩散到铁结构中。或者可以将经过压实和热处理的复合材料筛分成所需尺寸。

[0043] (6) 在另一实施方案中,对具有2毫米至1微米、优选1毫米至1微米、优选0.5毫米至1微米的粒度范围的铁粒子施以在低于1000MPa的压力的压制,以根据所用铁粉的类型实现2.5-7.0克/立方厘米、或者4-6克/立方厘米的压实密度,以形成所需形状,例如块、颗粒或丸粒。然后将该压实体筛分成具有10毫米至10微米的粒度范围的粒子。将筛分的材料与0.01重量%-10重量%的至少一种功能成分机械混合。功能成分的粒度可以小于10微米,优选小于5微米。机械混合以下述方式进行:迫使小功能粒子进入多孔铁粒子的内孔隙并锁定在该结构中。

[0044] (7) 在另一实施方案中,对具有2毫米至1微米、优选1毫米至1微米、优选0.5毫米至1微米的粒度范围的铁粒子施以在低于1000MPa的压力的压制,以根据所用铁粉的类型实现2.5-7.0克/立方厘米、或者4-6克/立方厘米的压实密度,以形成所需形状,例如块、颗粒或丸粒。在还原或惰性气氛中根据所用铁粉和功能成分的粒度、类型对该压实体施以在300-1200℃的热处理。然后将该热处理材料筛分成具有10毫米至10微米、优选5毫米至20微米、最优选2毫米至45微米的粒度范围的粒子。将筛分的材料与0.01重量%-10重量%的至少一种功能成分机械混合。功能成分的粒度可以小于10微米,优选小于5微米。机械混合以下述方式进行:迫使小功能粒子进入多孔铁粒子的内孔隙并锁定在该结构中。

[0045] 在又一实施方案中,制造多孔和可透复合材料的方法涉及H₂-还原铁粉(多孔粒子),其具有45微米至850微米尺寸的粒度范围和具有铁粉的至少90重量%的Fe含量,将其与选自石墨和/或活性炭的功能成分机械混合,其中使所述功能成分锁定到多孔铁粒子的孔隙中。该复合材料包含具有45微米至850微米尺寸的粒度范围和具有铁粉的至少90重

量%的Fe含量的多孔粒子的H₂-还原铁粉体,且功能成分选自石墨和/或活性炭。

[0046] 在本发明的另一实施方案中,公开了降低流体中的污染物含量的方法,包括下述步骤:获得如上所述的可透多孔复合材料,和使被污染流体穿过该可透复合材料,由此降低污染物含量。

[0047] 可以将可透多孔复合材料置于容器内,该容器与要处理的流体的供应系统连接。这些容器可串联或并联,并与含有用于降低流体中有害物质含量的其它已知物质的附加容器连接。本发明的复合材料优选具有通过BET (Brunauer, Emmett和Teller, 1938) 测得的高于0.2、优选高于0.5、最优选高于1平方米/克的比表面积。

[0048] 无论是何种实施方案,本发明的可透多孔复合材料都应具有以11至68%、优选23至50%的孔隙率表示的渗透率。

[0049] 在本发明的一个实施方案中,可透多孔复合材料由多孔铁和按重量计0.01%-10%、优选0.1-5%的至少一种功能成分的混合物构成。

[0050] 本发明的一个实施方案是将该复合材料用于饮用水处理、废水(城市和工业)处理和土壤修复。本发明的可透多孔复合材料被设计用于硝酸盐和亚硝酸盐和有毒无机和有机污染物的最佳处理。

[0051] 在本发明的可透多孔复合材料用于水处理时不生成直接有害废物。

[0052] 生成的副产物,即用过的多孔复合材料,可用于其它工业,例如作为钢工业的原材料。本发明的复合材料在水处理过程中除去硝酸盐和其它污染物方面表现出更高更一致的性能,并且不产生直接有害废物。

附图说明

[0053] 图1显示本发明的可透多孔复合材料和该复合材料可制成的不同形状的示意图。

[0054] 图2显示用于评测本发明的可透多孔复合材料的性能的柱的示意图。

[0055] 图3显示用于评测本发明的可透多孔复合材料的渗透率的装置的示意图。使用最低气压以有助于水克服复合材料上的水表面张力,以测定最大(最小)可透密度(孔隙率)。复合材料被压制为不同密度(孔隙率)。在压力或无压力下随时间测量通过该复合材料的水量。

[0056] 图4:本发明的制造方法的实例

[0057] 图5:多孔铁粒子的照片

[0058] 图6:实心铁粒子的照片

[0059] 图7:显示通过机械混合法以游离的形式锁定到多孔铁粒子的孔隙中的功能成分(在这里是活性炭(AC)粒子)的照片。多孔铁粒子结构的颜色比包埋的AC粒子浅。

实施例

[0060] 使用下述材料作为功能材料;

[0061] 表1

[0062]

名称	主成分 重量 %	平均粒度 D50, 微米	比表面积 (BET) 平方米/克
活性炭, AC	95.4 % C	3.8	680

[0063]

石墨 A	99.4 % C	2.71	250
石墨 B	99.0 % C	5.5	10
氧化铁	99.1 % Fe ₂ O ₃	0.75	5

[0064] 所用功能成分

[0065] 实施例1

[0066] 使用天然存在的水样品,来自Martinsberg, PA, USA的地下水。化学分析显示在表2中。通过将水泵入如图3中所示的具有受试材料的柱中,进行该试验。空床接触时间EBCT为25分钟。在一定时间间隔后就污染物方面分析流出水。0小时的污染物含量等于未处理水(流入液)中的含量。

[0067] 表2

[0068]

硝酸根 (以N表示) [mg/1]	22.7
pH	7.33
碱度 [mg/1]	220
酸度 [mg/1]	<1.0
总硬度 [mg/1]	531
电导率 [mS/cm]	2680

[0069] 就它们的降低溶液中的硝酸根浓度的能力,测试作为可透材料的不同材料。测试了下述材料:

[0070] 材料1:市售活性炭颗粒,AC, 0.6×2.4毫米尺寸,具有通过BET法测得的600平方米/克的比表面积。

[0071] 材料2:市售实心非多孔雾化铁粉,具有小于200微米的粒度,具有溶解在铁基质中的小于0.1重量%的碳含量,和根据BET测得的小于0.1平方米/克的比表面积。

[0072] 材料3:市售实心非多孔铁聚集体,具有溶解在铁基质中的3重量%的碳含量,根据BET测得的小于1.2平方米/克的比表面积和0.3×5毫米的尺寸。

[0073] 材料4:具有根据BET测得的2.7平方米/克的比表面积的本发明的可透多孔复合材料。该复合材料如下制造:将石墨A与具有10-850微米的粒度、大约250微米的平均粒度的多孔氢还原铁粉混合30分钟,直至使石墨进入铁粉孔隙中。所述复合材料中石墨A的量为该复合材料的1重量%。

[0074] 材料5:具有根据BET测得的6.7平方米/克的比表面积的本发明的可透多孔复合材料。该复合材料如下制造:将活性氧化铝与具有10-850微米的粒度、大约250微米的平均粒

度的多孔氢还原铁粉混合30分钟,直至使氧化铝进入铁粉孔隙中。所述复合材料中活性氧化铝的量为该复合材料的4重量%。

[0075] 材料6:具有根据BET测得的2.0平方米/克的比表面积的本发明的可透多孔复合材料。该复合材料如下制造:将沸石与具有10-850微米的粒度、大约250微米的平均粒度的多孔氢还原铁粉混合30分钟,直至使沸石进入铁粉孔隙中。所述复合材料中沸石的量为该复合材料的4重量%。

[0076] 对各材料连续进行试验72小时。下表显示对各材料而言流出物中的硝酸根离子浓度。通过离子选择电极测量硝酸根浓度,以氮含量表示,单位是毫克/升。

[0077] 表3

[0078]

小时	材料 1-对比 例		材料 2-对比 例		材料 3-对比 例		材料 4-可透 多孔复合材 料-根据本发 明(石墨A)		材料 5-可透多 孔复合材料-根 据本发明(活性 氧化铝)		材料 6-可透 多孔复合材 料-根据本发 明(沸石)	
	mg/l	% 降 低	mg/l	% 降 低	mg/l	% 降 低	mg/l	% 降 低	mg/l	% 降 低	mg/l	% 降 低
0	22.4	0	22.4	0	22.4	0	22.4	0	22.6	0	22.6	0

[0079]

3	12.3	45.1	21.0	6.3	22.8	0	3.6	83.9	16.8	25.7	21.3	5.8
6	15.6	30.4	22.5	0	22.4	0	1.9	91.5	13.1	42.0	19.7	12.8
9	18.4	17.9	22.9	0	22.0	1.8	1.2	94.6	12.4	45.1	12.3	45.6
12	20.2	4.6	22.6	0	22.1	1.3	0.9	96.0	3.6	84.1	7.6	66.5
24	21.3	4.9	21.7	3.1	21.8	2.7	1.2	94.6	2.6	88.3	6.5	71.3
28	22.1	1.3	22.4	0	20.4	8.9	0.9	96.0	2.2	90.1	5.0	77.8
32	21.5	4.1	21.4	4.5	20.0	10.7	0.7	96.9	1.8	91.9	2.9	87.2
48	22.4	0	22.3	0.4	19.2	14.3	0.9	96.0	2.0	91.3	2.2	90.1
52	22.4	0	21.6	3.6	16.7	25.4	1.1	95.1	1.7	92.5	2.0	91.3
56	22.4	0	21.9	2.2	16.3	27.2	1.9	91.5	1.7	92.5	1.9	91.8
72	22.4	0	22.0	1.8	13.0	41.9	1.8	92.0	1.8	91.9	1.8	91.9

[0080] 从上表3中可以看出,本发明的可透多孔复合材料能够根据所用功能成分在整个试验期间降低硝酸根浓度,并在运行的3至48小时之间降低90%以上。材料1以大约18-45%降低硝酸根浓度直至9小时。材料2几乎没有表现出任何降低作用,材料3在试验期间降低硝酸根含量小于50%,并仅在相当长的时间后才开始工作。

[0081] 实施例2

[0082] 就它们的硝酸根降低能力,根据实施例1中描述的方法测试本发明的各种可透多孔复合材料。所用的水取自相同来源。可透多孔复合材料如下制备:将不同功能成分与由氧化铁的氢还原获得并具有10-850微米的粒度、大约250微米的平均粒度的多孔铁粉混合30分钟,直至功能成分良好地分布和锁定到可透多孔铁的孔隙中。

[0083] 在复合材料1中,使用1重量%AC作为功能成分。通过BET测得的复合材料1的比表面积为5.7平方米/克。

[0084] 在复合材料2中,使用2重量%AC作为功能成分。通过BET测得的复合材料2的比表面积为12.8平方米/克。

[0085] 在复合材料3中,使用1重量%石墨A作为功能成分。通过BET测得的复合材料3的比表面积为2.7平方米/克。

[0086] 在复合材料4中,使用2重量%石墨B和3重量%氧化铁 Fe_2O_3 作为功能成分。通过BET测得的复合材料1的比表面积为0.6平方米/克。

[0087] 通过离子选择电极测量硝酸根浓度,以氮含量表示,单位是毫克/升。

[0088] 表4

[0089]

小时	复合材料 1 -根 据本发明		复合材料 2 -根 据本发明		复合材料 3 -根 据本发明		复合材料 4 -根 据本发明	
	N mg/l	%降低	N mg/l	%降低	N mg/l	%降低	N mg/l	%降低
0	22.4	0	22.4	0	22.4	0	22.7	0
3	13.1	41.5	12.0	46.4	13.6	39.3	21.4	5.7
6	11.8	47.3	9.8	56.3	1.9	91.5	20.4	10.1
9	7.8	65.2	5.7	74.6	1.2	94.6	19.6	13.7
12	1.7	92.4	1.3	94.2	0.9	96.0	17.6	22.5
24	1.6	92.9	1.0	95.5	1.2	94.6	9.6	57.7
28	2.2	90.2	1.5	93.3	0.9	96.0	7.3	67.8
32	2.2	90.2	1.2	94.6	0.7	96.6	6.5	71.4
48	2.5	88.8	1.0	95.5	0.9	96.0	4.1	81.9
52	2.1	90.6	0.9	96.0	1.1	95.1	4.1	81.9
56	2.2	90.2	1.7	92.4	1.9	91.5	6.3	72.2
72	1.3	94.2	1.0	95.5	1.8	92.0	9.1	59.9

[0090] 从表4中可以看出,可透多孔复合材料1至3在9至12小时后具有大于90%的硝酸根脱除能力。复合材料4在32小时后和直至测试56小时,将硝酸根含量降低大约70%的水平。

[0091] 实施例3

[0092] 此实施例显示本发明的可透多孔复合材料减少地下水中的多种污染物的能力。根据实施例1进行试验,不同的是在测试前将砷As、磷酸根 PO_4^{3-} 和六价铬 Cr^{VI} 添加到水中。

[0093] 可透材料是实施例2中所用的可透多孔复合材料第2号。

[0094] 通过离子选择电极测量硝酸根浓度,以氮含量表示,单位是毫克/升。通过比色法测量磷酸根和六价Cr的浓度,并通过原子吸收分析仪AAS测量砷的浓度。以P mg/l表示磷酸根的浓度。As和Cr的浓度以mg/l表示。

[0095] 表5

[0096]

小时	硝酸根		As mg/l		PO ₄ ³⁻		Cr ^{VI}	
	(N) mg/l	%降低	mg/l	%降低	(P) mg/l	%降低	mg/l	%降低
0	23.1	0	1.260	0	0.285	0	0.273	0
3	5.01	78.3	0.007	99.4	0.064	77.5	0.031	88.6
6	2.30	90.0	0.007	99.4	0.053	81.4	0.021	92.3
9	1.44	93.8	0.002	99.8	0.053	81.4	0.027	90.1
12	1.46	93.7	0.003	99.8	0.048	83.2	0.023	91.6
24	0.49	97.9	0.006	99.5	0.058	89.6	0.013	95.2
28	0.61	97.4	0.009	99.3	0.061	78.6	0.012	95.6
32	0.80	96.5	0.008	99.4	0.059	79.3	0.011	96.0
48	1.00	95.7	0.007	99.4	0.073	74.4	0.014	94.9

[0097] 从表5中可以看出,本发明的可透多孔复合材料具有脱除污染物的多重组合的能力。

[0098] 实施例4

[0099] 此实施例显示本发明的可透多孔复合材料(实施例2中的复合材料2)减少地下水中的多种污染物的能力,与实施例1中的材料3进行比较。

[0100] 根据实施例1进行试验,不同的是在测试前将砷As添加到水中。

[0101] 通过离子选择电极测量硝酸根浓度,以氮含量表示,单位是毫克/升,通过AAS测量砷的浓度。

[0102] 表6

[0103]

小时	非多孔铁粉 + 3% 石墨 - 对比例				复合材料 2 - 根据本发明			
	硝酸根 (N) mg/l	% 降低	As mg/l	% 降低	硝酸根 (N) mg/l	% 降低	As mg/l	% 降低
0	22.5	0	5.300	0	23.0	0	5.400	0
3	21.1	6.2	0.022	99.6	3.9	83.0	0.014	99.7
6	20.8	7.6	0.013	99.8	3.0	87.0	0.007	99.9
9	21.1	6.2	0.020	99.6	4.5	80.4	0.083	98.5
12	22.5	0	0.033	99.4	3.6	84.3	0.024	99.6
24	18.1	19.6	0.458	91.4	3.0	87.0	0.019	99.6
28	22.0	2.2	0.460	91.3	2.7	88.3	0.011	99.8

[0104] 从表6中看出,本发明的可透多孔复合材料在长期运行中具有比对比例高的砷脱除能力。在24小时后,对比材料的减少As的能力下降,而对本发明的复合材料没有注意到这种趋势。本发明的材料的硝酸根脱除能力为大约80-90,而具有溶解在铁基质中的3重量%的碳含量的非多孔铁粉在有限程度上除去硝酸根。

[0105] 实施例5

[0106] 此实施例显示如何测定本发明的可透多孔复合材料的锁定程度。

[0107] 将多孔铁粉与不同功能成分,分别为2重量% AC、1重量% 石墨A和2重量% 石墨B,混合20分钟。对可透多孔复合材料进行标准筛析,并测量不同粒级中的碳含量。当较细功能成分良好地分布和锁定到多孔铁的孔隙中时,不同粒级中功能成分的相对含量应尽可能接近这些粒级中总材料的百分比。通过将筛间距 (sieve interval) 中的功能材料含量除以功能成分的总含量,获得分布和锁定程度的测量值。为了实现功能成分的充分分布和锁定,对含有大于5重量% 可透多孔复合材料的筛间距 (interval) 而言,该测量值 (相对分布) 应为1.50至0.50。此外,小于0.075毫米的较细粒级中功能材料的量不应超过功能材料总量的30%,优选不超过20%。

[0108] 所用多孔铁粉具有最少97重量%的Fe含量、低于0.1重量%的碳含量、1.3克/立方厘米的表观密度。46.8重量% 高于0.250毫米,30.9重量% 高于0.150毫米,13.8重量% 高于0.075毫米且剩余8.5重量% 低于0.075毫米。

[0109] 下表7显示不同的可透多孔复合材料的筛析以及不同筛分粒级中的碳含量。

表7

		添加 2% AC			添加 1% 石墨 A			添加 1% 石墨 B		
		复合材料的重量 %	粒级中 C 的相分布 %	C 的相分布 %	复合材料的重量 %	粒级中 C 的相分布 %	C 的相分布 %	复合材料的重量 %	粒级中 C 的相分布 %	C 的相分布 %
总量	100	1.91	100.0	1	100	0.98	100	1	100	1.99
+0.250 mm	48.6	1.59	40.5	0.83	47.6	0.88	42.7	0.89	47.3	1.55
+0.150 mm	28.5	2.06	30.7	1.08	27.7	0.96	27.2	0.98	29.4	36.9
+0.075 mm	14.2	2.36	17.5	1.23	14.2	1.15	16.8	1.18	14.9	2.54
-0.075 mm	8.7	2.48	11.3	1.30	10.5	1.24	13.3	1.27	8.4	2.65

[0111] 实施例6-可透多孔复合材料的制备

[0112] 此实施例显示各种类型的铁粉可如何根据制备方法用于制造可透多孔复合材料。

应选择所用铁粉和制造方法,以使可透多孔复合材料的少于20重量%低于75微米,优选少于10重量%低于75微米,因为较细多孔铁粒子容易被水流带走。

[0113] 作为功能成分,使用2%AC。

[0114] 如下所述制备不同类型的可透多孔复合材料:

[0115] (1) 将铁粉压制成TRS (横向断裂强度) 条,然后筛分,温和研磨至所需尺寸,此后与功能成分混合,-CSM

[0116] (2) 铁粉压实成TRS条,然后在氮气氛中热处理,然后筛分,研磨至所需尺寸,此后与功能成分混合,-CHSM

[0117] (3) 将功能成分与铁粉混合,将该混合物压制成TRS条,然后筛分,温和研磨至所需尺寸,-MCS

[0118] (4) 将功能成分与铁粉混合,将该混合物压制成TRS条,然后在氮气氛中热处理,然后筛分,研磨至所需尺寸,-MCHS

[0119] 在压实后,测量生坯密度、孔隙率和生坯强度。还在热处理后测量生坯强度。

[0120] 此后将样品筛分至所需尺寸,对所得筛分的粉末测量粒度分布和表观密度。

[0121] 通过将样品重量除以计算的体积,测量生坯密度 (GD)。

[0122] 生坯强度 (GS) 表示制成的复合材料的多孔结构的强度,根据ASTM B 312-ISO 3995测量。

[0123] 基于生坯密度测量和材料的比密度 (无多孔性的密度) 测量孔隙率。

[0124] 使用Hall流量计测量表观密度 (AD)。

[0125] 根据BET法测量比表面积 (SSA)。

表 8. 不同类型的复合材料的制备和它们的硝酸根降低效率
[0126]

工艺步骤	制造方法	1-CSM	3-MCS	2-CHSM	4-MCHS	2-CHSM	4-MCHS	2-CHSM	4-MCHS
铁粉	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔
% Fe	最少 97	最少 97	最少 97	最少 97	最少 97	最少 98	最少 98	最少 99	最少 99
% C	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1	最多 0.1
AD g/cm ³	1.3	1.3	1.8	1.8	2.4	2.4	2.4	2.4	3
+0.850 mm % wt	0	0	0	0	0	0	0	0	0
+0.250 mm % wt	46.8	46.8	0	0	0	0	0	0	0
+0.150 mm % wt	30.9	30.9	4.9	4.9	1.3	1.3	1.3	1.3	7.6
+0.075 mm % wt	13.8	13.8	50.2	50.2	45.3	45.3	45.3	45.3	37.2
-0.075 mm % wt	8.5	8.5	44.9	44.9	53.4	53.4	53.4	53.4	55.2
SSA 平方米/克	0.23	0.23	0.2	0.2	0.12	0.12	0.12	0.12	0.05
% AC	0	2	0	2	0	2	2	0	2
混合过程	时间 min	0	20	0	20	0	20	0	20
压制过程 & 材料	压制压力 psi/MPa	25000/172	25000/172	30000/206	30000/206	30000/206	30000/206	30000/206	30000/206
	GD g/cm ³	4.68	4.42	4.96	4.86	5.42	5.35	5.76	5.70

[0127]

孔隙率 %	40.5	43.8	37.0	38.2	31.1	32.0	26.8	27.6
GS psi/N/mm ²	4300/ 30.1	3810/ 26.7	1500/ 10.5	1100/ 7.7	1600/ 11.2	580/ 4.1	900/ 6.3	580/ 4.1
温度 °C	21	21	538	900	538	900	538	900
热处理过程 & 材料	热处理后的 GS psi/N/mm ²	4300/30	3810/26	3960/ 27.7	4660/ 32.6	3120/ 21.8	990/ 6.9	2890/ 20.2
筛分过程	研磨	是	是	是	是	是	是	是
混合过程	% AC	2	0	2	0	2	0	2
	时间 min	20	0	20	0	20	0	20
复合材料		多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔	多孔
% C	2	2	2	2	2	2	2	2
AD g/cm ³	1.29	1.37	1.56	1.48	1.98	1.88	2.78	2.88
最终产物-经筛选的材料	+0.250 mm % wt	72	68	73.4	91.1	51.9	63.7	66.2
	+0.150 mm % wt	14.1	17.2	3.3	1.9	5.4	8.1	6
	+0.075 mm % wt	12.4	10.3	15.8	5	29.9	22.6	18.6
	-0.075 mm % wt	1.5	4.5	7.5	2	12.3	5.6	9.2
	SSA 平方米/克	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8	12.8

效率试验 (硝酸根降低)	小时	硝酸根 (N) mg/l
0	22.4	22.4
6	9.6	10.1
12	1.7	2.3
24	1.2	1.0
		1.1
		1.2
		0.9
		1.5
		1.4
		1.6

[0128]

[0129] 表8表明可以根据各种方法制造本发明的可透多孔复合材料。

[0130] 例如,可以将非多孔铁粉转化成具有高于25%的孔隙率的可透多孔复合材料,以

提供充足的被污染流体或液体渗透率。例如,也可以将非多孔铁粉转化成多孔铁粉或结构。

[0131] 较细铁粉也可用于制造粒度分布为基本少于20重量% 小于75微米的可透多孔复合材料。如果大于20重量% 的可透多孔复合材料小于75微米,该复合材料较不有效,因为较细粒级倾向于被液体带走。

[0132] 为了在加工后不崩解,据信压实材料的生坯强度应超过500psi,实施例6的所有实施例都达到的标准。

[0133] 实施例7

[0134] 此实施例显示如何测量可透多孔复合材料的最低要求孔隙率。测试了适用于制造可透多孔复合材料的三种不同铁粉和本发明的两种不同的可透多孔复合材料。试验设备依据图3。

[0135] 将铁粉和复合材料压至不同的生坯密度。根据之前公开的实施方案(3)制造可透多孔复合材料。

[0136] 将受试材料置于柱中并使水经过。测量穿过受试材料的水量,其为5分钟后水的毫升数。

[0137] 下表9表明,可透多孔复合材料的孔隙率必须大于大约11%。这通过试验1和2表现出来。在9.7%的孔隙率下,在任何外加压力下都没有水穿过该复合材料(试验2)。在12.8%的孔隙率下,水在5psi (0.03MPa)的最低压力下穿过复合材料,因此所需孔隙率必须高于大约11%。

[0138] 表9

[0139]

		试验 1	试验 2	试验 3	试验 4	试验 5	试验 6
铁粉		非多孔	非多孔	多孔	多孔	多孔	多孔
	% Fe	最少 99	最少 99	最少 98	最少 97	最少 97	最少 97
	% C	最多 0.1					
	AD g/cm ³	3	3	2.4	1.3	1.3	1.3
	+0.850 mm % wt	0	0	0	0	0	0
	+0.250 mm % wt	0	0	0	46.8	46.8	46.8
	+0.150 mm % wt	7.6	7.6	1.3	30.9	30.9	30.9
	+0.075 mm % wt	37.2	37.2	45.3	13.8	13.8	13.8
	-0.075 mm % wt	55.2	55.2	53.4	8.5	8.5	8.5
	SSA 平方米/克	0.05	0.05	0.12	0.23	0.23	0.23
压 实 材料	混合	无	无	无	无	1 % AC	1 % 石墨 A
	密度, g/cm ³	6.86	7.11	5.96	4.77	4.94	5.00
	孔隙率, %	12.8	9.7	24.3	39.4	37.2	36.5
渗 透 率 试 验	时间, 分钟	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	空气压力, psi/MPa	5 分钟后水的毫升数					
	0/0	0	0	0	0	0	0
	5/0.034	1	0	3	2	2	2
	10/0.069	2	0	5	4	4	4
	20/0.138	3	0	11	9	6	7

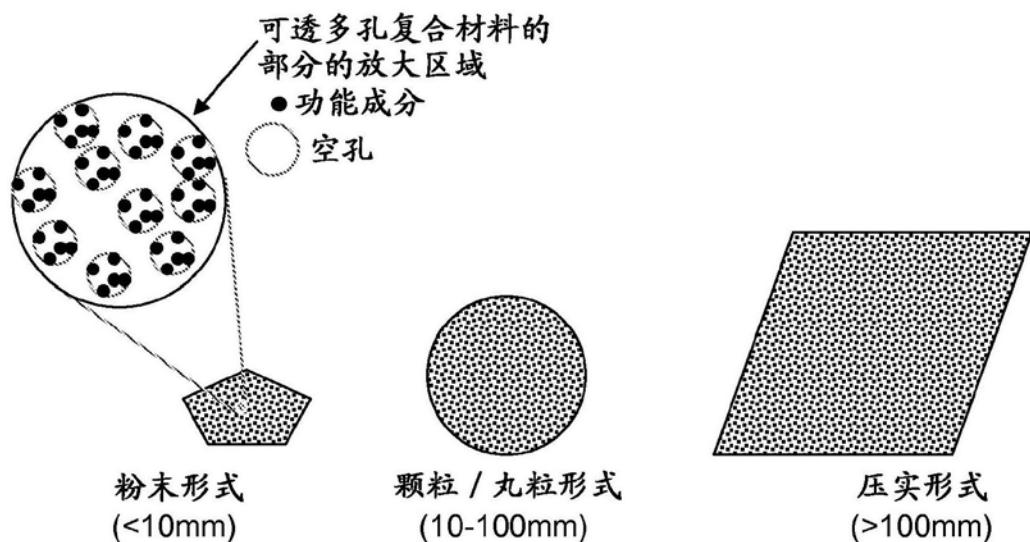


图1

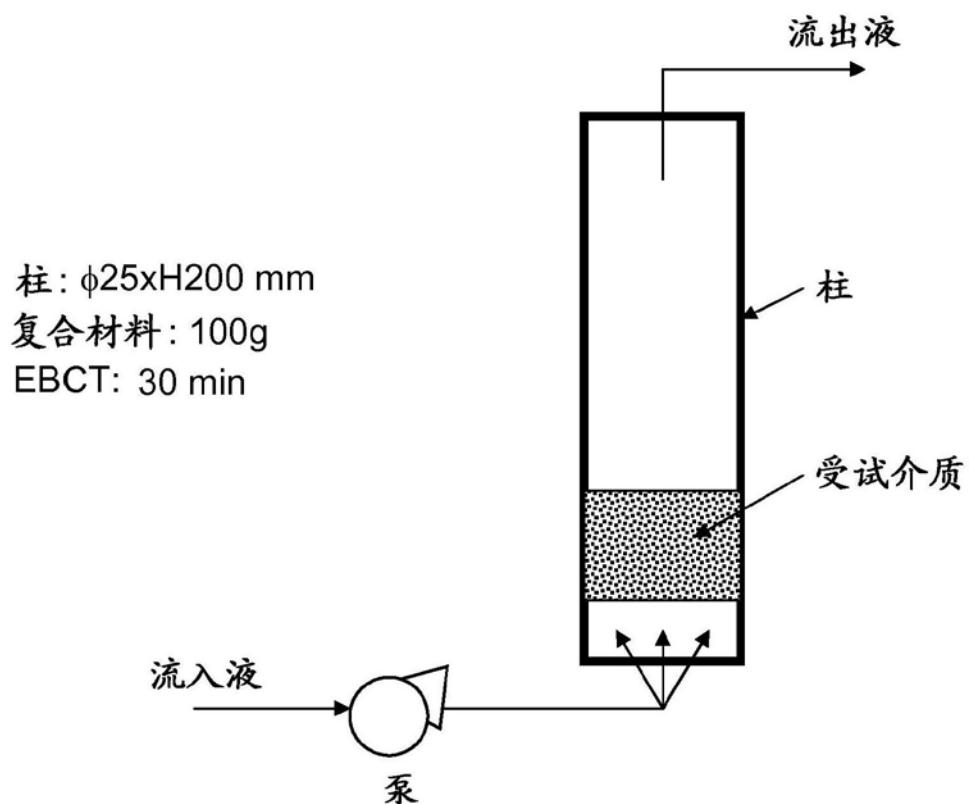


图2

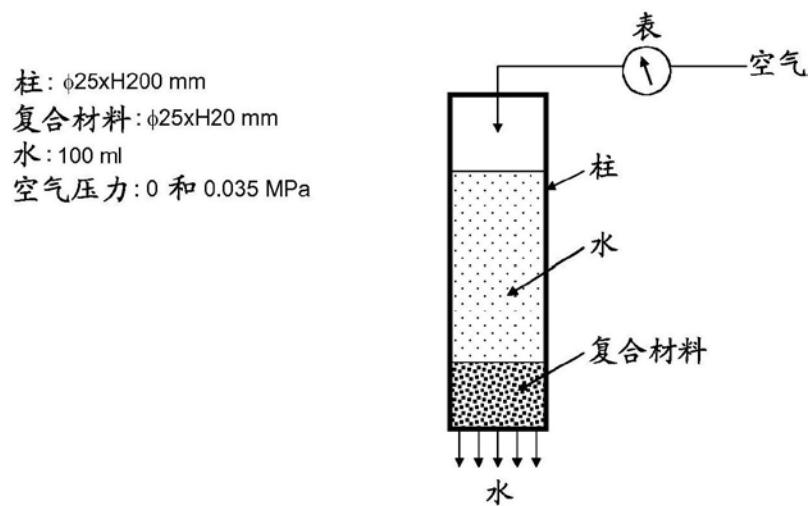


图3

方法	工艺步骤
(1)	<p>混合</p> <p>[化学还原 Fe 粉 (10mm-10μm) + 功能成分 (<20μm, 优选<10μm)]</p>
(2)	<p>热处理</p> <p>[Fe 粉 (2mm-1μm, 优选 1mm-1μm, 最优选 0.5mm-1μm), 300-1200°C]</p> <p>↓</p> <p>筛分</p> <p>[成较粗多孔粉末]</p> <p>↓</p> <p>混合</p> <p>[多孔 Fe 粉 + 功能成分 (<10μm, 优选<5μm)]</p>
(3)	<p>混合</p> <p>[Fe 粉 (10mm-10μm) + 功能成分 (<20μm, 优选<10μm)]</p> <p>↓</p> <p>压实</p> <p>[<1000MPa, 优选<600MPa 成压实体 (块、颗粒、丸粒) (2.5-7g/cm³, 优选 4-6g/cm³)]</p> <p>↓</p> <p>筛分 (任选)</p> <p>[至所需尺寸]</p>
(4)	<p>混合</p> <p>[Fe 粉 (10mm-10μm, 优选 5mm-20μm, 最优选 2mm-45μm) + 功能成分 (<20μm, 优选<10μm)]</p> <p>↓</p> <p>热处理</p> <p>[300-1200°C]</p> <p>↓</p> <p>筛分</p> <p>[至所需尺寸]</p>

(5)	<p>混合 [Fe 粉 (10mm-10μm) + 功能成分 (<20μm, 优选<10μm)] ↓ 压实 [<1000MPa, 优选<600MPa 成压实体 (块、颗粒、丸粒) <7g/cm³] ↓ 热处理 [300-1200°C] ↓ 筛分 (任选) [至所需尺寸]</p>
(6)	<p>压实 [Fe 粉 (2mm-1μm, 优选 1mm-1μm, 最优选 0.5mm-1μm), <1000MPa 成压实体(块、颗粒、丸粒)(2.5-7g/cm³ 或 4-6g/cm³)] ↓ 筛分 [成粒子 10mm-10μm] ↓ 混合 [筛分材料+功能成分 (<10μm, 优选<5μm)]</p>
(7)	<p>压实 [Fe 粉 (2mm-1μm, 优选 1mm-1μm, 最优选 0.5mm-1μm), <1000MPa 成压实体(块、颗粒、丸粒)(2.5-7g/cm³ 或 4-6g/cm³)] ↓ 热处理 [300-1200°C] ↓ 筛分 [成粒子 10mm-10μm, 优选 5mm-20μm, 最优选 2mm-45μm] ↓ 混合 [筛分材料+功能成分 (<10μm, 优选<5μm)]</p>

图4

多孔铁粒

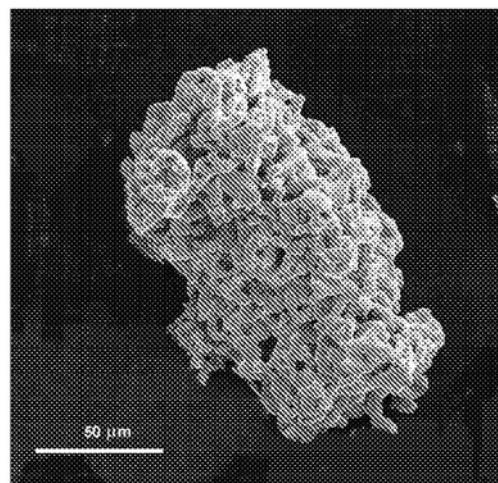


图5

实心铁粒

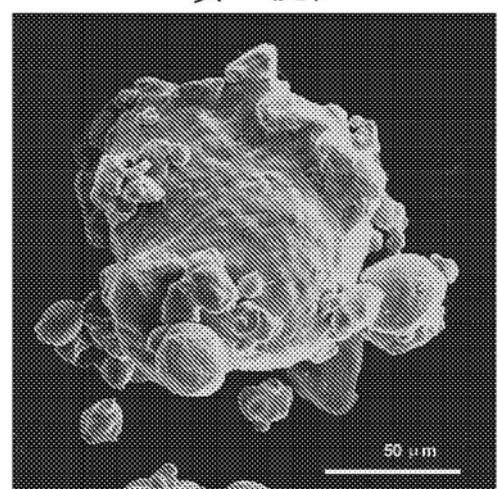


图6

通过机械混合法锁定到多孔铁粒中的
游离形式的功能成分（在此是活性炭
(AC) 粒子）

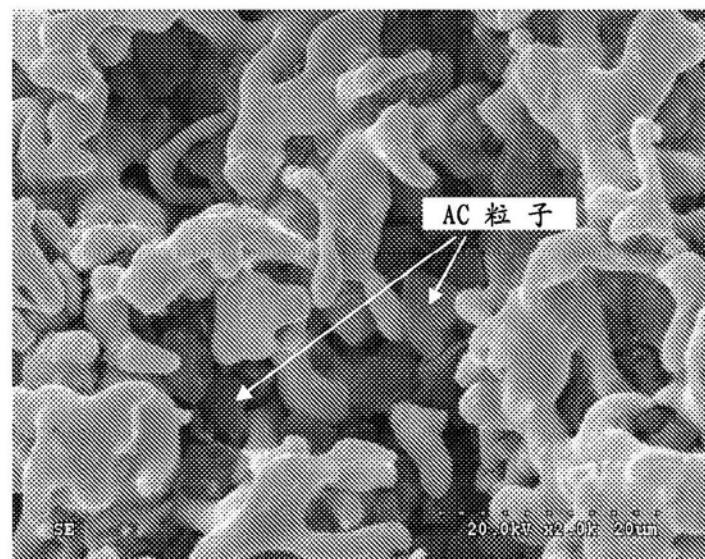


图7