

公告本

申請日期	90.9.25
案 號	90123512
類 別	Co2F ₂ /28, Co1F ₂ /28, B01J7/06

(以上各欄由本局填註)

B01D 53/26

A4

C4

專利申請案第 90123512 號
 ROC Patent Appln. No.90123512
 修正後無劃線之中文說明書修正本-附件(二)
 Amended Pages of the Chinese Specification - Encl. (II)
 (民國 97 年 1 月 23 日)
 (Submitted on January 23, 2008)

發明專利說明書

發明 一、新型名稱	中文	吸附作用容器
	英文	Adsorption vessels
發明 二、創作人	姓 名	1.史安蕊 Andreas SCHLEGEL 2.貝彼得 Peter BAILLY 3.柯喬根 Jürgen KISCHKEWITZ 4.駱克斯 Klaus ROHBOCK
	國 籍	1-4 德國(Germany)
	住居所	1.德國柯瑞得城伯丹市 12 號 Bodelschwinghstr. 12, 47800 Krefeld, Germany 2.德國歐丹爾城安坦市 12 號 Im alten Driesch 12, 51519 Odenthal, Germany 3.德國瑞根城戴克城 22 號 Deckersweide 22, 40883 Ratingen, Germany 4.德國坎班城瑪格市 105 號 Margeritenstr. 105, 47906 Kempen, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	朗盛德國有限公司 LANXESS DEUTSCHLAND GMBH
	國 籍	德國(Germany)
	住居所 事務所	德國利佛可生城 51369 號 D-51369 LEVERKUSEN, GERMANY
	代表人 姓 名	1. 左曼菲/ZOBEL, MANFRED 2. 魏畢德/WICHMANN, BIRGID

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒有 ☐無主張優先權
德

- | | |
|---------------|-------------|
| ①西元2000年9月26日 | ①10047996.0 |
| ②西元2000年9月26日 | ②10047997.9 |
| ③西元2001年3月29日 | ③10115418.6 |
| ④西元2001年6月18日 | ④10129307.0 |
| ⑤西元2001年3月29日 | ⑤10115415.1 |
| ⑥西元2001年6月18日 | ⑥10129304.6 |
| ⑦西元2001年3月29日 | ⑦10115417.8 |
| ⑧西元2001年6月18日 | ⑧10129306.2 |
| ⑨西元2001年3月29日 | ⑨10115414.3 |

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明係有關一種可讓被處理之液體流通其間之吸附作用容器，特別是一種過濾吸附作用容器，其當被充滿細粒狀或粉末狀、固態、水不溶之吸附作用介質（特別是氧氫氧化鐵）時，被用來去除飲用水中之砷或重金屬。此裝置

5 可被連接到例如供應家庭之衛生用水及飲用水上。

本發明亦有關一種製造用於根據本發明之過濾單元中之氧氫氧化鐵吸附劑的方法。

1999 年，根據國家科學院的研究，證實飲用水中的砷會引起膀胱、肺及皮膚的癌症。

10 特別是在泉水、自來水或一般飲用水受到砷或其他重金屬污染的區域中，常會發生的問題是鄰近沒有適合之飲用水處理工廠，或手邊沒有可連續去除污染物的裝置。

供清淨液體（特別是受污染的水）用的濾芯（其亦可包含一種吸附介質）已知有各種形式。

15 例如，在適當外殼內之薄膜濾芯被用來分離水中的固體。

處理液體的濾芯及裝置可由 Brita Wasser-Filter-System GmbH (DE-A 19 905 601; DE-A 19 915 829; DE-A 19 814 008, DE-A 19 615 102, DE-A 4 304 536, US-A 20 6,099,728)。此等裝置極適合在飲用水被使用前立刻完全或部分去除家用壺中之飲用水的鹽類。

由 US-A 4,064,876 中獲知一種濾芯形式之過濾單元，其具有一層活性碳介於聚酯胺基甲酸酯泡沫塑膠層和玻璃纖維層之間。

五、發明說明（2）

DE-A 19 816 871(Sartorius)描述一種去除流體中污染物的過濾單元。

RU-A 2 027 676 描述一種具吸附劑之匣式過濾器，供連接至家中水龍頭以純化飲用水。

- 5 HU-A 00 209 500 描述一種供去除水中輻射活性物質及重金屬之濾芯，其被充填一種由離子交換材料、活性碳、過濾砂、沸石、氧化鋁及紅泥組成之混合物。

這些匣式吸附器通常被充填活性碳或離子交換樹脂。惟，活碳的缺點在於，由於活性碳的低吸附力，所以在水系統中所產生的砷及重金屬並未被去除到一適當程度，進而影響到濾匣的使用壽命。

10

離子交換樹脂的缺點在於它們非常不具選擇性，致使它們會由水溶液中結合離子，而且在吸附中通常會發生競爭性反應。離子交換樹脂的另一項缺點在於離子交換樹脂的吸附力與水的 pH 值有極度相關，因此需要大量的化學品來調整水的 pH 值，當匣式吸附器被用於家庭中時，這並不可行。

15

接觸性吸附劑細粒（包括那些以氧化鐵及／或氧氫氧化鐵為基礎者）早已被揭示。彼等主要被用於連續處理，因此他們一般常見於讓待處理介質流過的塔或管柱型式單元中，而化學或物理反應或吸附過程則是在細粒的外及內表面發生。粉末狀材料不能被用於此目的，因為彼等在介質的流動方向緊實，藉此增加流動阻力，直到單元變阻塞為止。若一單元藉逆沖洗法(back-flushing)（參見下文）被清

20

五、發明說明 (3)

理，則有大量的粉末被棄置與損失，或引起廢水之無法接受的污染。

流動的介質亦施加力量於細粒上，但這可能導致細粒的磨蝕及／或運動直至激烈的攪動。結果是，細粒崩壞，導致非所欲的磨蝕。這將造成接觸劑或吸附劑材料的損失及待處理介質的污染。

在氣體純化中，試劑被用於吸附劑中，供結合非所欲成分，如硫化氫、硫醇及氰化氫，以及其他在廢氣中之含磷、砷、銻、硫、硒、碲、氯及重金屬之化合物。諸如
10 HF、HCl、H₂S、SO_x、NO_x之氣體亦可被吸附。

供乾燥氣體用之濾芯被描述於 US-A 5,110,330 中。

亦可將含磷、砷、銻、硫、硒、碲、氯及重金屬之化合物自廢油及其他受污染之有機溶劑中去除。

以氧化鐵及／或氧氫氧化鐵為基礎之接觸性吸附細粒亦
15 被用於催化氣相中或液相中之化學反應。

各種藉助吸附劑去除水系統中之微量成分及污染物的方法為已知。

DE-A 3 800 873 描述一種以多孔材料（如以細度至中度顆粒大小之疏水性白堊）為底之吸附劑，用以去除水中污
20 染物。

DE-A 3 703 169 揭示一種製造處理天然水之細粒狀過濾介質的方法。吸附劑之製造係藉於流動床中添加白雲石粉末，使高嶺土之水懸浮液細粒化而成。然後在 900 至 950 °C 下烘乾細粒而成。

五、發明說明（4）

供廢氣及廢水純化用之高反應性試劑的製造方法及用途可由 DE-A 40 34 417 中知悉。文中描述由 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 並添加黏土、石粉、粉塵及飛灰所組成之混合物，其被製成多孔狀，具有大約 200 平方公尺／克之表面積。

- 5 引述之方法及其中所使用之接觸劑所具有共同的缺點為在各情況中與待清理介質之組成的選擇性吸附作用有關的成分（換言之即真正的吸收劑）必須補充大量的添加劑，方能使其成形為細粒。這顯著地降低對欲去除之水污染物的結合力。而且，材料之後續再處理或再使用亦有問題，
10 因為被用作黏結劑之外來物質必須先被分離出來。

DE-A 4 214 487 描述一種去除水中雜質的方法及反應器。介質水平流過一漏斗形狀之反應器，其中絨毛狀之微細分散氫氧化鐵被用作水雜質的吸附劑。此方法之缺點在於絨毛狀之氫氧化鐵的使用，意謂著因為在水和氫氧化鐵
15 之間有很小的密度差異，所以此種反應器僅可在極低的流動速率下操作，而且有吸附劑（其可能已負載了污染物）隨著水一起由反應器被排放的風險。

- JP-A 55 132 633 描述細粒化紅泥（一種鋁生產的副產品）作為砷之吸附劑。其由 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 和 SiO_2 所組成。其中並未述及細粒或造粒過程的安定性。此吸附劑的其他缺點為缺乏產品組成的一致性、其之不可信任的取得性及飲用水之可能的鋁污染。由於鋁有刺激阿茲海默氏疾病形成的疑慮，應特別避免受此物質的污染。
20

DE-A 19 826 186 描述一種製造含氫氧化鐵吸附劑的方

五、發明說明 (5)

法。將一種聚合物的水分散液混入水分散液形式之氫氧化鐵中，然後乾燥此混合物直到其成為一固體狀，之後將固體材料機械性粉碎至所欲形狀及／或大小；或者將混合物成形（視情況在一預備乾燥階段之後），然後施行最後乾燥階段，於其間達到一固體狀態。在此方式中，獲得一材料，其中氫氧化鐵被堅實地包埋在聚合物中，且其據述顯現對一般包含在廢水或廢氣中之污染物有高度的結合力。

此方法的缺點在於使用有機黏結劑，其會因有機物質的溶濾及／或磨耗，進一步污染欲處理的水。再者，吸附劑複合物的安定性在長期使用中並無保障。細菌及其他微生物亦可將有機黏結劑充作營養基質，表示有微生物可能群聚該觸點並藉此污染介質之虞。

於用過吸附劑的再處理、再循環或再使用期間，外來輔助物質（其為製造吸附劑所需者）的存在原則上是不利的，因為純物質的再使用比混合物質的再使用較不會產生問題。舉例來說，當以氧化鐵為底之吸附材料被重覆使用作為混凝土著色用顏料時，聚合物黏結劑是有害的，因為此等黏結劑抑制顏料在液體混凝土中的分散性。

DE-A 4 320 003 描述一種藉助膠體或細粒狀氫氧化鐵去除地下水中溶解砷的方法。在使用微細懸浮之氫氧化鐵(III)產物之處，建議將氫氧化鐵懸浮液置放在充填有細粒材料或其他具有高外部或內部孔隙度之支撐體的固定床過濾器中。此方法同樣有其缺點，即相對於吸附劑“基質+氫氧化鐵”而言，僅可達成低的比負載力(specific loading

五、發明說明（6）

capacities)。再者，在基質和氫氧化鐵之間僅有弱的結合，意謂在後續處理期間，氫氧化鐵或砷酸鐵有隨含砷水被排放的危險。此公開案亦引述使用細粒狀氫氧化鐵作為固定床反應器之吸附材料。細粒狀氫氧化鐵係由酸性鐵

- 5 (III)鹽溶液在低於-5°C的溫度下中和所獲得之氫氧化鐵，藉冷凍調節（冷凍乾燥）所製造者。此製造方法為相當能量密集的，且導致嚴重鹽-污染的廢水。而且，由此製法僅獲得具有低機械耐性之極小細粒。當被使用在固定床反應器中時，這表示在操作期間，尺寸範圍會因細粒的機械磨蝕而有顯著降低，接著會導致受污染或未受污染吸附劑的微細分散細粒由反應器被棄置。此等細粒的另一缺點在於若細粒失去水份（例如因儲存一段時間而乾燥），則有關砷化合物的吸附力會有相當的降低。
- 10

- 由 US-A-5,948,726 知悉一種吸附劑／黏著劑系統，其係藉由(a)由膠體金屬或非-金屬氧化物所構成之可交聯黏著劑、(b)諸如金屬氧化劑之氧化性吸附劑、及(c)一種酸所組成之混合物中去除充分大量的水，使成分(a)及(b)交聯以形成一種吸附劑／黏著劑系統所獲得者。根據具體例，膠體礬土或氧化鋁被用作黏著劑。
- 15

- 20 此等組成物的缺點在於彼等之製造需要使用酸（第 9 欄第 4 行），且彼等並非純的，而是由不同成分形成的物質，就此種吸附劑之製造、再生、去除及永久棄置（如在一廢物丟棄場）而言，這並非理想的。此公開案揭示之範疇意圖包括適合砷之吸附的吸附劑，但未提供特殊的實施

五、發明說明（7）

例。氧化鋁在砷之吸附力方面已知較氧化鐵為差。

連續性吸附劑（其一般係並聯組合在一起地操作）宜被用於水處理。為去除飲用水中之有機不純物，此種吸附劑被充填例如活性碳。在尖峰消耗時間，可用的吸附劑隨後
5 係並聯運作，以避免流速升高超過特殊排列所容許的最大值。在較低水消耗時間，個別的吸附劑被卸除操作及做保養，例如藉此使吸附材料處於特殊負載下，如下所詳述者。

藉利用高線性力壓實如粉末狀氧化鐵所製造之細粒的使用亦已被考慮。此種細粒已被揭示為一種均勻著色液態混
10 凝土的手段。供壓實之高線性力的使用是相當昂貴及能量密集的，且經壓實材料之安定性並不適合於吸附器中長期使用。因此，此種材料於吸附器（特別是連續模組）中供水純化之用途並不令人感興趣。在藉特別是逆沖洗法（參
15 見下文）維護或清理吸附器工廠期間，此種細粒會因伴隨的攪拌而損失大量物質。磨損的材料使得由逆沖洗法而來的廢水極度的混濁。基於許多理由，這令人無法接受：首先，大量負載不純物並因此於長期使用後變有毒的吸附材料會損失。其次，廢水流負載磨損材料，其可能沉澱，傷
20 害管線系統且最終使廢水處理工廠遭受非所欲之物理及毒物上的應力（僅列舉一些理由）。

因此，本發明之目的在提供一種利用氧氫氧化鐵或氧化鐵粒子作為接觸劑或吸附劑／催化劑的過濾單元，供去除飲用水、加工用水、礦泉水、花池水、農業用水、淨身水

五、發明說明（8）

及藥用水中之砷及重金屬，其因填料介質的吸附力可確保高度去除溶解的污染物，同時可禁得起在吸附器外殼內之機械和水壓應力，以及，基於安全考量，由於嵌入式過濾器的過濾性能，額外阻止懸浮雜質或磨耗材料由吸附劑

5 （可能負載污染物）被排放出來。

此複雜的目的可藉根據本發明之接觸劑或吸附劑／催化劑、彼等之製備、彼等之用途及其所充填的單元予以達成。

該目的係藉一種過濾單元予以達成，其係由塑膠、木
10 材、玻璃、陶瓷、金屬或複合材料所製得之外殼，配設入口及出口開口所構成。簡單例示的具體例說明於圖 1a 及 1b。此等外殼被詳細描述於 DE-A 19 816 871 中。入口及出口開口係藉覆蓋它們的平面過濾單元與實質的外殼室（其包含一氧氫氧化鐵吸附作用介質床）分隔。待處理的
15 流體由此連續通過第一平面過濾層（吸附劑細粒）、第二平面過濾層及出口開口。外殼室可完全或部分被充填吸附劑細粒。外殼室較佳為圓錐或角錐形，但亦可以圓柱形、圓形、長方體或螺旋彎曲形式被獲得。藉使外殼室成圓錐形（見圖 1b），過濾可在任一層中進行，以避免在吸附劑
20 細粒床之間形成可使待過濾的液體在無吸附作用下能無阻礙地通過的旁路。以一床佔據外殼 97%和 99%之間體積的吸附劑細粒來填充外殼室可確保待清淨之液體有高流速，因為液體流速會因吸附劑細粒的阻力而遭遇到低阻力。

五、發明說明（9）

在本發明較佳具體例中，外殼室在錐形的部分採頂端呈平面的圓錐形或頂端呈平面的角錐形。

視應用領域而定，許多材料經證明可用作平面過濾層，如於 DE-A 19 816 871 中者。

5 圖 2a 及 2b 顯示一種吸附器槽之改良的具體例。彼等說明縱向截面之家用過濾模組。

帶有氧氫氧化鐵吸附劑材料(5)及在前端位在頂部(3)和底部(10)之過濾板及位在中央之入水管(6)之吸附器外殼(4)可藉在頂端配置蓋板(13)之螺旋配件和在底端配置底套(9)

10 之螺旋配件，藉鬆開螺旋配件予以獨立成為一個單元。當濾芯被耗用掉時，可插入一個新的並將底板及蓋板清理乾淨。使用時，頂端之入水管(6)藉適合之封環被穩固地附著至進水管口(2)。進水管可自濾芯外殼移開，插到一個新的濾芯外殼中。進入的水流通過它直接到可預過濾懸浮物
15 質、藻類等之過濾籃(7)，並在入口攔住使無法至真正的吸附劑濾芯，避免吸附劑材料結塊或膠黏。過濾籃(7)係用來均勻地分佈進入之水流於底室中，因此較好是圓錐形，也就是說，為尖端變細的圓錐體，並完全封住入水管且藉鬆的密封環將二者固定於此及固定至周圍的濾板(10)上。濾
20 布可由標準細篩目的過濾材料，如由塑膠、天然的材料或金屬予以製得。

螺旋安裝的基底部分(9)另外包含一種適合之過濾材料或濾布(8)，其可根據預期之懸浮材料的種類與用量來選擇。在大量固體不純物下，過濾籃(7)及濾布(8)可容易地藉旋

五、發明說明 (10)

開底部來去除及清理。濾板(10) (其可由細孔陶瓷構成) 將底室(9)與帶有氧氫氧化鐵細粒(5)之接觸室分隔，避免吸附劑材料進入底室及避免前過濾的材料進入接觸室。當待清淨的水上升經過帶有氧氫氧化鐵吸附劑之接觸室時，

- 5 待去除的污染物藉吸附劑材料之物理性吸附作用及／或化學性吸附作用被去除。在濾芯外殼之頂端，一額外的濾板可避免任何吸附劑材料進入出水口(12)。升高之水壓或吸附器槽之長期操作壽命可引起吸附劑材料之細粒磨耗並通過濾板(3)。為避免此等細粒 (其負載污染物) 進入出水口，
- 10 攔住細粒的過濾材料或濾布(11)係被包埋在蓋板(13)內部。

過濾層(3)和(10)亦用來均勻分佈液體於吸附器室(5)中，並當液體湧出時將其收集在一起。已去除不純物及污染物之淨水經由排放管口(12)離開吸附器槽。

- 15 蓋板(13)亦可包括一閥以釋放第一次操作期間所送入的氣體 (如被包含在濾芯外殼中的空氣)。

視應用而定，以相反順序操作上述之吸附器槽可能是有利的 (圖 2b)。此意謂著待清淨的水現通過進入管口(1)直接到預濾器(11)，其保留懸浮之物質及外來物質，然後

20 通過濾板(3)，進入接觸室，在該處溶解的污染物被吸附至吸附劑材料上，通過濾芯底板(10)而進入底室(9)，其可包含包埋的過濾材料(8)以保留磨耗的吸附劑材料，其中過濾籃(7)提供額外的過濾功能，使淨水由開口(1)經由出水管(6)及排出管口離開吸附器槽。

五、發明說明 (11)

圖 4 說明一簡單的具體例，其仍根據上述之原理操作。其顯示包含根據本發明吸附劑細粒之吸附器槽，且吸附器濾芯於其內形成一個單元。

本質上其他具體例及類似所述結構之設計及藉所述方法
5 之操作，原則上都是可行的，亦即包含一水之出入開口及以氧化鐵及／或氧氫氧化鐵作為吸附劑介質。

圖 5 說明一種過濾袋，其當被充填吸附劑細粒時，可被送至一待清淨的水體中以藉其之吸附作用去除其中所包含的污染物。

10 過濾袋及萃取套筒已知有許多形式及設計供熱浸液（特別是茶）的製備。例如 DE-A 839 405 描述一種此類型的摺袋，例如用來製備茶等。一種形成雙重小室系統的特殊摺疊技術確保帶有欲萃取物質之浸出液的充分混合。

然而，相反地，粉狀、微細細粒或粗粒形式之氧化鐵或
15 氧氫氧化鐵可被包埋在具有過濾作用的半滲透性袋或小袋中（諸如上述之摺袋），且可將此等小包送至待清淨水體中，在一段接觸時間之後，藉吸附劑材料上之吸附作用去除水中之污染物（見圖 5）。氧氫氧化鐵及／或氧氫氧化鐵一方面在濾袋中可忍受機械及水壓的應力，另一方面過
20 濾膜的過濾性能可避免因磨耗所引起之來自吸附劑之細粒進入待清理的水中。

本發明之各種具體例之共通點在於微細顆粒、粗粒或粉末形式之氫氧化鐵或氧氫氧化鐵係被包埋在具有過濾作用之外殼中，並容許待清淨之液體流過過濾器外殼或將過濾

五、發明說明 (12)

包送入待清淨之液體，藉此確保污染物之吸附作用。

為製備根據本發明之細粒，係先根據習知技術製備一種細粒之氧氫氧化鐵及／或氧化鐵的水懸浮液。溶解於其中之水及成份可由此以兩種不同之方式予以去除：

5 方法 1：

就對細粒／接觸劑之機械強度有較低要求的應用而言，起初僅有水被去除（如藉蒸發）。獲得一殘餘物，其除了細粒氧化鐵及／或氫氧化鐵外，亦包含全部的鹽含量。此殘餘物於乾燥後再被分散於水中，為該目的僅須施加相當
10 小的剪力。然後將此懸浮液過濾並清洗殘餘物直到實質上無鹽為止。所獲得成為殘餘物之濾餅為一種固體至半固體糊膏，其一般具有介於 10 和 90% 之的水含量。

然後可將其完全或部分地脫水，隨後可將由此所獲得之材料粉碎至所需要的形狀及／或尺寸。另外，糊膏或濾餅
15 （視情況在預乾燥以達成一充分的固體狀態之後）可進行成形，接著（另外）乾燥直到達到細粒狀態為止。細粒的後續應用決定彼等之製備所欲遵循的較佳程序，其可藉在特殊應用領域中熟悉該項技術者藉簡單的預備取向試驗來決定。然後直接乾燥之濾餅及已乾燥之成形體可被用作接
20 觸劑或吸附劑。

方法 2：

就對細粒／接觸劑之機械強度有較高要求的應用而言，過濾懸浮液並清洗殘餘物直到其實質不含鹽為止。所獲得成為殘餘物之濾餅為一種固體至半固體糊膏。然後可將其

五、發明說明 (13)

完全或部分脫水，隨後可將由此所獲得之材料粉碎至所需要的形狀及／或尺寸。另外，糊膏或濾餅（視情況在預乾燥以達成一充分的固體狀態之後）可進行成形，接著（另外）乾燥直到達到細粒狀態為止。細粒的後續應用決定彼

5 等之製備所欲遵循的較佳程序，其可藉在特殊應用領域中熟悉該項技術者藉簡單的預備取向試驗來決定。然後直接乾燥之濾餅及已乾燥之成形體可被用作接觸劑或吸附劑。

雖然根據方法 1 所獲得之產物較不具機械耐性，但過濾可更容易且更迅速地進行。而且以此方式所分離之細粒顏
10 料可極容易地被混合於例如油漆及聚合物中，因為其較之混合根據方法 2 所獲之細粒顏料需要更低的剪力。

所使用之細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵具有至高達 500 奈米，較佳至高達 100 奈米，尤佳 4 至 50 奈米之顆粒大小及 50 至 500 平方公尺／克，較佳 80 至 200 平方公尺／
15 克之 BET 表面積。

原顆粒大小係藉由例如放大 60000:1 的掃描電子顯微鏡（儀器：XL30 ESEM FEG，飛利浦）之測定所決定。若原顆粒為針形，如於 α -FeOOH 相中，針狀物的寬度可被給定為顆粒大小的測定值。在奈米顆粒 α -FeOOH 顆粒的情況中，觀察到至高達 100 奈米的針寬，但主要為介於 4 和
20 50 奈米之間。 α -FeOOH 原顆粒傳統具有長:寬比 5:1 至 50:1，典型為 5:1 至 20:1。惟，針形之長:寬比可藉摻雜或藉特殊反應法予以變動。若原顆粒為同分異構的，如於 α -Fe₂O₃、 γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄ 相中，則粒徑可相當容易地亦為低

五、發明說明 (14)

於 20 奈米。

藉將奈米顆粒氧化鐵或氧氫氧化鐵與顏料及／或
Fe(OH)₃ 混合，所述顏料或核種顆粒以彼等已知顆粒形態
(藉奈米顆粒核種粒子或無定形 Fe(OH)₃ 聚合物的吸住或
5 膠黏在一起) 的存在，可在掃描式電子顯微鏡上被偵測
到。

藉方法 1) 及 2) 所獲得之產物隨後可進一步予以粉碎，例
如藉粗磨或研磨。然而，由於產物當首次進入與水接觸時
(例如當新裝填之吸附器單元被充滿水時) 會降低原生大
10 小，此一般是多餘的。

半濕糊膏的細粒化業經證實是有效地作為製造細粒的
另一種方法。此時，例如利用一簡單的多孔金屬片材，一
壓輥或一擠壓機，由半濕糊膏形成顆粒或束狀物，且立刻
乾燥或另外藉一製球機將其成形為一圓球或細粒形狀。此
15 仍為濕的小球或細粒隨後可被乾燥至任何的水分含量。建
議<50% 之殘餘水含量以避免細粒結塊。此種圓球形狀由
於在吸附器容器中有改善的填裝(這是與粗磨的細粒或束
形的顆粒比較所獲得者) 而可有利地用於固定床吸附器
中。

20 懸浮液之過濾性能通常可藉使用傳統之改善過濾性的手
段予以改良，如描述於“固體-液體過濾及分離技術”，A.
Rushton, A.S. Ward, R.G. Holdich, 2nd 版 2000, Wiley-VCH,
Weinheim, 及於 Handbuch der Industriellen Fest/Flüssig-
Filtration, H. Gasper, D. Öchsle, E. Pongratz, 2nd 版 2000,

五、發明說明 (15)

Wiley-VCH, Weinheim。因此，例如促凝劑可被添加至懸浮液中。

除了氧氫氧化鐵外或取代氧氫氧化鐵，亦可使用碳酸鐵。

- 5 根據本發明之產物較佳在-25 至 250°C，尤佳在 60 至 120°C 的溫度下，於空氣中及／或真空中及／或於乾燥烘箱中及／或於帶式乾燥機上進行乾燥或藉噴霧乾燥。

根據本發明之產物較佳具有低於 20 重量％之殘餘水含量。

- 10 已發現以此方式所獲得之顆粒或細粒對包含在水、液體或氣體中之污染物具有高的結合能力，且就機械或水壓應力而言，彼等另外具有對流動介質之適度高的抵抗性。

- 特別令人驚訝的是，在乾燥期間，具有大比表面積之細粒氧氫氧化鐵或氧化鐵會固化成為極硬的凝結物，其在無
15 添加黏結劑的情況下具有高的機械磨耗抗性及高的耐水壓性來與流動的水接觸，且其對包含在水中之污染物及微量成分具有高的結合力。

- 透明的氧氫氧化鐵顏料，例如具有比表面積超過 80 平方公尺者，適合根據本發明之細粒氧氫氧化鐵之用途。但
20 同樣地，細粒氧化鐵顏料，較佳為赤鐵礦、磁鐵礦或磁赤鐵礦亦可被使用。

黃色細粒氧氫氧化鐵顏料（如針鐵礦）於酸或鹼 pH 範圍中（習知為酸或鹼核種）的製造為習知技術。其他細粒氧化鐵或氧氫氧化鐵顏料的製造亦為習知技術。此種顏料

五、發明說明 (16)

可包含以 α , β , γ , δ , δ' , ϵ 相及 / 或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 及其混合及中間相為底之結構。細粒黃色氧氫氧化鐵可被煅燒成細粒紅色氧化鐵。

透明氧化鐵及氧氫氧化鐵的製造為已知，如根據 DE-A 5 2 603 050 由 BIOS 1144 第 29 至 33 頁或由 FIAT 814 第 1 至 26 頁獲知。

細粒黃色氧氫氧化鐵顏料通常係藉由對應之鐵(II)鹽溶液（如純形之 FeSO_4 、 FeCl_2 或成為於酸或鹼 pH 範圍中之浸漬溶液）沉澱出氧化鐵或碳酸鐵(II)，接著氧化至氧氫氧化鐵(III)予以合成（其中參見 G. Buxbaum, 工業無機顏料, VCH Weinheim, 2nd 版, 1998 第 231 頁起）。二價至三價鐵的氧化較佳以空氣進行，其中密集的通氣是有利的。以 H_2O_2 氧化亦會形成細粒氧氫氧化鐵。選擇供沉澱及氧化用的溫度應儘量低，以獲得極細粒的黃色顏料。其較佳介於 15°C 和 45°C 之間。NaOH 較佳被用作鹼性沉澱劑。但其他沉澱劑，如 KOH、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、CaO、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 NH_3 、 NH_4OH 、MgO 及 / 或 MgCO_3 亦可被使用。

為操縱沉澱顏料朝所需要之極細粒特性的方向進行，沉澱作用（如描述於專利案 US-A 2 558 303 及 US-A 2 558 304 中黃色 α - FeOOH 的沉澱）係在以鹼性碳酸鹽作為沉澱劑之鹼性 pH 中進行，且通常添加諸如 SiO_2 、鋅、鋁或鎂鹽、羥基碳酸、磷酸鹽及偏磷酸鹽之改質劑。以此方式所製得之產物被描述於 US-A 2 558 302 中。此種核種改質劑

五、發明說明 (17)

不會干擾後續的再處理、再循環或任何其他根據本發明之吸附劑的用途。在於水性基質中沉澱處理的情況中，已知在鹼性環境中的沉澱會較之在酸性環境中者導致較不堅固的凝結粉末。

- 5 DE-A 4 235 945 報告利用一種在酸性 pH 範圍下且無添加改質劑的沉澱法來製造細粒氧化鐵。

DE-A 4 434 669 描述一種製法，其中高度透明黃色之化學純質的氧化鐵顏料可藉其與氫氧化鈉溶液的二次處理來製造。

- 10 DE-A 4 434 972 報告在 α -FeOOH 改良法中之高透明黃色之氧化鐵顏料，具有超過 100 平方公尺／克之比表面積及高溫耐性。

DE-A 4 434 973 描述高度透明黃色之氧化鐵顏料，其可藉在酸性 pH 範圍中之核沉澱、核氧化、核成熟及顏料配

- 15 製的處理步驟來製造。

由黃色透明的氧化鐵顏料藉煅燒所獲得之紅色、透明的氧化鐵顏料可由 DE-A 4 434 668 及 DE-A 4 235 946 中獲知。

- 20 利用已知沉澱及氧化反應，由鐵(II)鹽溶液製備純形或任意混合物形式之不同相的氧氫氧化鐵，由懸浮液中分離所得之氧氫氧化鐵，視情況在二次處理後，藉過濾鹽溶液及清洗彼等直到彼等大部分無鹽為止，較佳低至一 <5 mS／公分之殘餘導電度，然後就這樣或視需要在機械成形之後乾燥固體或半固體濾餅，直到達到一固態為止，獲得一

五、發明說明 (18)

種對一般包含於廢水或廢氣中之污染物顯現高度結合力之高度耐機械性的材料。

乾燥可方便地在至高達 250°C 的溫度下實施。材料亦可被真空或冷凍乾燥。材料的顆粒大小可自由選擇，但較佳介於 0.2 和 40 奈米之間，特佳在 0.2 和 20 奈米之間。此可藉在乾燥前於造粒或製丸工廠中或於一擠壓機中機械性地成形半固體、糊狀濾餅，以形成大小介於 0.2 和 20 毫米之間的成形體，接著在空氣中、在帶式乾燥機中或在乾烘箱中乾燥，及／或於乾燥後藉機械粉碎至所期望的顆粒大小。

所述之產物、彼等之製造方法及彼等之用途代表對習知技術的改良。與以粗粒氧氫氧化鐵及／或氧化鐵為底者相比較，根據本發明之以細粒氧氫氧化鐵及／或氧化鐵為底之細粒可處於更高的應力下，因此對機械及水壓應力表現更大的磨耗耐性。彼等可直接就這樣使用，例如當被用於吸附劑工廠供水純化時，甚至無須粉碎或粗磨由濾餅或擠壓機所最先獲得之粗製乾燥物質，因為粗顆粒當與水接觸時會獨立地分解。此導致隨機的粒度分佈，但顆粒的尺寸不會使它們隨著流動介質而有顯著程度地由吸附器被排放。

絕對無須另外的造粒法，而當使用傳統之（可流動）粉末形式的氧氫氧化鐵時可能是需要的，不管是於壓實期間藉助外來黏著劑或使用極高線性力者。

根據本發明，細粒氧氫氧化鐵或氧化鐵的懸浮液亦可補

五、發明說明 (19)

充傳統的粉末氧氫氧化鐵或氧化鐵。在各情況中之用量係藉此等粉末狀之氧氫氧化鐵或氧化鐵的特性及藉根據本發明產物有關其之機械安定性及磨耗耐性的要求來決定。雖然添加粉末狀顏料通常降低根據本發明之產物的機械強度，但細粒的懸浮液的過濾會較為容易。熟悉該項技術者及在特定應用領域實施之人將能藉一些取向的實驗決定供常期應用之適度的混合比例。

可添加相當於 NaOH 過量之量的 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 或其混合物之含水鹽至鹼性細粒核種之懸浮液直到充分之難溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的沉積物或老化產物及其任何脫水二級產物被沉澱至懸浮之氧化鐵及／或氧氫氧化鐵顆粒上為止。相反地，難溶的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 的沉積物或老化產物及其二級產物可藉添加鹼，如 NaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、KOH、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NH_4OH ，被沉澱至懸浮於 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} 溶液中之氧化鐵及／或氧氫氧化鐵顆粒上。氧化鋁或氫氧鋁亦可自鋁酸鹽懸浮液（如 NaAlO_2 ）中被沉澱至氧化鐵及／或氧氫氧化鐵細粒上。

最先所製得之無定形 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 經時成熟至例如 FeOOH 或 AlOOH 相。此確使以過量使用以製造鹼性核種之氫氧化鈉被完全用盡。由此所獲得之材料亦顯現大的比表面積。正如同上述之奈米顆粒氧氫氧化鐵，材料相當適合用於吸附器中，因為其除了高吸附力外，尚具有高度耐機械負荷性。

五、發明說明（20）

根據本發明之細粒特佳用於液體之清淨，特別是供重金屬的去除。在此工業領域中之較佳應用為水（特別是飲用水）之去污染。近年來已特別注意到由飲用水中去除砷。根據本發明之細粒極為適合此目的，因為利用根據本發明之細粒可達成一濃度，其不僅符合而且實質落在美國權威機構 EPA 所設定之最低限值以下。

為此目的，細粒可被使用於傳統吸附器單元中（諸如已被使用裝載活性碳者）以去除其他種類之污染物。在例如貯水器或類似容器中（選擇性配設攪拌器）之批次操作亦為可行。然而，較佳為使用於連續工廠，如連續流動式吸附器。

因為將被處理成飲用水之未經處理的水一般亦包含諸如藻類和類似有機體之雜質，所以吸附劑的表面（特別是細粒狀吸附劑的外表面）於使用期間通常會被包覆黏滑的沉積物，其阻礙或甚至防止水之流入及欲去除成分之吸附作用。為此理由，需定期將吸附器單元以水逆沖洗。此一處理較佳在低水耗用時間下（見上文），在已被取出作保養之個別單元上進行。吸附劑被旋轉向上，表面所遭受之連帶機械應力會引起非所欲之包覆層被去除，且在動態操作期間反流動方向地被排出。洗水一般被送至污水處理廠。根據本發明之吸附劑業經證明在此處理中特別有效，因為彼等之高強度可使它們迅速被清潔而不會遭受吸附材料之任何顯著損失，而且也不會使被送至供廢水處理之逆沖洗水富含排出的吸附劑材料（其可能高度受到重金屬的污

五、發明說明 (21)

染)。

可能阻塞吸附劑濾芯之雜質可藉一適合之預濾器及二次過濾器予以攔截。

材料磨耗藉根據本發明細粒之抗力及藉吸附劑細粒之適當填裝被減至最小。

具有顆粒大小 $<250\ \mu$ 之氧氫氧化鐵吸附劑之噴霧細粒業經證明是特別理想的，因為彼等導致特佳之填裝密度。

因為根據本發明之細粒不含外來黏著劑，故材料在使用後比較容易丟棄。例如，所吸附的砷可藉熱或化學方法在特殊單元中加以去除，形成成為純物質之氧化鐵顏料，其可被再循環供相同應用之使用或被供應作傳統顏料的用途。視應用及法規而定，吸附器的內容物亦可在未先行移除重金屬的情況下被利用，例如作為著色耐久性建築材料（如混凝土）之用，因為由飲用水中所去除之重金屬以此方式被永久固定化而離開水文循環。

因此，本發明亦提供水處理工廠或水廠，其中有填充根據本發明之細粒的單元被運作，及藉此種單元使水去污染的方法，及該等單元本身。

就許多應用而言，特別是那些其中不需要最大細粒機械強度者，在根據本發明細粒之製造期間，添加粉末顏料為較佳具體例。

因此，舉例來說，若根據本發明所獲得之細粒將於有水流通之吸附器中被用來去除飲用水中砷者，則至多達 40 重量%之市售針鐵礦（如 Bayferrox[®] 920，拜耳 AG，

五、發明說明 (22)

Leverkusen DE) 可被添加至一根據本申請案實施例之核種懸浮液中。

根據本發明產物之 BET 比表面積係根據 DIN 66131 (1993)，藉攜帶氣體法 (He:N₂=90:10)，利用單點法予以
5 測定。於測定前，將樣品在 140°C 下於乾燥氮氣烘烤 1 小時。

為測定砷(III)及砷(V)之吸附作用，將 3 公升的 NaAsO₂ 或 Na₂HAsO₄ 之水溶液 (各自具有約 2-3 毫克/升砷之特定濃度)，於一 5 公升的 PE 瓶中以 3 克欲試驗之樣品處
10 理一特定期間，並使瓶在旋轉輓上移動。經過此特定期間 (如 1 小時)，在氫氧化鐵上 As 離子的砷吸附作用速率，被表達為毫克(As^{3+/5+})/克(FeOOH)·h，由餘留在溶液中之 As^{3+/5+} 離子的平衡所計算而得。

Sb³⁺, Sb⁵⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Cr⁶⁺ 或 Cd²⁺ 離子的吸附作用係以相
15 同方式被測定，其中藉溶解之適當量的 Sb₂O₃, KSb(OH)₆, PbCl₂, NaCrO₄ 或 CdCl₂ 於水中並調整 pH 至 7-9 來建立所需要的濃度。

受污染之氫氧化鐵或溶液之 As, Sb, Cd, Cr, Hg 或 Pb 含量係利用質譜儀 (ICP-MS)，根據 DIN 38406-29(1999)
20 或藉光學發射光譜儀 (ICP-OES)，根據 EN-ISO 11885(1998)，於個情況下以誘導性偶合電漿作為激發劑予以測定。

機械及水壓磨損抗性係利用下述方法評估：將 150 毫升之去礦物質水添加至於 500 毫升 Erlenmeyer 燒瓶中之 10

五、發明說明 (23)

克具有 >0.1 毫米顆粒大小之待試驗的細粒中，使其在 Lab-Shaker 振盪機（來自 Braun, Kühner 型）上，以 250 rpm 旋轉 30 分鐘。然後利用篩子，自懸浮液中分離 >0.1 毫米的部分、乾燥並稱重。所稱出之量和所加入之量的重量比

5 決定磨耗度%。

本發明藉由實施例予以更詳細地描述。實施例係用來說明本方法但並不構成限制。

實施例

10 實施例 1：

在 24°C 下製備 237 公升之具 150 克／公升 FeSO_4 濃度之硫酸鐵水溶液。然後迅速添加 113 公升之 NaOH 水溶液（227 克／公升），然後以每小時每莫耳鐵 40 公升的空氣氧化淡藍色懸浮液 1.5 小時。

- 15 將由此所獲得之黃色懸浮液通過一壓濾機並清洗固體直到殘餘的濾液導電度為 1 mS/cm 。濾餅為可塗開及可揉捏的糊膏形式，在 75°C 下於循環風乾箱中，使其在金屬片上乾燥，直到殘餘水含量為 3 重量%為止。然後粗略研磨經乾燥之材料以製得介於 0.5 及 2 毫米之顆粒大小。然後將
- 20 由此所獲得之硬顆粒直接置於一吸附器槽內。

產物包括 100% 之 $\alpha\text{-FeOOH}$ ，具有一相當短針型式，其中針狀物會聚集形成固體巨視凝聚物。利用一掃描電子顯微照相（如在放大 60000:1 下），針寬經測定為介於 15 和 35 奈米之間，針長介於 150 和 350 奈米之間。針狀物

五、發明說明 (24)

為相當密集的。

BET 比表面積為 122 平方公尺／克。具有原始濃度 2.3 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 2.14 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)·h，而具有原始濃度 2.7 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 2.29 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)·h。

實施例 2：

在 29°C 下製備 800 公升之具 150 克／公升 FeSO_4 濃度之硫酸鐵水溶液並於攪拌中添加 147 公升 NaOH 水溶液 (300 克／公升)，歷時 20 分鐘。然後添加 2.16 公斤之 57% 乙醇酸水溶液至所形成之灰-藍色懸浮液，並以每小時每莫耳鐵 38 公升的空氣進行氧化 7 小時。

將暗褐色懸浮液通過一壓濾機並清洗固體直到殘餘的濾液導電度為 1 mS/cm。在 70°C 下於循環風乾箱中，將濾餅乾燥直到 5 重量％之殘餘水含量，並於一滾筒式壓碎機中將極硬黑褐色乾燥產物粗略研磨至至多達 2 毫米之顆粒大小。利用一篩子分離 <0.2 毫米的細粒部份。

X-射線繞射圖顯示產物包括 100％之 $\alpha\text{-FeOOH}$ 。利用一掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下)，針寬經測定為介於 15 和 20 奈米之間，針長介於 50 和 80 奈米之間。針狀物為相當密集的。BET 比表面積為 202 平方公尺／克。依此所獲得之細粒直接被置入吸附器槽，無需進一步處理。

五、發明說明 (25)

就包含在流水中之污染物而言，細粒顯示一優越的吸附性能並顯現一高度的磨耗耐性（特別是當吸附器槽被逆沖洗引起細粒被強力旋轉向上時）。於 30 分鐘後之磨耗值僅為 1%。

- 5 吸附性能：具有原始濃度 2.4 毫克(As^{3+})/公升 NaAsO_2 的吸附作用速率為 1.0 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)·h，而具有原始濃度 2.8 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 2.07 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)·h。

10 實施例 3：

- 在 30°C 下，於攪拌中將 1.3 公升之 300 克/公升 NaOH 水溶液添加至於 2 小時成熟後之根據實施例 2 所獲得之 α - FeOOH 懸浮液中，並同時以 190 公升之空氣進行後氧化 1 小時。產物如實施例 2 所述予以處理。獲得具 BET 比表
- 15 面積為 130 平方公尺/克之純 α - FeOOH 細粒針狀物。利用一掃描電子顯微照相（如在放大 60000:1 下），針寬經測定為介於 15 和 20 奈米之間，針長介於 50 和 90 奈米之間。針狀物為相當密集的。細粒經證實極為耐機械及水壓的，磨耗值僅為 3.9%。

- 20 吸附性能：具有原始濃度 2.3 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 1.1 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)·h，而具有原始濃度 2.8 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 1.7 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)·h。

五、發明說明 (26)

實施例 4：

在 31°C 下製備 306 公升之 NaOH 水溶液 (45 克/公升)，並於攪拌中迅速添加 43 公升 FeCl₂ 水溶液 (344 克/公升)，並以每小時每莫耳鐵 60 公升的空氣進行氧化。將由此所獲得之暗黃色懸浮液以如實施例 1 相同之方式處理。

X-射線繞射圖顯示產物包括 100% 之 α -FeOOH。利用一掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下)，針寬經測定為介於 15 和 50 奈米之間，針長介於 100 和 200 奈米之間。針狀物為相當密集的。BET 比表面積為 132 平方公尺/克。

依此所獲得之細粒被置入吸附器槽，無需進一步處理。

吸附性能：具有原始濃度 2.4 毫克(As³⁺)/公升之 NaAsO₂ 的吸附作用速率為 2.11 毫克(As³⁺)/克(FeOOH)•h，而具有原始濃度 2.7 毫克(As⁵⁺)/公升之 Na₂HAsO₄ 的吸附作用速率為 2.03 毫克(As⁵⁺)/克(FeOOH)•h。

實施例 5：

在 24°C 下製備 124 公升之 NaOH 水溶液 (114 克/公升)，並於攪拌中迅速添加 171 公升 FeSO₄ 水溶液 (100 克/公升)，然後以每小時每莫耳鐵 10 公升的空氣進行氧化。於氧化完成後立刻添加 56 公升 Fe₂(SO₄)₃ 水溶液 (100 克/公升) 並攪拌 30 分鐘。將由此所獲得之淺黃褐色懸浮液以如實施例 1 相同之方式處理。

五、發明說明 (27)

X-射線繞射圖顯示產物包括 100% 之 α -FeOOH。利用一掃描電子顯微照相（如在放大 60000:1 下），針寬經測定為介於 15 和 35 奈米之間，針長介於 70 和 180 奈米之間。針狀物為相當密集的。BET 比表面積為 131 平方公尺／克。於 30 分鐘後之磨耗值僅為 7 重量%。

吸附性能：具有原始濃度 2.3 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 1.7 毫克(As^{3+})/克(FeOOH) $\cdot$ h，而具有原始濃度 2.7 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 1.2 毫克(As^{5+})/克(FeOOH) $\cdot$ h。

10

實施例 6：

配給 7905 公斤 FeSO_4 ，以水溶解至體積 53.3 立方公尺，將溶液冷卻至 14°C 並添加 1000 公斤 $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 至此溶液中。然後在 14°C 下以 5056 公斤 NaOH （成為具約 300 克／公升的溶液）稀釋所製備之溶液，然後以 4000 立方公尺／小時的空氣氧化至 $>99.5\%$ 之沉澱度。在一壓濾機中清洗該批次直到殘餘的濾液導電度 $<1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，並將糊膏推送過一具 7 毫米孔徑之多孔金屬板，使其形成束狀物。將束狀物在帶式乾燥機中乾燥至約 3% 之殘餘水含量。X-射線繞射圖顯示產物包括 100% 之 α -FeOOH，具有極短針狀物。利用一掃描電子顯微照相（如在放大 60000:1 下），針寬經測定為介於 30 和 50 奈米之間，針長不能被清楚測定，因為針狀物過於密集。BET 比表面積為 145 平方公尺／克。於 30 分鐘後之磨耗值僅為 6%。

20

五、發明說明 (28)

吸附性能：具有原始濃度 2.5 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 1.8 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)•h，而具有原始濃度 2.9 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 1.5 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)•h。

5

實施例 7：

製備 4096 公斤 NaOH (成為具約 300 克/公升的溶液)，以水稀釋至 40 立方公尺。以水溶解 4950 公斤 FeSO_4 以形成 48.5 立方公尺的溶液，冷卻至 15°C ，然後泵
10 送入所製備之 NaOH ，歷時 1 小時。然後以 1500 立方公尺/小時的空氣氧化超過大約 2 小時。在一壓濾機中清洗約 2 立方公尺的核種懸浮液以獲得濾液導電度 $<1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。在 75°C 之乾燥烘箱中乾燥濾餅，並將乾燥材料粗略研磨至 <1.5 毫米之顆粒大小。利用一篩子分離 <0.5 毫米的細粒部
15 份。依此所獲得之材料具有 153 平方公尺/克之 BET 比表面積，且係由 100% 之 $\alpha\text{-FeOOH}$ 所組成。利用一掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下)，針寬經測定為介於 15 和 35 奈米之間，針長介於 50 和 100 奈米之間。針狀物是相當密集的。

20 吸附性能：具有原始濃度 2.7 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 1.7 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)•h，而具有原始濃度 2.8 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 1.4 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)•h。

五、發明說明 (29)

實施例 8：

在室溫下伴隨攪拌地將 FeSO_4 水溶液 (100 克/公升) 添加至根據實施例 7 所製備之 1600 克鹼核種懸浮液 (2.7 % FeOOH)，同時以 130 公升/小時的空氣通氣直到獲得 pH 8 為止。如實施例 7 所述，將所獲得之核種懸浮液過濾、清洗並在 75°C 下乾燥濾餅及粗略研磨至介於 0.5 及 2 毫米之顆粒大小。依此所獲得之材料具有 163 平方公尺/克之 BET 比表面積，且根據 X-射線繞射圖係由 100% 之 α - FeOOH 所組成。掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下) 顯示針狀物是相當密集的。吸附性能：具有原始濃度 2.7 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 2.0 毫克(As^{3+})/克(FeOOH) $\cdot$ h，而具有原始濃度 2.7 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 1.9 毫克(As^{5+})/克(FeOOH) $\cdot$ h；就 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ (原始濃度 3.0 毫克(Sb^{5+})/公升) 而言，吸附作用為 2.5 毫克(Sb^{5+})/克(FeOOH) $\cdot$ h；就 Na_2CrO_4 (原始濃度 47 微克(Cr^{6+})/公升) 而言，有 42 微克(Cr^{6+})/(FeOOH) $\cdot$ h 被吸收。就 PbCl_2 (原始濃度 0.94 毫克(Pb^{2+})/公升) 而言，有 0.46 毫克(Pb^{2+})/(FeOOH) $\cdot$ h 被吸收。

實施例 9：

在 29°C 下，於攪拌中製備 6.4 公升之 NaOH 水溶液 (100 克/公升) 並添加 12.2 公升之硫酸鐵(II)水溶液 (100 克/公升)，同時導入空氣直到獲得 pH 9 為止。由

五、發明說明 (30)

此所獲得之懸浮液以如實施例 1 相同方式處理。材料具有 251 平方公尺／克之 BET 比表面積，且根據 X-射線繞射圖係由 100%之 α -FeOOH 所組成。掃描電子顯微照相顯示相當密集的粗短針狀物。磨耗性能：5%。

- 5 吸附性能：具有原始濃度 2.7 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 1.1 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)·h，而具有原始濃度 2.7 毫克(As^{3+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 1.0 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)·h。

10 實施例 10：

- 製備 4096 公斤 NaOH (成為具約 300 克／公升的溶液)，以水稀釋至 40 立方公尺。以水溶解 4950 公斤 FeSO_4 以形成 48.5 立方公尺的溶液，冷卻至 15°C，然後泵送入所製備之 NaOH，歷時 1 小時。然後以 1500 立方公尺
- 15 /小時的空氣氧化超過大約 2 小時。於攪拌中將 14.4 立方公尺的 FeClSO_4 溶液 (113.4 克／公升) 添加至大約 87 立方公尺之此懸浮液中，再攪拌 30 分鐘。在一壓濾機中清洗該批次直到殘餘的濾液導電度 $<1000 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，並將糊膏推送過一具 7 毫米孔徑之多孔金屬板，使其形成束狀物。
- 20 將束狀物在帶式乾燥機中乾燥至約 5%之殘餘水含量。粗磨乾燥顆粒獲得 2 毫米的顆粒大小。由此所獲得之材料具有 BET 比表面積為 142 平方公尺／克且包括 100%之 α -FeOOH。利用一掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下)，針寬經測定為介於 15 和 50 奈米之間，針長為介於

五、發明說明 (31)

10 和 150 奈米之間。針狀物是相當密集的。

5 吸附性能：具有原始濃度 2.7 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的吸附作用速率為 2.1 毫克(As^{3+})/克(FeOOH) $\cdot$ h，而具有原始濃度 2.8 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 的吸附作用速率為 2.0 毫克(As^{5+})/克(FeOOH) $\cdot$ h；就 CdCl_2 (原始濃度 2.7 毫克(Cd^{2+})/公升) 而言，吸附作用為 1.1 毫克(Cd^{2+})/克(FeOOH) $\cdot$ h；就 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ (原始濃度 2.6 毫克(Sb^{5+})/公升) 而言，其為 1.9 毫克(Sb^{5+})/(FeOOH) $\cdot$ h；就 Sb_2O_3 (原始濃度 2.3 毫克(Sb^{3+})/公升) 而言，其為 2.0 毫克(Sb^{3+})/(FeOOH) $\cdot$ h；就 Na_2CrO_4 (原始濃度 2.6 毫克(Cr^{6+})/公升) 而言，其為 1.1 毫克(Cr^{6+})；就 PbCl_2 (原始濃度 1.6 毫克(Pb^{2+})/公升) 而言，其為 1.57 毫克(Pb^{2+})/(FeOOH) $\cdot$ h。

實施例 11：

15 添加 569 毫升之 MgSO_4 溶液 (100 克/公升) 至 1 公升具 50 克/公升 FeOOH 固體含量之 Bayferrox[®] 920 懸浮液中，然後於攪拌中添加 173 克之 24% 之 NaOH 溶液，並持續攪拌又 15 分鐘。在一吸濾機中清洗黃色懸浮液以獲得 1 mS/cm 之殘餘濾液導電度，並將濾餅於 75°C 之乾燥烘箱中
20 乾燥至 <2% 之殘餘水含量。將產物造粒至介於 0.5 和 2 毫米的顆粒大小。並將此細粒用作砷之吸附。

X-射線繞射圖顯示產物包括 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下) 顯示 $\alpha\text{-FeOOH}$ 型針狀物是密集的或藉無定形層而膠黏在一起。因此，與

五、發明說明 (32)

Bayferrox[®] 920 (BET 約 15 平方公尺/克) 相較, BET 比表面積為 43 平方公尺/克。於 30 分鐘後之磨耗值僅 11 %。

就具有原始濃度 2.6 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的水溶液而言, 5 吸附作用速率為 1.2 毫克(As^{3+})/克(FeOOH) $\cdot$ h, 而就具有原始濃度 2.7 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 溶液而言, 為 1.5 毫克(As^{5+})/克(FeOOH) $\cdot$ h。

實施例 12:

10 於攪拌中添加 46 毫升之 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 (100 克/公升 Al_2O_3) 至 950 克 α - FeOOH 鹼性奈米核種之懸浮液 (固體含量: 5.26 克/公升 FeOOH , 1.14% NaOH) 中, 並持續攪拌又 15 分鐘。在一吸濾機中清洗褐色懸浮液以獲得 1 mS/cm 之殘餘濾液導電度, 並將濾餅於 75°C 之乾燥烘箱中 15 乾燥至 <2% 之殘餘水含量。將產物造粒至介於 0.5 和 2 毫米的顆粒大小。並將此細粒用作砷之吸附。

產物之 X-射線繞射圖顯示僅有 α - FeOOH , 其如同掃描電子顯微照相所見, 係以極短且極密集的針狀物存在。BET 比表面積為 102 平方公尺/克。於 30 分鐘後之磨耗 20 值僅 5%。

就具有原始濃度 2.6 毫克(As^{3+})/公升之 NaAsO_2 的水溶液而言, 吸附作用速率為 2.0 毫克(As^{3+})/克(FeOOH) $\cdot$ h, 而就具有原始濃度 2.1 毫克(As^{5+})/公升之 Na_2HAsO_4 溶液而言, 為 1.5 毫克(As^{5+})/克(FeOOH) $\cdot$ h。

五、發明說明 (33)

實施例 13：

將 3100 公斤之 NaOH (成為一種 100 克／公升強度的水溶液) 混入配設有一攪拌器之反應容器中，然後以冷水稀
5 釋至 31 立方公尺的總體積。此溶液的溫度為 26°C。

將 3800 公斤 FeSO₄ 溶解於水中至 38 立方公尺的總體積，冷卻至 13-14°C，隨後於 40 分鐘內，邊攪拌邊將其泵送至 NaOH-溶液。然後以 2500 立方公尺／小時的空氣量氧化形成的懸浮液超過 75 分鐘的時間。

10 隨後，伴隨攪拌地於連續混入 1300 立方公尺／小時的空氣流下，添加 18.2 立方公尺的 FeSO₄ 水溶液 (100 克／公升強度)。

通過一壓濾機中過濾核種懸浮液，並清洗固體直到殘餘的濾液導電度為 <1 mS/cm。將濾糊壓迫通過一多孔金屬
15 板，並在一帶式乾燥機中乾燥至約 <20 重量％之殘餘水含量。然後粉碎依此所獲得之材料至 <2 毫米的顆粒大小。利用一篩子分離出 <0.5 毫米的微細部分。

X-射線繞射圖顯示產物包括 100％之 α -FeOOH。利用一掃描電子顯微照相 (如在放大 60000:1 下)，針寬經測定
20 為介於 15 和 35 奈米之間，針長於介於 50 和 300 奈米之間變化很大。細粒是相當密集的。依此所獲得材料之 BET 比表面積為 145 平方公尺／克。於 30 分鐘後之磨耗值僅 5.1%。

五、發明說明 (34)

具體實施例 14

將根據實施例 1 至 13 所製得之吸收性細粒 (典型介於 0.5 和 2 毫米之間或為粉末形式) 置於如圖 1 或 2 所示之接觸室中。過濾單元在 0.1 巴的壓力差下顯現每分鐘 2000 5 毫升的流速 (以空氣作為流體)。

【圖式簡單說明】

圖 1a 敘述一種具氫氧化鐵吸附劑之吸附器槽，

圖 1b 敘述一種具氫氧化鐵吸附劑之錐形吸附器槽，

10 圖 2a 敘述一種具包含氧氫氧化鐵之吸附器濾芯及外殼之吸附器槽，

圖 2b 敘述一種反向操作(相較於圖 2a)之吸附槽，

圖 3 敘述一種具氧氫氧化鐵吸附劑之濾芯殼，

15 圖 4 敘述一種具氧化鐵或氧氫氧化鐵吸附劑細粒之吸附器槽，

圖 5 敘述一種氫氧化鐵細粒之袋式過濾器。

【主要元件符號說明】

圖 1a, 1b

20	1	吸附器外殼
	2	吸附劑顆粒
	3	進水管口
	4	出水管口
	5	具液體分佈通道之第一平面過濾層

五、發明說明 (35)

6 具液體分佈通道之第二平面過濾層

圖 2a, 2b, 3

1 進入或排放管

2 密封環

5 3 過濾板

4 吸附器濾芯

5 具氧氫氧化鐵細粒之接觸室

6 進水管

7 預濾器或後濾器

10 9 基底部分

10 過濾板

11 預濾器或後濾器

12 排放或進入管

圖 5

15 1 過濾袋

2 氧化鐵或氧氫氧化鐵吸附劑

3 懸浮裝置

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

吸附作用容器

)

本發明係有關一種包含具大比表面積之任意修飾的細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵之顆粒或細粒之過濾單元、彼等之製造方法及彼等於過濾單元中用途。

英文發明摘要（發明之名稱： Adsorption vessels

)

The present invention concerns a filtration unit containing pellets or granules of fine particle iron oxides and/or iron oxyhydroxides in any modification with a large specific surface area, processes for their production and their use in the filtration units.

六、申請專利範圍

1. 一種適合介質流通供去除液體中之污染物的過濾單元，係由一濾芯外殼(4)（其包含一具有位在中央之入口管(6)的容器），於前端互相面對面之平面過濾層(3)、(10)，確保待處理之液體的流入(1)與流出(12)的蓋板，以及一基底部分(9)所組成，其特徵在於濾芯外殼(4)包含一床顆粒形式之細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵(iron oxyhydroxide)之凝聚物，其中細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵具有 50 至 500 平方公尺／克之 BET 表面積，及具有粒徑為至多 500 奈米之界定的構造，凝聚物可視情況包含具 BET 表面積低於上述限制之氧化鐵顏料，其中此等之最大容量為可使裝料對流動介質所施加於其上之力的抗力足夠大到不致使流動介質施加於裝料上的應力導致裝料之非所欲的磨耗；因此根據要求，待清淨的液體係經過進料管口(1)、入口管(6)、過濾籃(7)、於底室(9)中之任何過濾材料(8)、下方之玻璃板(10)、接著是接觸室(4)之吸附劑材料(5)、上方之玻璃板(3)、具過濾材料之蓋板室(2)、然後是經由排放管口之出口管(12)。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之過濾單元，其中細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵具有 80 至 200 平方公尺／克之 BET 表面積。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之過濾單元，其特徵在於外殼室(4)可藉一插入式或螺旋配件與蓋板(13)及／或

六、申請專利範圍

基底部分(9)分離。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於入口管可自濾芯外殼移除。
5. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於供去除氣體中之污染物的平面過濾單元(3,10)係由疏水性薄膜所組成。
6. 根據申請專利範圍第 5 項之過濾單元，其特徵在於疏水性薄膜係由聚四氟乙烯所組成。
7. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於供去除水溶液中之污染物的平面過濾單元(3,10)係由親水性薄膜所組成。
8. 根據申請專利範圍第 7 項之過濾單元，其特徵在於親水性薄膜為薄膜吸附器。
9. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於薄膜具有 0.2 至 0.5 微米範圍之孔徑。
10. 根據申請專利範圍第 9 項之過濾單元，其中該薄膜具有 0.2 微米之孔徑。
11. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於至少一個平面過濾單元(3,10)被支撐在一或兩側。
12. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於蓋板包含一供逸出氣體之閥。
13. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於外殼室(4)為頂端呈平面的圓錐形。
14. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵

六、申請專利範圍

在於流動係以如申請專利範圍第 1 項所述相反的方向進行。

15. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於介質為液體。

5 16. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項之過濾單元，其特徵在於介質為水。

10 17. 一種製造顆粒形式之細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵之凝聚物的方法，其特徵在於先根據本身習知的方法製備一種具有 50 至 500 平方公尺／克之 BET 面積，及具有粒徑為至多 500 奈米之界定的構造，之細粒氧化鐵及／或氧氫氧化鐵的水懸浮液，及之後移除溶解於其中之水及組成，其係藉由起初僅去除懸浮液中之水，並將由此所獲得之殘餘物再分散於水中，過濾所獲得之懸浮液，使所獲得成為殘餘物之濾餅完全脫水並粉碎由此所獲得之材料至所需要的形狀及／或尺寸或部分將其脫水以獲得一適當之固態，及使由此所獲得之糊膏進行成形操作，接著隨後另外乾燥直到達到具有磨耗值為 12% 或以下之顆粒狀態為止；

20

或

藉由過濾懸浮液並清洗殘餘物直到其為低鹽為止，使所獲得成為殘餘物且為一種固體至半固體糊膏形式之濾餅完全脫水，隨後粉碎由此所獲得之材料至所需要的形狀及／或尺寸或部分將其脫水以獲得一充分之固

六、申請專利範圍

態，及使由此所獲得之糊膏進行成形操作，接著隨後另外乾燥直到達到具有磨耗值為 12%或以下之顆粒狀態為止，及視情況使由此所獲得之材料藉研磨或粗磨進行更密集的粉碎，直到達到磨耗值為 12%或以下為止。

5

18. 根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中該細粒氧化鐵及/或氧氫氧化鐵具有 80 至 200 平方公尺/克之 BET 表面積。

19. 根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中來自懸浮液中的水係藉由蒸發被移除。

10

20. 根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中該殘餘物不含有鹽。

21. 一種製造具有粒徑為至多 500 奈米之界定的構造之吸附劑之方法，其特徵在於

15

(a) 將鋁、鎂及/或鈦之氧化物或(氧)氫氧化物或老化產物或其脫水二級產物混入氧化鐵及/或氧氫氧化鐵之水懸浮液（包括 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ）中，然後

(b1) 使懸浮液乾燥直到其達成一固態，然後將固體材料機械粉碎至所欲之形狀及/或尺寸

20

或

(b2) 使懸浮液進行機械成形，視情況於預乾燥後之半固體狀態中，接著（另外）乾燥直到達到一固態為止。

22. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其特徵在

六、申請專利範圍

於氧化鐵及／或氧氫氧化鐵包含以 α , β , γ , δ , δ' , ϵ 及／或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相、氫化鐵及混合及中間相為底之結構。

23. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其特徵在於除了氧化鐵及／或氧氫氧化鐵外或取代氧化鐵及／或氧氫氧化鐵，亦可使用碳酸鐵。

24. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其特徵在於氧化鐵及／或氧氫氧化鐵係以元素 Fe、Al、Mg、Ti 之氧化物及／或氫氧化物固化。

25. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其特徵在於市售顏料被用作氧化鐵及／或(氧)氫氧化鐵。

26. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其特徵在於透明顏料被用作氧化鐵及／或(氧)氫氧化鐵。

27. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其特徵在於由碳酸鹽、氯化物、氟化物、硝酸鹽、硫酸鹽及亞硫酸鹽系列而來之鹽類被用來沉澱 Al、Mg 或 Ti 之氧化物及／或(氧)氫氧化物。

28. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其中所獲得之凝聚物係用於根據申請專利範圍第 1 至 16 項之單元及工廠中。

29. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其中所獲得之凝聚物係供氣體之純化。

30. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其中所獲得之凝聚物係供液體之純化。

六、申請專利範圍

31. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其中所獲得之凝聚物係供水之純化。
32. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其中所獲得之凝聚物係供去除水中之重金屬以及含磷、銻、
5 鉍、硒、碲及氟之化合物。
33. 根據申請專利範圍第 17 或 21 項之方法，其中所獲得之凝聚物係供去除水中之砷化合物。

裝

訂

線

I296997
90123512

1/7

專利申請案第 90123512 號
ROC Patent Appln. No. 90123512
中文圖式書修正頁 - 附件(10)
Amended Page of the Chinese Drawings - Encl. (IV)
(民國 97 年 1 月 23 日送呈)
(Submitted on January 23, 2008)

公告本

圖 1a

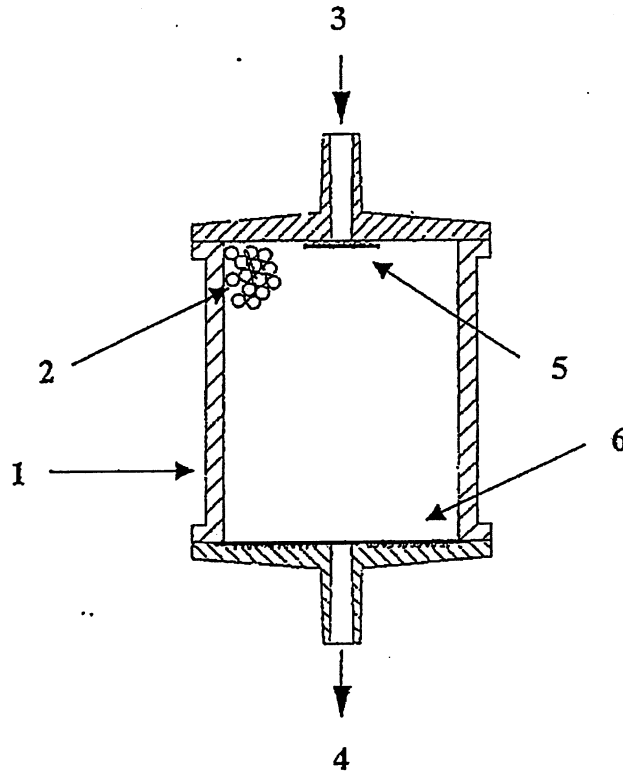
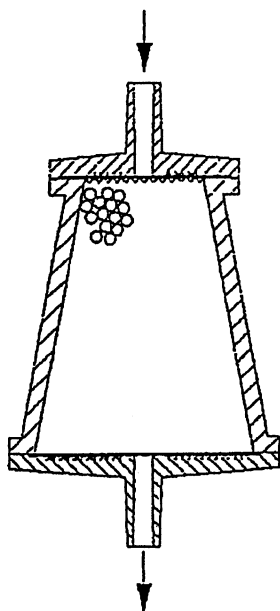


圖 1b



: 圖 2a

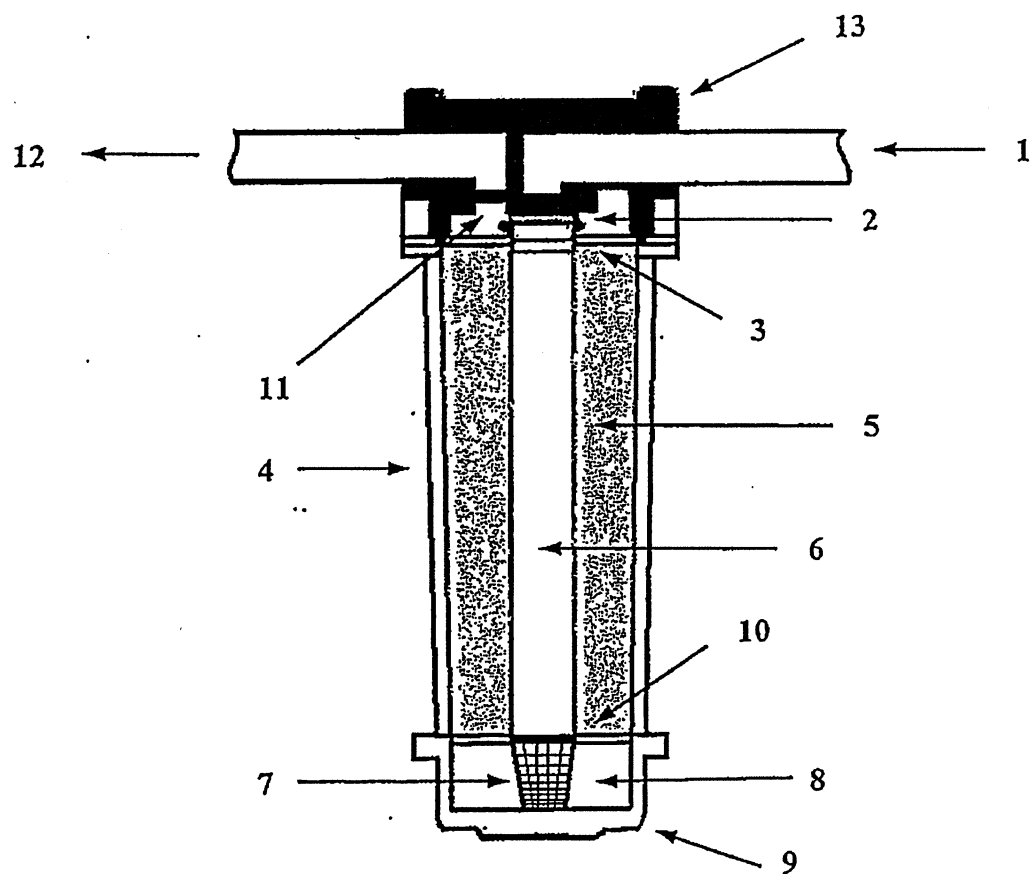


圖 2b

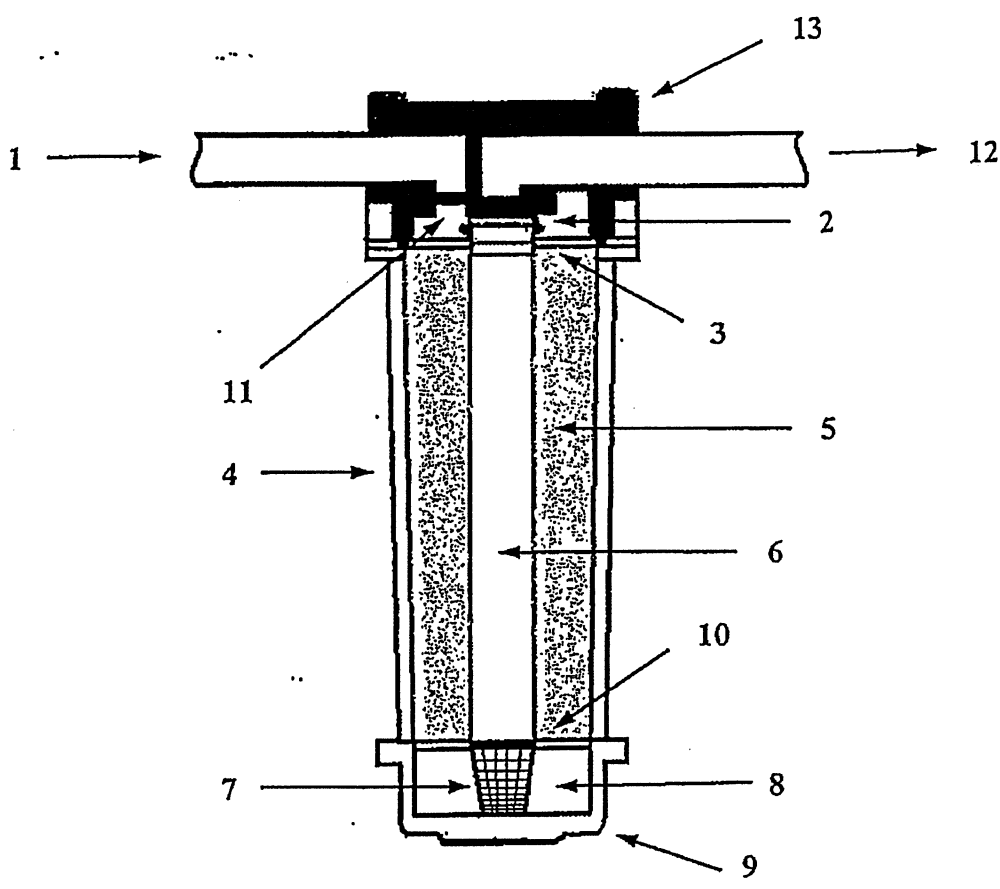


圖 3

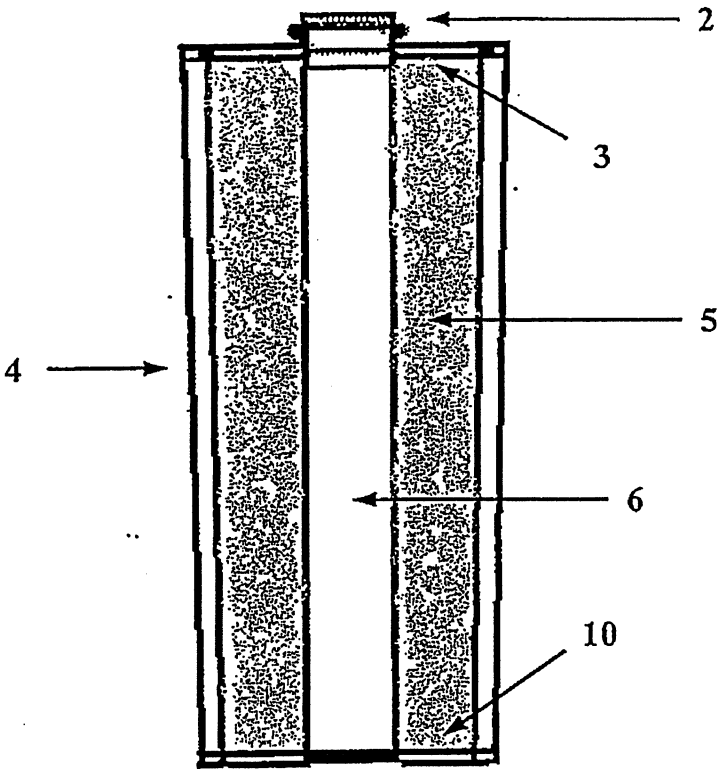


圖 4

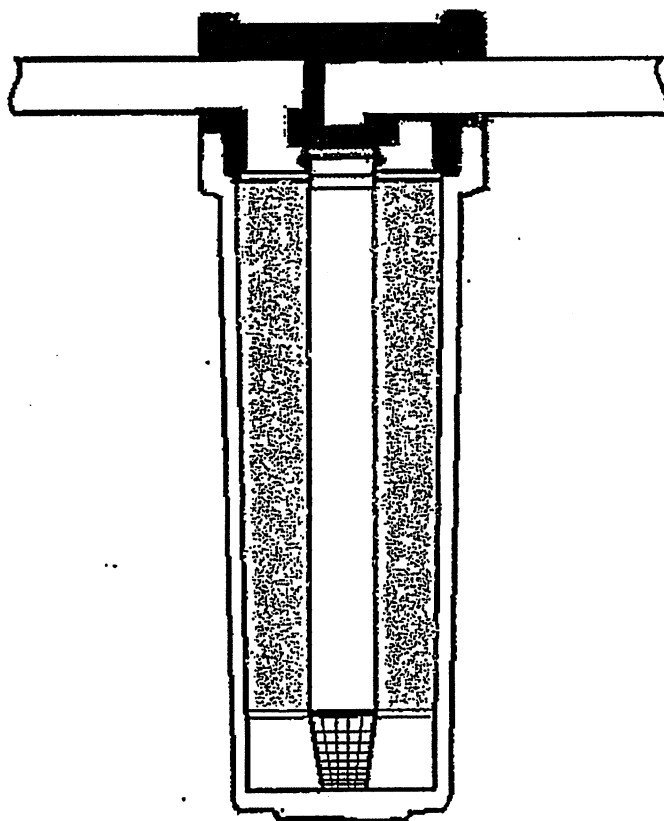
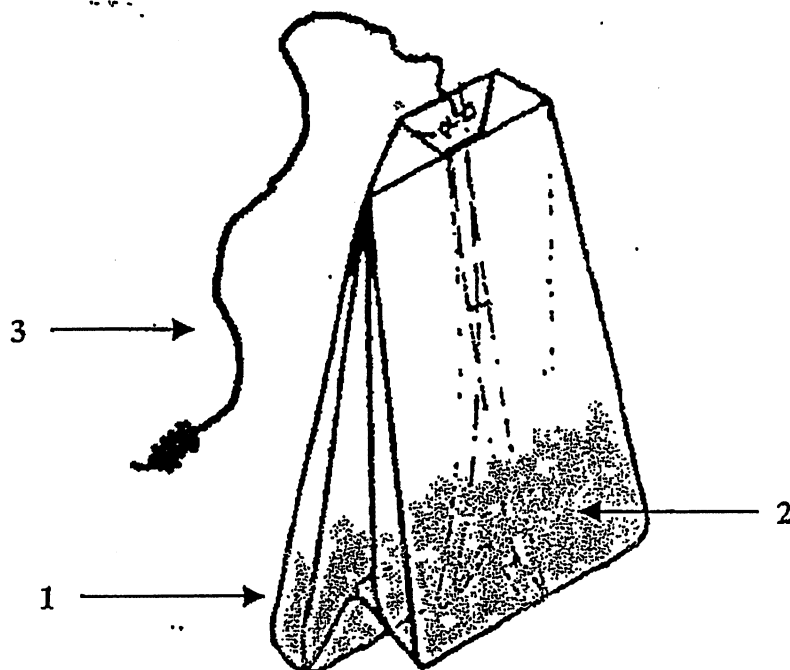


圖 5



5

10

15