

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5376745号
(P5376745)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int.Cl.

F I

CO2F 1/28 (2006.01)
 BO1D 61/16 (2006.01)
 BO1D 63/08 (2006.01)
 BO1D 71/36 (2006.01)
 BO1J 20/06 (2006.01)

CO2F 1/28 E
 CO2F 1/28 B
 CO2F 1/28 K
 CO2F 1/28 P
 BO1D 61/16

請求項の数 9 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-530423 (P2002-530423)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)
 (65) 公表番号 特表2004-509753 (P2004-509753A)
 (43) 公表日 平成16年4月2日 (2004.4.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2001/010930
 (87) 国際公開番号 W02002/026633
 (87) 国際公開日 平成14年4月4日 (2002.4.4)
 審査請求日 平成20年8月6日 (2008.8.6)
 (31) 優先権主張番号 100 47 996.0
 (32) 優先日 平成12年9月26日 (2000.9.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 100 47 997.9
 (32) 優先日 平成12年9月26日 (2000.9.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 504419760
 ランクセス ドイチュラント ゲゼルシャ
 フト ミット ベシュレンクテル ハフツ
 ング
 Lanxess Deutschland
 GmbH
 ドイツ連邦共和国 レーファークーゼン (番地なし)
 D-51369 Leverkusen,
 Germany
 (74) 復代理人 100143959
 弁理士 住吉 秀一
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸着容器および酸化鉄吸着剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中心に配置された流入管 (6) を有する容器、端部で互いに向かい合う平坦なフィルター層 (3)、(10) からなるカートリッジハウジング (4)、浄化すべき流体の流入 (1) および流出 (12) を保証するふたおよび底部空間 (9) からなる、液体から汚染物質を除去するために媒体が流動する濾過ユニットにおいて、フィルターカートリッジハウジング (4) が微粒子の形の $0.2 \sim 40 \text{ mm}$ の粒度を有する微細なオキシ水酸化鉄の凝結物の層を含有し、その際微細なオキシ水酸化鉄が $50 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有する $\alpha\text{-FeOOH}$ であり、浄化すべき液体が目的に合わせて、流入口 (1)、流入管 (6)、シープバスケット (7)、底部空間 (9)、下側フリット板 (10) を通過し、その後接触室 (4) 内の吸着剤材料 (5)、上側フリット板 (3) および濾過材料 (2) を有するふた空間を通過し、更に流出口を介して流出管 (12) を離れることを特徴とする濾過ユニット。

【請求項 2】

底部空間 (9) がさらにフィルター材料 (8) を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の濾過ユニット。

【請求項 3】

凝結物の層を含有し、 $\alpha\text{-FeOOH}$ である微細なオキシ水酸化鉄が $80 \sim 200 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 表面積を有することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の濾過ユニット。

【請求項 4】

凝結物の層を含有し、 $\alpha\text{-FeOOH}$ である微細なオキシ水酸化鉄が4～50nmの針の幅を有することを特徴とする、請求項1から3までのいずれか1項に記載の濾過ユニット。

【請求項5】

凝結物の層を含有し、該凝結物が12質量%以下の機械的および水圧的な摩耗抵抗を有することを特徴とする、請求項1から4までのいずれか1項に記載の濾過ユニット。

【請求項6】

液体を浄化するための請求項1から5までのいずれか1項に記載の濾過ユニットの使用。

【請求項7】

液体の浄化が水処理であることを特徴とする、請求項6に記載の使用。

【請求項8】

水処理が、重金属および燐化合物、アンチモン化合物、ベリリウム化合物、セレン化合物、テルル化合物およびシアノ化合物の水からの除去を含むことを特徴とする、請求項7に記載の使用。

【請求項9】

水処理が、砒素化合物の水からの除去を含むことを特徴とする、請求項7に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、処理すべき液体が流動する吸着容器、特に飲料水から砒素または重金属を除去するために、水不溶性吸着媒体、特に（オキシ）水酸化鉄が使用される、粒状化または粉末化された固体が充填されたフィルター吸着容器に関する。この装置は、例えば家庭で、衛生および飲料用の水供給手段に取り付けることができる。

【0002】

本発明は更に本発明の濾過ユニットに装填するための（オキシ）水酸化鉄吸着剤の製造方法に関する。

【0003】

国立科学アカデミーの研究は、1999年に飲料水中の砒素が水膨れ、肺ガンおよび皮膚ガンを引き起こすことを確認した。

【0004】

特に井戸水、水道水または飲料水が一般に砒素または他の重金属で汚染されている地域で、近くに適当な飲料水処理設備がないか、または汚染物質を連続的に除去する処理をする適当な装置がないという問題にしばしば直面する。

【0005】

吸着媒体を含有することができる、液体、特に汚染された水を浄化するフィルターカートリッジは種々の構成が知られている。

【0006】

水から固体を除去するために、例えば適当なハウジング中で、膜フィルターキャンドルが使用される。

【0007】

Brita Wasser Filter Systeme社は液体処理用カートリッジおよび装置を開示した（ドイツ特許公開第19905601号、ドイツ特許公開第19915829号、ドイツ特許公開第19814008号、ドイツ特許公開第19615102号、ドイツ特許公開第4304536号、米国特許第6099728号）。これらの装置は飲料水を使用する直前に家庭のつば内の飲料水の完全なまたは部分的な脱塩にきわめて適している。

【0008】

米国特許第4064876号はポリエステルウレタンフォーム層とガラス繊維層の間に活性炭粒子の層を有するフィルターカートリッジとして形成された濾過ユニットを開示す

10

20

30

40

50

る。

【0009】

ドイツ特許公開第19816871号(サルトリウス)は流体から汚染物質を除去する濾過ユニットを開示する。

【0010】

ロシア特許第2027676号は水道の蛇口への接続部を有する飲料水浄化用吸着剤を有するカートリッジフィルターを開示する。

【0011】

ハンガリー特許第00209500号はイオン交換材料、活性炭、フィルター砂、ゼオライト、酸化アルミニウムおよび赤土の混合物を充填した、水から放射性物質および重金属を除去するフィルターカートリッジを開示する。

10

【0012】

通常のこれらの吸着剤カートリッジは活性炭またはイオン交換樹脂が充填されている。しかし活性炭は、水性系で生じる砒素塩および重金属塩を、活性炭の低い吸着能力のために、十分な程度で除去できないという欠点を有し、カートリッジの使用時間に影響する。

【0013】

イオン交換樹脂は、水溶液からイオンをきわめて非選択的に結合し、吸着中に競合する反応が頻繁に起きる欠点を有する。イオン交換体の他の欠点は、イオン交換体の吸着能力が水のpH値にきわめて依存し、水のpH値調節に多くの量の化学薬品が必要であることであり、吸着剤カートリッジを家庭で使用する場合に実施できない。

20

【0014】

酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄を基礎とするものを含む接触粒状物および吸着剤粒状物はすでに記載されている。これらは主に連続処理に使用され、これらの粒状物が一般にタワー状またはカラム状装置に見出され、処理すべき媒体が装置を流動し、粒状物の外側表面および内側表面で化学反応、物理反応または吸着工程が進行する。この目的のために、粉末材料は、媒体の流動方向で圧縮され、結果として装置が閉鎖するまで流動抵抗が増加するので、使用できない。逆流により装置が浄化される場合は、多くの量の粉末が排出され、消失するかまたは排水の許容できない汚染を生じる。

【0015】

しかし流動媒体は、粒状物に力を行行使し、この力は粒状物の磨耗を生じおよび／または粒状物を激しく攪拌するまで移動する。結果として粒状物は互いに衝突し、従って好ましくない磨耗を生じる。これは接触材料または吸着材料の損失および処理される媒体の汚染を生じる。

30

【0016】

ガス浄化において、排ガス中の、硫化水素、メルカプタン、青酸、他の燐、砒素、アンチモン、硫黄、セレン、テルル化合物、シアノ化合物、重金属化合物のような好ましくない成分と結合する吸着剤中で媒体が使用される。HF、HCl、H₂S、SO_x、NO_xのようなガスを吸着することが可能である。

【0017】

乾燥ガス用のフィルターカートリッジは、例えば米国特許第5110330号に記載される。

40

【0018】

廃油および他の汚染された有機溶剤から燐、砒素、アンチモン、セレン、テルル、シアノ化合物および重金属化合物を除去することが可能である。

【0019】

酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄を基礎とする接触粒状物および吸着剤粒状物は気相または液相中で化学反応に触媒作用するために使用される。

【0020】

吸着媒体を使用して水性系から微量の物質および汚染物質を除去するために種々の形式の方法が知られている。

50

【0021】

水から汚染物質を除去するために、ドイツ特許公開第3800873号は多孔質材料、例えば微細から中程度の粒度を有する疎水性白亜を基礎とする吸着媒体を記載する。

【0022】

ドイツ特許公開第3703169号は天然水を処理するための粒状化フィルター物質の製造方法を記載する。流動床中でカオリンの水性懸濁液を粉末状ドロマイトを添加して粒状化することにより吸着剤を製造する。引き続き粒状物を900～950℃で焼成する。

【0023】

ドイツ特許公開第4034417号は排ガスおよび排水を浄化するためのきわめて反応性の試薬を使用して製造する方法を記載する。多孔質であり、約200m²/gの表面積を有する限り製造できるクレー、石粉、フライダストおよびフライアッシュを添加するCa(OH)₂の混合物が記載される。

10

【0024】

前記方法およびこの目的のために使用される接触手段は、浄化すべき媒体成分の選択的吸着に関係するそれぞれの成分、すなわち活性吸着剤が、成形して粒状物を形成するために多くの量の添加剤を有しなければならない欠点を有する。結果として除去すべき水汚染物質の結合能力がかなり低下する。更に前記物質の後での処理または他の処理は、結合剤として使用される異種物質をまず再び除去しなければならないので、問題である。

【0025】

ドイツ特許公開第4214487号は水から不純物を除去する方法および反応器を記載する。流れが漏斗状反応器を水平方向に通過し、反応器内で水不純物のために使用される吸着剤はブロック形の微細な水酸化鉄である。この方法の欠点は、ブロック形水酸化鉄の使用であり、この物質は、水と水酸化鉄の間の密度の少ない相違により、反応器がきわめて低い流動速度でのみ運転することができ、すでに汚染物質が装填されている場合は、吸着剤が水と一緒に反応器から排出される危険があるという事実を生じることである。

20

【0026】

特開昭55-132633号は砒素の吸着剤としてアルミニウム製造の副生成物としての粒状赤土を記載する。これはFe₂O₃、Al₂O₃およびSiO₂からなる。粒状物の安定性および粒状化法はここでは報告されていない。この吸着剤の他の欠点は、生成物組成の安定性の欠如、不確実な使用可能性および飲料水の起こりうる汚染である。アルミニウムはアルツハイマー病の発展を促進する疑いがあるので、アルミニウムでの汚染は特に回避すべきである。

30

【0027】

ドイツ特許公開第19826186号は水酸化鉄含有吸着剤の製造方法を記載する。水性ポリマー分散液を水に分散できる形の水酸化鉄に混合する。この混合物を引き続き乾燥して固体の状態を達成し、引き続き固体の材料を機械的に粉碎して所望の形状および／または大きさにするか、または混合物を場合により予め乾燥した後に成形し、引き続き最終乾燥して固体の状態を達成する。結果として水酸化鉄がポリマーに強固に埋め込まれ、排水または排ガス中に通常存在する汚染物質への高い結合能力を有すると言われる材料が得られる。

40

【0028】

この方法の欠点は、有機材料の濾過および／または磨耗により付加的に処理すべき水を汚染する有機結合剤の使用である。更に吸着剤化合物のかなり長い使用により安定性が保証されない。有機結合剤はバクテリアおよび他の微生物への栄養媒体としても利用することができ、従って微生物での接触物の集落化および微生物による媒体の汚染の危険が存在する。

【0029】

原則的に吸着剤の製造に必要な種々の形式の助剤の存在は、純粋な物質の利用が物質の混合物を使用する場合より問題が少ないので、使用される吸着剤の後処理、再循環または他の処理で不利である。従って、例えばコンクリートを着色するための顔料としての酸化

50

鉄を基礎とする吸着材料の他の処理でのポリマー結合剤は、これらの結合剤が液体コンクリート中の顔料の分散を妨害するので、不利である。

【0030】

ドイツ特許公開第4320003号はコロイド状または粒状水酸化鉄を使用して地下水から溶解した砒素を除去する方法を記載する。微細な、懸濁した水酸化鉄（III）生成物の使用に関して、ここで水酸化鉄懸濁液を、高い外部または内部の多孔率を有する粒状物質または他の支持体が充填された固定床フィルターに導入することが勧められる。この方法は吸着剤、支持体＋水酸化鉄にもとづき、低い比負荷能力しか達成できないという欠点を伴う。更に支持体と水酸化鉄の間に弱い結合しか存在せず、砒素含有水での引き続く処理において水酸化鉄または砒酸鉄が排出する危険が存在する。この刊行物には更に固定床反応器の吸着材料として粒状水酸化鉄の使用が記載される。－5℃より低い温度で酸性鉄（III）塩溶液の中和により得られる水酸化鉄の凍結コンディショニング（凍結乾燥）を介して粒状水酸化鉄を製造する。この製造方法は多くのエネルギーを消費し、高い塩汚染を有する排水を生じる。更にこの製造方法の結果は低い機械的安定性を有するきわめて小さい粒のみを生じる。これは、固定床反応器で使用する場合に、作業の経過中に粒子の機械的磨耗により粒度範囲が部分的に減少する事実を生じ、更に負荷されたまたは負荷されない吸着媒体の微細な粒子が反応器から排出する事実を生じる。この粒状物の他の欠点は、粒状物が、例えばかなり長い乾燥アイドル時間の結果として水を消失した場合に、砒素化合物に関する吸着能力がかなり低下することである。

【0031】

米国特許第5948726号は、（a）コロイド状金属酸化物またはメタロイド酸化物の架橋性結合剤、（b）金属酸化物のような酸化物吸着剤、（c）成分（a）および（b）を架橋する酸の混合物から十分に多くの量の水を取り除き、吸着剤／結合剤系を形成することにより製造される、吸着剤／結合剤系を記載する。実施例の説明から明らかなように使用される結合剤はコロイド状粘土または酸化アルミニウムである。

【0032】

この組成物の欠点は、製造に必要な酸の使用（第9欄、4行目）であり、組成物が純粋な物質でなく、不均質な物質であり、不均質な物質が吸着剤の製造および再生に好ましくないだけでなく、例えば埋め立て地での廃棄処理または最終堆積物に関しても好ましくない状況である。この刊行物の開示内容の範囲は砒素の吸着に適した吸着剤を含んであるが、具体的な例が示されていない。酸化アルミニウムが砒素の吸着能力に関して酸化鉄にかなり劣っていることが知られている。

【0033】

水処理のために、有利にはしばしば並列に配置された群で運転される、連続的に運転される吸着装置を使用する。例えば飲料水を有機不純物から分離するために、吸着装置に活性炭を充填する。ピーク消費時間に、存在する吸着装置が流動速度が設計限界最大値を上回らないように並列に運転される。低い水消費時間の間に個々の吸着剤を運転から取り出し、この間に、例えば特別な負荷にさらされた吸着材料を、以下に詳細に説明するように修理することができる。

【0034】

高い直線力の使用による、例えば粉末状酸化鉄の圧縮により製造できる粒状物の使用は、すでに記載されている。この粒状物は液体コンクリートを均質に着色するためにすでに記載された。圧縮での高い直線力の使用は多くのエネルギーを必要とし、費用がかかり、圧縮材料の安定性は吸着装置でかなり長い時間にわたり不十分である。従ってこれらの材料は、水の浄化に、例えば吸着装置、特に連続的に運転される吸着装置で使用することは考慮されていない。特に逆洗浄による吸着装置の修理または洗浄の間にこれらの粒状物は粒状物の組み合わせた攪拌の結果として、多くの量の物質を消失する。逆洗浄水は磨耗のためにきわめて濁る。これはいくつかの理由から許容されない。第一に吸着剤材料が消失し、これが長い使用時間後に、不純物できわめて負荷され、従って毒性的に危険である。排水流が磨耗物で汚染され、磨耗物は沈殿、従ってパイプ装置の損傷を生じ、最後に汚水

処理装置が、いくつかの理由で示されるように、不利に物理的および毒性的に汚染される。

【0035】

本発明の課題は、充填媒体の吸着性能により溶解した汚染物質の多くの除去を保証し、同時に吸着装置ハウジング中の機械的および水圧の負荷に耐え、更に設置されたフィルターの濾過性能の結果として、安全に、懸濁した不純物または場合により汚染物質が負荷された磨耗した吸着剤部分の排出を防ぐために、接触媒体または吸着／反応媒体としてオキシ水酸化鉄粒子または酸化鉄粒子を使用して飲料水、サービス水、ミネラルウォーター、庭用水、農業用水、聖水および治療用水から砒素および重金属を除去する濾過ユニットを提供することである。

10

【0036】

本発明の接触媒体または吸着媒体／反応媒体、その製造、その使用およびこれらが充填された装置はこの複雑な課題を達成する。

【0037】

前記課題は、流入および流出オリフィスが備えられたプラスチック、木材、ガラス、セラミック、金属または複合材料のハウジングからなる濾過ユニットにより解決される。適当な形式の構成の例は図1 aおよび1 bに示される。このハウジングはドイツ特許公開第19816871号に広い範囲で示される。流入および流出オリフィスは当該するハウジング空間から分離され、ハウジング空間は平坦なフィルター系に包囲されるオキシ水酸化鉄吸着媒体の層からなる。処理すべき液体は第1平坦フィルター層、吸着剤粒子、第2平坦フィルター層および流出オリフィスを順次通過する。ハウジング空間は吸着剤粒子で完全にまたは部分的に充填される。ハウジング空間は有利には円錐形または角錐形であるが、円筒形、球形、平行六面体またはらせん形であってもよい。ハウジング空間の先細り（図1 b）により、濾過を任意の所望の層で行うことができ、吸着剤粒子の層の間にバイパスを形成しなくてよく、これにより濾過すべき液体を妨害されずに吸着せずに通過することができる。全ハウジング空間の97～99%を占める吸着剤粒子の層でハウジング空間を充填することにより、浄化すべき液体の高い流動速度が保証され、それというのも吸着剤粒子の安定性により流入液体に低い抵抗が直面するからである。

20

【0038】

本発明の有利な構成において、ハウジング空間は、先細り部分で上部を切った円錐または角錐として形成される。

30

【0039】

平坦フィルター層に関しては、使用分野に依存して、種々の材料が、例えばドイツ特許公開第19816871号に示される。

【0040】

吸着剤容器の改良された構成は、図2 aおよび2 bに示される。これらはそれぞれ長手方向の断面図で家庭用フィルター装置を示す。

【0041】

頭部端部（3）および底部端部（10）にフィルタープレートが配置され、中心に流入管（6）が配置されるオキシ水酸化鉄吸着材料（5）を有する吸着剤ハウジング（4）は、ねじ込み継ぎ手を介して頭部端部でふた（13）によりおよび底部端部で接続部の回転によりねじ込み継ぎ手を介して底部支持体（9）によりユニットとして分離されていてもよい。カートリッジが装填されている場合は、新しいカートリッジを挿入することができ、底部板およびふた板を清浄にすることができる。頭部端部で流入管（6）が適当なガasketを介して使用する間、流入口（2）に安全に固定される。流入管はカートリッジハウジングから取り出すことができ、新しい新鮮なカートリッジハウジングに挿入することができる。結果として流入する液体が直接シーブバスケット（7）に流れ、ここで懸濁物、海藻等を予め濾過し、これらを当該する吸着剤カートリッジに導入する際に保持し、吸着材料が凝集せず、互いに粘着しない。スクリーン（7）は流入する液体流が底部空間に均一に分配するために用いられ、従って有利には円錐形であり、すなわち上部を切った円

40

50

錐形であり、流入管を完全に包囲し、自由な閉鎖リングを介して流入管およびこれを包囲するフィルタープレート（１０）に固定される。スクリーン布は通常のファインメッシュフィルター材料、例えばプラスチック、天然の材料または金属からなってもよい。

【００４２】

ねじ込み底部（９）は更に適当なフィルター材料または不織布フィルター（８）を有することができ、これらは予想される懸濁物の種類および量に依存して選択される。多くの量の固体の異種物の存在で、スクリーン（７）および不織布フィルター（８）は容易に取り出すことができ、底部の回転により清浄化される。微細な多孔質セラミックからなってもよいフィルタープレート（１０）は底部空間（９）をオキシ水酸化鉄粒子（５）を含有する接触空間から分離し、吸着材料が底部空間に導入せず、予め濾過された材料が接触空間に導入しない。浄化される水が下から上に上昇してオキシ水酸化鉄吸着剤を含有する接触空間を通過することにより、除去される汚染物質が吸着材料に物理吸着および／または化学吸着することにより除去される。カートリッジハウジングの頭部端部の付加的なフィルタープレートは吸着材料が流出口（１２）に導入しないことを保証する。高い水圧または吸着容器の長い使用時間の結果として、微細な物質が吸着材料により磨耗することができ、微細な物質はフィルタープレート（３）を通過する。この微細な物質（汚染物質を負荷した）が流出口に導入することを避けるために、フィルター材料または不織布フィルター（１１）がふた（１３）の内部に埋め込まれ、ふたが微細な物質を保持する。

10

【００４３】

フィルター層（３）および（１０）は液体が吸着空間（５）に均一に分配するために、または排出後液体を均一に再び捕集するために用いる。異種物質および汚染物質から分離された清浄水は排出部分（１２）を介して吸着剤容器を離れる。

20

【００４４】

ふた（１３）は、最初の作業中に流入されるガス（例えばカートリッジハウジングに存在する空気）を逃がすために、付加的に弁を有してもよい。

【００４５】

適用に依存して前記吸着剤タンクを逆の順序で（図２ｂ）運転することが有利である。これは、浄化される水が流入口（１）から直接懸濁物および異種物体を保持する前フィルター（１１）に導入し、引き続きフィルタープレート（３）を通過し、接触空間に導入し、ここで溶解した汚染物質が吸着材料に吸着され、カートリッジ底部プレート（１０）を介して底部空間（９）に導入し、ここで磨耗した吸着材料を保持するために、フィルター材料（８）が組み込まれていてもよく、シーブバスケット（７）が付加的に濾過作業を行い、浄化された水が流出管（６）および流入口を介して、オリフィス（１）を介して吸着剤タンクを離れる。図３は使用部品（カートリッジ、フィルターカートリッジ）のみを示す。

30

【００４６】

前記と同じ原理により運転する簡単な実施態様が図４に示される。本発明の吸着剤顆粒を含有する吸着剤タンクが示され、タンク内で吸着剤カートリッジがユニットを形成する。

【００４７】

原則的に前記構造に類似した、および前記方法により運転する、すなわち水の流入オリフィスおよび流出オリフィスおよび吸着媒体として酸化鉄および／または（オキシ）水酸化鉄を含有する他の構成および実施態様が明らかに可能である。

40

【００４８】

図５は吸着剤顆粒が充填され、水中に存在する汚染物質を吸着により除去するために、浄化すべき水の本体に供給することができるフィルターバッグを示す。

【００４９】

フィルターバッグおよび抽出外被は、例えば熱い煎じた飲み物、特に茶を製造するために、多くの形式および構成が知られている。ドイツ特許公開第８３９４０５号は、例えば茶等を製造するために使用される折り畳みバッグを記載する。二重の室系を形成する特別

50

な折り畳み技術を使用することにより溶離剤と抽出すべき物質との集中的混合が保証される。

【0050】

しかし更に粉末状、微粒子状または粗粒の形の酸化鉄および（オキシ）水酸化鉄が、濾過作用を有する半透過性バッグ（例えば前記の折り畳みバッグ）に埋め込まれていてもよく、この手段により一定の接触時間後に、吸着材料に吸着することにより水から汚染物質を除去するために、これらの包装物は浄化すべき水に供給されてもよい（図5参照）。第1に酸化鉄および／または（オキシ）水酸化鉄がフィルターバッグ中で機械的負荷および水圧負荷に耐え、第2にフィルター膜のフィルター作用により、浄化すべき水への摩耗により生じる吸着媒体の微細な物質の排出が阻止される。

10

【0051】

本発明の種々の実施態様は、微細な粒状物、粗粒または粉末の形の水酸化鉄またはオキシ水酸化鉄が濾過作用を有するハウジングに埋め込まれ、浄化すべき液体がフィルターハウジングを流れるか、またはフィルターパックが浄化すべき液体に供給され、汚染物質の吸着が保証される事実を提供する。

【0052】

本発明の顆粒を製造するために、まず微細なオキシ水酸化鉄および／または酸化鉄の水懸濁液を技術水準により製造する。これから水および水に溶解した成分を2つの異なる方法で除去することができる。

【0053】

20

方法1

顆粒／接触物の機械的強度に要求がほとんどない適用のためには、まず水だけを、例えば蒸発により除去する。微細な酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄のほかに完全な塩負荷を有する残留物が得られる。この残留物を乾燥後、水に再分散し、このためにかなり小さいせん断力を使用する。この懸濁液を引き続き濾過し、残留物を実質的に塩不含有に洗浄する。残留物として得られるフィルターケーキは固体から一般に10～90質量%の含水量を有する半固体のペーストである。

【0054】

これを引き続き完全にまたは部分的に脱水し、得られた材料を引き続き所望の形状および／または大きさに微粉碎することができる。選択的に、ペーストまたはフィルターケーキを、場合により予め乾燥し、十分な固体の状態を達成した後に、成形し、引き続き更に乾燥し、粒子の状態を達成することができる。顆粒の後での使用は、製造の有利な方法を決定し、特別な適用分野に熟知した業者により簡単な説明の予備試験により決定される。即座に乾燥したフィルターケーキだけでなく乾燥して成形した物体も接触物または吸着剤として使用することができる。

30

【0055】

方法2

顆粒／接触物の機械的強度に大きな要求がある適用のためには、懸濁液を濾過し、残留物を実質的に塩不含有に洗浄する。残留物として得られるフィルターケーキは固体から半固体のペーストである。これを引き続き完全にまたは部分的に脱水し、得られた材料を引き続き所望の形状および／または大きさに微粉碎することができる。選択的に、ペーストまたはフィルターケーキを、場合により予め乾燥し、十分な固体の状態を達成した後に、成形し、引き続き更に乾燥し、粒子の状態を達成することができる。顆粒の後での使用は、製造の有利な方法を決定し、それぞれの適用分野に熟知した業者により簡単な説明の予備試験により決定される。即座に乾燥したフィルターケーキだけでなく乾燥して成形した物体も接触物または吸着剤として使用することができる。

40

【0056】

方法1により得られる生成物があまり機械的に安定でないにもかかわらず、濾過をより容易に、より速く行うことができる。更にこうして分離した微細な顔料は、例えば方法2により得られる微細な顔料に混合するために必要なせん断力よりこのために必要なせん断

50

力がかなり小さいので、塗料およびポリマーにきわめて容易に混合することができる。

【0057】

使用される微細な酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄は500nmまで、有利には100nmまで、特に有利には4～50nmの粒度および50～500m²/g、有利には80～200m²/gのBET表面積を有する。

【0058】

一次粒度は走査電子顕微鏡により、例えば60000：1に拡大して、測定装置（XL30ESEM FEG、フィリップ社）により決定される。例えばα-FeOOHの相のように、一次粒子が針の形である場合は、針の幅が粒度の尺度として報告される。ナノ微粒子α-FeOOH粒子の場合は、100nmまでの針の幅が見出されるが、主に4～50nmである。α-FeOOH一次粒子は一般に5：1～50：1、典型的には5：1～20：1の長さ：幅比を有する。しかしドーピングまたは特別の反応工程により針の形を、長さ：幅比を変動することができる。例えばα-Fe₂O₃、γ-Fe₂O₃、Fe₃O₄相のように、一次粒子が同じ大きさである場合は、粒子直径は等しく20nm未満である。

10

【0059】

ナノ微粒子酸化鉄またはオキシ水酸化鉄を顔料および／またはFe(OH)₃と混合することにより、走査電子顕微写真で、添加された顔料または粒粒子の存在が、その知られた粒子の形で認知され、粒子はナノ微粒子の粒粒子または非晶質Fe(OH)₃ポリマーにより団結するかまたは互いに粘着する。

20

【0060】

方法1)または2)により得られる生成物を引き続き、例えば破碎または粉碎により更に微粉碎することができる。生成物は、最初に水と接触する際に、例えば新たに装入した吸着剤に水を最初に充填する間に、自然に大きさが減少するので、これは一般に必要でない。

【0061】

実際に確認された顆粒を製造する他の方法は部分的に湿ったペーストをペレット化することである。この方法では、例えば簡単な穿孔板、ローラープレス機または押し出し機を使用して、半固体のペーストからペレットまたはロッドを形成し、これを直接乾燥するかまたは押し出し物を付加的に整粒機を使用して球または粒状の形にする。引き続きなお湿ったビーズまたは粒状物を所望の湿分に乾燥することができる。粒子が互いに凝結しないために、50%未満の残留湿分が有利である。ロッドの形の粉碎した粒子またはペレットと比べて吸着容器中の改良された層のために、固定床吸着装置で使用するためには、この球の形が有利である。

30

【0062】

懸濁液の濾過挙動を改良するために、例えばSolid Liquid Filtration and Separation Technology、A. Rushton、A. S. Ward R. G. Holdich 第2版、2000年、Wiley-VCH Weinheim および Handbuch der Industriellen Fest/Fluessig Filtration [Handbook of industrial solid/liquid filtration]、H. Gasper、D. Oechsle、E. Pongratz、第2版、2000年、Wiley-VCH Weinheimに記載されるような、濾過を推進する通常の手段を使用することが一般に可能である。従って、例えば懸濁液に凝集物を添加することができる。

40

【0063】

オキシ水酸化鉄のほかにまたは代わりに炭酸鉄を使用することができる。

【0064】

本発明の生成物を、有利には-25～250℃、特に有利には60～120℃の温度で、空気中および／または真空下でおよび／または乾燥棚内でおよび／またはベルト乾燥機上で乾燥するかまたは噴霧乾燥することができる。

50

【0065】

本発明の生成物は、有利には20質量%未満の残留含水量を有する。

【0066】

得られた断片または粒子が水、液体またはガス中に存在する汚染物質に関する高い結合能力を有し、更に流動媒体による機械的負荷または水圧負荷に関して十分に高い安定性を有することが判明した。

【0067】

特に、高い比表面積を有する微細なオキシ水酸化鉄または酸化鉄が乾燥中にきわめて硬い凝集物に凝固し、凝集物が結合剤を添加せずに、きわめて高い機械的摩擦強度および流動水との接触に関するきわめて高い水圧安定性を有し、水中に存在する汚染物質およびトレース物質に関する高い結合能力を有することは驚異的なことである。

10

【0068】

微細なオキシ水酸化鉄の本発明による使用に関して、例えば $80\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する透明なオキシ水酸化鉄顔料が適している。しかし相当する微細な酸化鉄顔料、有利にはヘマタイト、マグネタイトまたはマグヘマイトを使用することができる。

【0069】

酸性またはアルカリ性粒と呼ばれる酸性またはアルカリ性pH範囲での黄色い微細なオキシ水酸化鉄顔料（例えばデータイト）の製造は、技術水準である。他の微細な酸化鉄またはオキシ水酸化鉄顔料の製造も技術水準である。これらの顔料は α 相、 β 相、 γ 相、 δ 相、 δ' 相、 ε 相および／または $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相、およびこれらの混合相および中間相を基礎とする構造を有することができる。微細な黄色オキシ水酸化鉄は燃焼して微細な赤色酸化鉄を形成することができる。

20

【0070】

透明な酸化鉄およびオキシ水酸化鉄の製造は、例えばドイツ特許公開第2603050号、B I O S 1 1 4 4、29～33、またはF I A T 8 1 4、1～26により開示されている。

【0071】

微細な黄色オキシ水酸化鉄顔料は、一般に相当する鉄(II)塩溶液、例えば純粋な形の FeSO_4 、 FeCl_2 からまたは酸性またはアルカリ性pH範囲の酸洗溶液として、水酸化鉄(II)または炭酸鉄(II)を沈殿し、引き続き酸化鉄(III)水酸化物に酸化することにより製造する（特にG. Buxbaum Industrial Inorganic Pigments、VCH-Weinheim 第2版、1998、231頁以降参照）。2価の鉄から3価の鉄への酸化は、有利には空気を使用して行い、集中的なガス導入が有利である。 H_2O_2 での酸化も微細なオキシ水酸化鉄を生じる。沈殿および酸化中の温度は、きわめて微細な黄色顔料を達成するために、できるだけ低く選択すべきである。有利には15～45℃である。有利にはアルカリ性沈殿剤として NaOH を使用する。しかし KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 NH_3 、 NH_4OH 、 MgO および／または MgCO_3 のような他の沈殿剤を使用することができる。

30

【0072】

沈殿した顔料を必要なきわめて微細な特性に向かう方向に方向づけるために、米国特許第2558303号および米国特許第2558304号に記載されるように、例えば黄色い $\alpha\text{-FeOOH}$ の沈殿を、アルカリ性pH範囲で、沈殿剤としてアルカリ金属炭酸塩を使用しておよび一般に変性剤、例えば SiO_2 、亜鉛、アルミニウムまたはマグネシウムの塩、ヒドロキシカルボン酸、燐酸塩、メタ燐酸塩を添加して行う。こうして製造した生成物は米国特許第2558302号に記載されている。これらの粒変性剤は、後処理、再循環または本発明の吸着剤の他の使用形式を妨害または阻止しない。水性媒体中の沈殿工程の場合は、予備的知識によれば、アルカリ環境中の沈殿は、酸性環境中の沈殿より強固に凝結した粉末を生じることが少ない。

40

【0073】

50

ドイツ特許公開第4235945号は酸性pH範囲でおよび変性剤を使用しない沈殿工程による微細な酸化鉄の製造を記載する。

【0074】

ドイツ特許公開第4434669号は水酸化ナトリウム溶液での後処理によりきわめて透明な、黄色い、化学的に純粋な酸化鉄顔料を製造できる方法を記載する。

【0075】

ドイツ特許公開第4434972号は、高い熱安定性を有し、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有するきわめて透明な、黄色い $\alpha\text{-FeOOH}$ 変態の酸化鉄顔料を記載する。

【0076】

ドイツ特許公開第4434973号は、酸性pH範囲での粒沈殿、粒酸化、粒熟成および顔料形成の処理工程を介して製造されるきわめて透明な黄色い酸化鉄顔料を記載する。

【0077】

黄色い透明な酸化鉄顔料から燃焼により形成される赤い透明な酸化鉄顔料はドイツ特許公開第4434668号およびドイツ特許公開第4235946号により開示されている。

【0078】

鉄(II)塩溶液から公知の沈殿および酸化反応によりそれぞれ純粋な形でまたは混合物の形で最も変動した相のオキシ水酸化鉄を製造するという事実により、得られたオキシ水酸化鉄の場合により後処理後に塩溶液から濾過により懸濁液から分離し、実質的に塩不含有に、有利には 5 mS/cm 未満の残留導電率まで洗浄し、固体または半固体のフィルターケーキをそのまままたは場合により機械的成形後に引き続き乾燥し、固体の状態を達成し、高い機械的強度の材料が得られ、これは一般に排水または排ガスに存在する汚染物質に対する高い結合能力を有する。

【0079】

乾燥は、有利には 250°C までの温度で行う。材料の真空乾燥または凍結乾燥も可能である。材料の粒度は任意であるが、有利には $0.2\sim40\text{ mm}$ 、特に有利には $0.2\sim20\text{ mm}$ である。これは、粒状化またはペレット化系により乾燥前に半固体のペースト状フィルターケーキを機械的に成形することにより、または押し出しプレスで $0.2\sim20\text{ mm}$ の範囲の大きさを有する所望の成形体を形成し、引き続き空気中で、ベルト乾燥機でまたは乾燥棚内で乾燥しおよび／または乾燥後所望の粒度に機械的に微粉碎することにより達成することができる。

【0080】

技術水準と比較して、前記生成物、その製造方法および使用は改良されている。微細な(オキシ)水酸化鉄および／または酸化鉄を基礎とする本発明の顆粒は粗粒のオキシ水酸化鉄および／または酸化鉄から製造される顆粒と異なり、かなり大きい負荷に耐えることができ、機械的負荷および水圧負荷に対する大きな摩耗安定性を有する。本発明の顆粒はそのまま直ちに使用することができる。例えば水浄化の吸着剤系に使用する場合に、水と接触する際に粗粒の破片の大きさが減少するので、フィルターケーキまたは押し出しプレスから最初に得られる粗製乾燥物質の微粉碎または破碎を省くことができる。この場合にランダムな粒度分布が生じるが、著しい程度で流動媒体により吸着装置から排出される大きさの粒子は存在しない。

【0081】

通常オキシ水酸化鉄を流動性粉末の形で使用する場合に必要であるような、異種結合剤を用いるかまたは圧縮の際にきわめて高い直線力を使用する分離した粒状化を完全に省くことができる。

【0082】

本発明により、微細なオキシ水酸化鉄または酸化鉄の懸濁液を、通常の粉末状オキシ水酸化鉄または酸化鉄と混合することができる。それぞれの量は、これらの粉末状オキシ水酸化鉄または酸化鉄の特性および機械的安定性および摩耗強度に関して本発明の生成物に

10

20

30

40

50

課せられる要求により決定される。粉末状顔料の添加は一般に本発明の生成物の機械的強度を低下するが、微細な懸濁液の濾過が促進する。当業者は若干の予備試験によりそれぞれの使用の最適な混合比を決定することができる。

【0083】

アルカリ性の微細な粒の懸濁液を付加的にNaOH過剰に相当する量の Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} の水性塩またはこれらの混合物と混合することができ、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の十分に僅かに溶解する沈殿物またはこれらの熟成生成物および二次脱水生成物が懸濁した酸化鉄粒子および／または（オキシ）水酸化鉄粒子上に沈殿する。反対に $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ の僅かに溶解する沈殿物またはこれらの熟成生成物および二次脱水生成物を、アルカリ溶液、例えばNaOH、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、KOH、 CaCO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NH_4OH を添加することにより、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ti^{4+} に懸濁した酸化鉄および／または（オキシ）水酸化鉄粒子に沈殿することができる。アルミン酸懸濁液（例えば NaAlO_2 ）から酸化アルミニウムまたは（オキシ）水酸化アルミニウムを酸化鉄粒子および／または（オキシ）水酸化鉄粒子に沈殿することができる。

10

【0084】

得られた最初是非晶質の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ または $\text{Al}(\text{OH})_3$ は時間とともに熟成し、例えば FeOOH または AlOOH 相を生じる。これはアルカリ性粒を製造するために過剰で使用される水酸化ナトリウム溶液の完全な消費を保証する。得られた材料は高い比表面積を有する。この材料は、前記のナノ粒子オキシ水酸化鉄と同様に、高い吸着能力のほかに機械的負荷に対する高い安定性を有するので、吸着剤に使用するためにきわめて適している。

20

【0085】

本発明の顆粒は特に有利には液体の浄化に、特に重金属を除去するために使用される。この技術的分野の有利な使用は、水、特に飲料水の浄化である。飲料水から砒素を除去することは近年特に注目されている。本発明の顆粒を使用することにより米国特許および欧州特許に記載される低い限界値を満たすだけでなく、これらより低い濃度を達成するので、本発明の顆粒はこの目的にきわめて適している。

【0086】

この目的のために、例えば活性炭が充填されている、現在使用されている通常の吸着剤装置に、他の種類の汚染物質を除去するために、前記顆粒を使用することができる。例えば攪拌機が装備されてもよいタンクまたは同様の容器中のバッチ式運転も可能である。しかし連続式流動吸着装置のような連続式系での使用が有利である。

30

【0087】

飲料水を製造するために処理される未処理の水が一般に海藻および類似の微生物のような有機不純物を含有するので、吸着剤の表面は、特に顆粒の形の吸着剤の外側表面は、使用中に一般に泥状の堆積物で被覆され、これが水の進入および除去される成分の吸着を妨害または阻止する。この理由から吸着剤装置を時々水で逆洗浄し、これを有利には低い水消費の時間（前記参照）の間に個々に運転が行われていない装置で行う。この場合に吸着剤が流動し、表面の結合した機械的負荷の結果として、好ましくない被覆が除去され、使用時間中に流動方向に向流で排出される。洗浄水を一般に排水処理装置に供給する。この場合に本発明の吸着剤は、直面する吸着材料の重大な損失がなく、または排出される吸着材料できわめて汚染され、または場合により重金属できわめて汚染された排水に供給される水の逆洗浄なしに高い強度が短時間で清浄にするので、特に良好に使用できることが判明する。

40

【0088】

適当な前フィルターおよび後フィルターは吸着剤カートリッジを詰まらせる不純物を保持する。

【0089】

50

本発明の顆粒の安定性の結果としておよび吸着剤顆粒の適当な充填により材料の摩耗が最小になる。

【0090】

250 μm 未満の粒度を有するオキシ水酸化鉄吸着剤の噴霧した顆粒は、特に良好な充填密度を生じるので、特に有利であると判明した。

【0091】

本発明の顆粒は異種結合剤を含まないので、この材料は使用後かなり簡単に処分できる。従って吸着された砒素を、例えば特別な装置で熱的または化学的に除去することができ、純粋な物質として酸化鉄顔料が得られ、これは同じ使用に再循環するか、または通常の顔料の用途に供給することができる。適用および法律の規定に依存して、吸着剤内容物を予め重金属を除去せずに、例えばコンクリートのような耐久構造材料を着色する顔料として使用することができ、それは飲料水から除去された重金属がこの方法で永久的に固定され、水循環から取り出されるからである。

10

【0092】

従って本発明の顆粒を充填した装置が運転される水処理装置または浄水装置も、この装置を使用する水浄化法およびこの種の装置自体と同様に本発明の対象である。

【0093】

多くの適用のために、特に顆粒の最大機械的強度が必要でない適用のために、本発明の顆粒の製造への粉末状顔料の添加は1つの有利な実施態様である。

【0094】

20

従って、得られた本発明の顆粒を、水が通過する吸着装置中の飲料水から砒素を除去するために使用する場合は、例えば本願明細書の例2による粒懸濁液を、40質量%までの市販されているゲータイト（例えばBayferrox（登録商標）920、Bayer社、Leverkusen ドイツ）と混合することができる。

【0095】

本発明の生成物の比表面積はDIN 66131（1993）に記載されたワンポイント法を使用してキャリアガス法（ $\text{He}:\text{N}_2=90:10$ ）を介してBET法により決定される。測定の前に試料を乾いた窒素流中で140°Cで1時間加熱する。

【0096】

砒素（III）および砒素（V）の吸着を測定するために、それぞれ砒素約2~3 mg/lの濃度を有する NaAsO_2 または Na_2HAsO_4 の水溶液3リットルを、5リットルPEフラスコ中で決められた時間にわたり試験すべき試料3 gで処理し、回転ローラー上でこの処理の間フラスコを攪拌する。この決められた時間、例えば1時間にわたる水酸化鉄へのAsイオンの吸着率は、溶液中に残留する $\text{As}^{3+}/^{5+}$ イオンの差から（ $\text{As}^{3+}/^{5+}$ ）mg/（FeOOH）g・hとして報告される。

30

【0097】

Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cr^{6+} 、 Cd^{2+} イオンの吸着を測定するために、同じパターンを繰り返し、適当な量の Sb_2O_3 、 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ 、 PbCl_2 、 NaCrO_4 、 CdCl_2 を H_2O に溶解することにより、より正確に所望の濃度を製造し、pH値を7~9に調節する。

40

【0098】

負荷したオキシ水酸化鉄または溶液のAs、Sb、Cd、Cr、HgおよびPb含量を、DIN 38406-29（1999）に記載されるように質量分析（ICP-MS）を使用してまたはEN-ISO 11885（1998）に記載されるように発光分光分析（ICP-OES）により、それぞれ励起装置として誘電結合プラズマを使用して決定する。

【0099】

機械的および水圧摩耗強度は、以下の方法により評価する。0.1 mmより大きい粒度を有する試験すべき顆粒10 gを、500 ml円錐フラスコ中で脱イオン水150 mlと混合し、Lab Shaker振とう機（Kuehnerモデル、Braun）中で30分

50

の時間にわたり250rpmで回転させる。その後0.1mmより大きい粒子をふるいを使用して懸濁液から分離し、乾燥し、計量する。最終的質量と最初の質量の質量比を%の摩耗値で示す。

【0100】

本発明を以下に実施例により詳細に説明する。実施例は本発明の方法を説明するために用いられ、本発明を限定するものでない。

【0101】

例1

FeSO_4 150g/lの濃度を有する硫酸鉄水溶液237リットルを24℃で装入した。引き続き NaOH 水溶液113リットル(227g/l)を急激に添加し、更に淡いブルーの懸濁液を毎時および鉄1モル当たり空気40リットルで1.5時間酸化した。

10

【0102】

得られた黄色い懸濁液をフィルタープレスにより濾過し、固体を洗浄し、残留濾液導電率1mS/cmにした。塗布可能なおよび混合可能なペーストとしてフィルターケーキを製造し、ペーストを、75℃で空気循環乾燥棚中でシート上で残留湿度3質量%に乾燥した。引き続き乾燥した材料を粗粉碎により0.5~2mmの粒度にした。得られた硬質細片を直接吸着剤タンクに使用した。

【0103】

生成物は100%きわめて短い針状特性を有する $\alpha\text{-FeOOH}$ からなり、針が凝結して固体の巨視的凝結物を形成した。例えば60000:1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が15~35nmの測定値により決定され、針の長さは150~350nmであった。針状物はきわめて凝結していた。

20

【0104】

BET比表面積は122m²/gであった。(As³⁺) 2.3mg/lの出発濃度での NaAsO_2 に関する吸着率は(As³⁺) 2.14mg/(FeOOH)g・hであり、(As⁵⁺) 2.7mg/lの出発濃度での Na_2HASO_4 に関しては(As⁵⁺) 2.29mg/(FeOOH)g・hであった。

【0105】

例2

FeSO_4 150g/lの濃度を有する硫酸鉄水溶液800リットルを29℃で装入し、 NaOH 水溶液147リットル(300g/l)を20分以内で攪拌しながら添加した。その後得られた灰色がかったブルーの懸濁液を57%グリコール酸水溶液2.16kgと混合し、毎時および鉄1モル当たり空気38リットルで7時間酸化した。

30

【0106】

濃い褐色の懸濁液をフィルタープレスにより濾過し、固体を洗浄し、残留濾液導電率1mS/cmにした。フィルターケーキを、70℃で空気循環乾燥棚中で残留湿度5質量%に乾燥し、極めて硬い黒みがかった褐色の乾燥した材料をローラー破碎機で2mmまでの粒度に粗粉碎した。0.2mm未満の微細な部分をふるいにより分離した。

【0107】

生成物はX線回折画像により100% $\alpha\text{-FeOOH}$ からなっていた。例えば60000:1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が15~20nmの測定値により決定され、針の長さは50~80nmであった。粒子はきわめて凝結していた。BET比表面積は202m²/gであった。得られた顆粒を更に処理せずに直接吸着剤タンクに充填した。

40

【0108】

顆粒は流動する水に存在する汚染物質に関して優れた吸着特性を示し、特に吸着剤タンクが逆洗浄している間、高い摩耗強度を示し、結果として顆粒は激しく流動した。30分後の摩耗値はわずか1%であった。

【0109】

吸着特性：(As³⁺) 2.4mg/lの出発濃度での NaAsO_2 に関する吸着率は

50

(As^{3+}) 1.0 mg / (FeOOH) g · hであり、(As^{5+}) 2.8 mg / lの出発濃度での Na_2HASO_4 に関しては(As^{5+}) 2.07 mg / (FeOOH) g · hであった。

【0110】

例3

例2により得られた $\alpha\text{-FeOOH}$ 懸濁液を30℃で2時間熟成後、300 g / l NaOH 水溶液1.3リットルと攪拌しながら混合し、同時に空気190リットルで1時間再び酸化した。生成物を例2に記載されたように処理した。純粋な $\alpha\text{-FeOOH}$ の微細な針状物が得られ、BET比表面積130 m² / gを有した。60000 : 1に拡大した走査電子顕微鏡写真から針の幅が15 ~ 20 nmの測定値により決定され、針の長さは50 ~ 90 nmであった。針状物はきわめて凝結していた。顆粒は機械的および液圧にきわめて安定であり、摩耗値はわずか3.9%であった。

10

【0111】

吸着特性：(As^{3+}) 2.3 mg / lの出発濃度での NaAsO_2 に関する吸着率は(As^{3+}) 1.1 mg / (FeOOH) g · hであり、(As^{5+}) 2.8 mg / lの出発濃度での Na_2HASO_4 に関しては(As^{5+}) 1.7 mg / (FeOOH) g · hであった。

【0112】

例4

NaOH 水溶液306リットル(45 g / l)を31℃で装入し、攪拌しながら FeCl_2 水溶液43リットル(344 g / l)と急激に混合し、引き続き1時間および Fe 1モル当たり空気60リットルで酸化した。得られた濃い黄色の懸濁液を例1に記載されるように処理した。

20

【0113】

生成物はX線回折画像により100% $\alpha\text{-FeOOH}$ からなっていた。例えば60000 : 1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が15 ~ 50 nmの測定値により決定され、針の長さは100 ~ 200 nmであった。針状物はきわめて凝結していた。BET比表面積は132 m² / gであった。

【0114】

得られた顆粒を更に処理せずに直接吸着剤タンクに充填した。顆粒は水に存在する汚染物質に関して優れた吸着特性を示し、特に吸着剤タンクが逆洗浄している間、高い摩耗強度を示し、結果として顆粒は激しく流動した。30分後の摩耗値はわずか12質量%であった。

30

【0115】

吸着特性：(As^{3+}) 2.4 mg / lの出発濃度での NaAsO_2 に関する吸着率は(As^{3+}) 2.11 mg / (FeOOH) g · hであり、(As^{5+}) 2.7 mg / lの出発濃度での Na_2HASO_4 に関しては(As^{5+}) 2.03 mg / (FeOOH) g · hであった。

【0116】

例5

NaOH 水溶液124リットル(114 g / l)を24℃で装入し、攪拌しながら FeSO_4 水溶液171リットル(100 g / l)と急激に混合し、引き続き1時間および Fe 1モル当たり空気10リットルで酸化した。酸化後直ちに終了し、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液56リットル(100 g / l)を添加し、混合物を30分攪拌した。得られた黄褐色の懸濁液を例1に記載されるように処理した。

40

【0117】

生成物はX線回折画像により100% $\alpha\text{-FeOOH}$ からなっていた。例えば60000 : 1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が15 ~ 35 nmの測定値により決定され、針の長さは70 ~ 180 nmであった。針状物はきわめて凝結していた。BET比表面積は131 m² / gであった。30分後の摩耗値はわずか7質量%であった。

50

【0118】

吸着特性：(As³⁺) 2.3 mg/lの出発濃度でのNaAsO₂に関する吸着率は(As³⁺) 1.7 mg/(FeOOH) g・hであり、(As⁵⁺) 2.7 mg/lの出発濃度でのNa₂HAsO₄に関しては(As⁵⁺) 1.2 mg/(FeOOH) g・hであった。

【0119】

例6

FeSO₄ 7905 kgを装入し、水で体積53.3 m³に溶解し、溶液を14℃に冷却し、この溶液をMgSO₄・7H₂O 1000 kgと混合した。引き続きこの装入物を14℃で約300 g/lの溶液としてNaOH 5056 kgで希釈し、更に空気4000 m³/hで99.5%より高い沈殿の程度まで酸化した。パッチをフィルタープレスで1000 μS/cm未満の残留濾液導電率に洗浄し、ペーストを孔直径7 mmを有する穿孔プレートに押し込み、ロッドを形成した。ロッドをベルト乾燥機で残留湿分約3%に乾燥した。生成物はX線回折画像によりきわめて短い針のα-FeOOH 100%からなっていた。例えば60000:1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が30~50 nmの測定値により決定された。針の長さは針が凝結しすぎていたので、明らかに決定されなかった。BET比表面積は145 m²/gであった。30分後の摩耗値はわずか6質量%であった。

【0120】

吸着特性：(As³⁺) 2.5 mg/lの出発濃度でのNaAsO₂に関する吸着率は(As³⁺) 1.8 mg/(FeOOH) g・hであり、(As⁵⁺) 2.9 mg/lの出発濃度でのNa₂HAsO₄に関しては(As⁵⁺) 1.5 mg/(FeOOH) g・hであった。

【0121】

例7

NaOH 4096 kg (約300 g/lの溶液として)を装入し、水で40 m³に希釈した。FeSO₄ 4950 kgを水で希釈し、48.5 m³の溶液を形成し、15℃に冷却し、引き続き1時間以内でNaOH装入物に供給した。引き続き懸濁液を、約2時間以内で空気1500 m³/hで酸化した。粒懸濁液約2 m³をフィルタープレスで濾液導電率1000 μS/cm未満に洗浄し、フィルターケーキを、75℃で空気循環乾燥棚中で乾燥し、乾燥した材料を1.5 mm未満の粒度に粗粉碎した。0.5 mm未満の微細な部分をふるいにより分離した。得られた材料はBET比表面積153 m²/gを有し、100% α-FeOOHからなっていた。例えば60000:1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が15~35 nmの測定値により決定され、針の長さは50~100 nmであった。針状物はきわめて凝結していた。

【0122】

吸着特性：(As³⁺) 2.7 mg/lの出発濃度でのNaAsO₂に関する吸着率は(As³⁺) 1.7 mg/(FeOOH) g・hであり、(As⁵⁺) 2.8 mg/lの出発濃度でのNa₂HAsO₄に関しては(As⁵⁺) 1.4 mg/(FeOOH) g・hであった。

【0123】

例8

例7により製造したアルカリ性粒懸濁液1600 g (FeOOH 2.7%)を室温でFeSO₄ (100 g/l)の水溶液と攪拌しながら混合し、同時に空気130 l/hを通してpH 8にした。得られた粒懸濁液を濾過し、洗浄し、フィルターケーキを75℃で乾燥し、例7に記載のように0.5~2 mmの粒度に粗粉碎した。得られた材料はBET比表面積163 m²/gを有し、X線回折画像により100% α-FeOOHからなっていた。例えば60000:1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針状物がきわめて凝結していることが理解された。

【0124】

10

20

30

40

50

吸着特性：(As³⁺) 2.7 mg/l の出発濃度での NaAsO₂ に関する吸着率は (As³⁺) 2.0 mg / (FeOOH) g・h であり、(As⁵⁺) 2.7 mg/l の出発濃度での Na₂HAsO₄ に関しては (As⁵⁺) 1.9 mg / (FeOOH) g・h であり、KSb(OH)₆ の場合は (出発濃度 (Sb⁵⁺) 3.0 mg/l)、吸着率は (Sb⁵⁺) 2.5 mg / (FeOOH) g・h であり、Na₂CrO₄ に関しては (出発濃度 (Cr⁶⁺) 47 μg/l)、(Cr⁶⁺) 42 μg / (FeOOH) g・h が吸着され、PbCl₂ の場合は (出発濃度 (Pb²⁺) 0.94 mg/l)、(Pb²⁺) 0.46 mg / (FeOOH) g・h が吸着された。

【0125】

例 9

10

NaOH 水溶液 6.4 リットル (100 g/l) を 29℃ で攪拌しながら装入し、同時に空気を供給して硫酸鉄 (II) 水溶液 12.2 リットル (100 g/l) と混合し、pH 9 にした。得られた懸濁液を例 1 に記載のように処理した。材料は BET 比表面積 251 m²/g を有し、X 線回折画像により 100% α-FeOOH からなっていた。走査電子顕微鏡写真により短く、太い針状物が観察され、きわめて凝結していた。摩耗特性は 5% であった。

【0126】

吸着特性：(As³⁺) 2.7 mg/l の出発濃度での NaAsO₂ に関する吸着率は (As³⁺) 1.1 mg / (FeOOH) g・h であり、(As⁵⁺) 2.7 mg/l の出発濃度での Na₂HAsO₄ に関しては (As⁵⁺) 1.0 mg / (FeOOH) g・h であった。

20

【0127】

例 10

NaOH 4096 kg (約 300 g/l の溶液として) を装入し、水で 40 m³ に希釈した。FeSO₄ 4950 kg を水で溶解し、48.5 m³ の溶液を形成し、15℃ に冷却し、引き続き 1 時間以内に NaOH 装入物に供給した。引き続き懸濁液を、約 2 時間以内に空気 1500 m³/h で酸化した。この懸濁液約 87 m³ を FeClSO₄ 溶液 14.4 m³ (113.4 g/l) と攪拌しながら混合し、更に 30 分攪拌した。バッチをフィルタープレスで残留濾液導電率 1000 μS/cm 未満に洗浄し、孔直径 7 mm を有する穿孔プレートを紹介してペーストを形成し、ロッドに成形した。ロッドをベルト乾燥機で残留湿度約 5% に乾燥した。乾燥したペレットを 2 mm の粒度に粗粉碎した。得られた材料は BET 比表面積 142 m²/g を有し、100% α-FeOOH からなっていた。例えば 60000:1 に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が 15~50 nm の測定値により決定され、針の長さは 10~150 nm であった。針状物はきわめて凝結していた。

30

【0128】

吸着特性：(As³⁺) 2.7 mg/l の出発濃度での NaAsO₂ に関する吸着率は (As³⁺) 2.1 mg / (FeOOH) g・h であり、(As⁵⁺) 2.8 mg/l の出発濃度での Na₂HAsO₄ に関しては (As⁵⁺) 2.0 mg / (FeOOH) g・h であり、CdCl₂ ((Cd²⁺) 2.7 mg/l の出発濃度) に関しては吸着率は (Cd²⁺) 1.1 mg / (FeOOH) g・h であり、KSb(OH)₆ ((Sb⁵⁺) 2.6 mg/l の出発濃度) に関しては (Sb⁵⁺) 1.9 mg / (FeOOH) g・h であり、Sb₂O₃ ((Sb³⁺) 2.3 mg/l の出発濃度) に関しては、(Sb³⁺) 2.0 mg / (FeOOH) g・h であり、Na₂CrO₂ ((Cr⁶⁺) 2.6 mg/l の出発濃度) に関しては、(Cr⁶⁺) 1.1 mg / (FeOOH) g・h であり、PbCl₂ ((Pb²⁺) 1.6 mg/l の出発濃度) に関しては、(Pb²⁺) 1.57 mg / (FeOOH) g・h であった。

40

【0129】

例 11

FeOOH 50 g/l の固形分を有する Bayferrox 920 の懸濁液 1 リットル

50

を MgSO_4 溶液 569 ml (100 g/l) と混合し、引き続き 24% NaOH 溶液 173 g と攪拌しながら混合し、更に 15 分間攪拌した。

【0130】

黄色い懸濁液を真空フィルターで残留濾液伝導率 1 mS/cm に洗浄し、フィルターケーキを 75°C で乾燥棚中で残留湿度 2% 未満で乾燥した。生成物を、 $0.5\sim 2\text{ mm}$ の粒度に粉碎し、顆粒を砒素の吸着に使用した。

【0131】

生成物は、X線回折画像により $\alpha\text{-FeOOH}$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ からなっていた。例えば $60000:1$ に拡大した走査電子顕微鏡写真から、非晶質層の $\alpha\text{-FeOOH}$ 形の針状物が互いに粘着するかまたは凝結していることが理解された。BET比表面積は $43\text{ m}^2/\text{g}$ であり、Bayferrox 920 (BET比表面積約 $15\text{ m}^2/\text{g}$) と比較して二倍より大きかった。30分後の摩耗値はわずか 11% であった。

10

【0132】

(As^{3+}) 2.6 mg/l の出発濃度での NaAsO_2 水溶液に関する吸着率は、(As^{3+}) $1.2\text{ mg}/(\text{FeOOH})\text{ g}\cdot\text{h}$ であり、(As^{5+}) 2.7 mg/l の出発濃度での Na_2HASO_4 溶液に関しては (As^{5+}) $1.5\text{ mg}/(\text{FeOOH})\text{ g}\cdot\text{h}$ であった。

【0133】

例 12

$\alpha\text{-FeOOH}$ のアルカリ性ナノ微粒子の粒の懸濁液 950 g (固形分 FeOOH 5.26 g/l 、 NaOH 1.14%) を、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 46 ml (Al_2O_3 100 g/l) と攪拌しながら混合し、更に 15 分間攪拌した。褐色の懸濁液を真空フィルターで残留濾液伝導率 1 mS/cm に洗浄し、フィルターケーキを 75°C で乾燥棚中で残留湿度 2% 未満に乾燥した。生成物を $0.5\sim 2\text{ mm}$ の粒度に造粒し、顆粒を砒素の吸着に使用した。

20

【0134】

生成物は、X線回折画像により $\alpha\text{-FeOOH}$ のみが検出され、これは、走査電子顕微鏡写真から理解されるように、きわめて短く、きわめて凝結した針状物として存在した。BET比表面積は $102\text{ m}^2/\text{g}$ であった。30分後の摩耗値はわずか 5% であった。

【0135】

(As^{3+}) 2.6 mg/l の出発濃度での NaAsO_2 水溶液に関する吸着率は、(As^{3+}) $2.6\text{ mg}/(\text{FeOOH})\text{ g}\cdot\text{h}$ であり、(As^{5+}) 2.1 mg/l の出発濃度での Na_2HASO_4 溶液に関しては (As^{5+}) $1.5\text{ mg}/(\text{FeOOH})\text{ g}\cdot\text{h}$ であった。

30

【0136】

例 13

NaOH 3100 kg (100 g/l の溶液として) を攪拌タンクに装入し、冷たい水で 31 m^3 に希釈した。この NaOH 溶液の温度は 26°C であった。 FeSO_4 3800 kg を水で溶解して 38 m^3 の溶液を形成し、 $13\sim 14^\circ\text{C}$ に冷却し、その後攪拌しながら 40 分以内に NaOH 装入物に供給した。引き続き得られた懸濁液を、 75 分以内に攪拌しながら空気 $2500\text{ m}^3/\text{h}$ で酸化した。

40

【0137】

その後 FeSO_4 溶液 18.2 m^3 (100 g/l) を毎分 150 リットルで攪拌しながら添加し、空気 $1300\text{ m}^3/\text{h}$ で通気した。

【0138】

粒懸濁液をフィルタープレスで濾液伝導率 1 mS/cm 未満に洗浄し、フィルターペーストを穿孔プレートに押し込み、ベルト乾燥機で残留湿度 20 質量%未満に乾燥した。こうして乾燥した材料を、 2 mm 未満の粒度に粗粉碎した。 0.5 mm 未満の微細な部分をふるいにより分離した。

【0139】

50

生成物は、X線回折画像により100% α -FeOOHからなっていた。例えば60000:1に拡大した走査電子顕微鏡写真から、針の幅が15~35nmの測定値により決定され、針の長さは50~300nmであった。粒子はきわめて凝結していた。BET比表面積は145m²/gであった。30分後の摩耗値はわずか5.1質量%であった。

【0140】

説明の例14

典型的に0.5~2mmであるかまたは圧縮した形の、例1~13により製造した吸着剤顆粒を、図1または図2に示される接触室に導入した。濾過ユニットは圧力差0.1バールで毎分2000mlの流体としての空気の流動速度を有する。

【図面の簡単な説明】

10

【図1a】 水酸化鉄吸着剤を有する吸着剤タンクの断面図である。

【図1b】 水酸化鉄吸着剤を有する先細り吸着剤タンクの断面図である。

【図2a】 (オキシ) 水酸化鉄含有吸着剤カートリッジおよびハウジングを有する吸着剤タンクの断面図である。

【図2b】 吸着剤タンクの逆方向の運転図である。

【図3】 (オキシ) 水酸化鉄吸着剤を有するフィルターカートリッジハウジングの断面図である。

【図4】 酸化鉄または(オキシ) 水酸化鉄吸着剤を有する吸着剤タンクの断面図である。

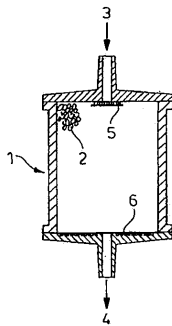
。

【図5】 水酸化鉄顆粒を有するバッグフィルターの図である。

20

【図1a】

水酸化鉄吸着剤を有する吸着剤タンク



【図1b】

水酸化鉄吸着剤を有する先細り吸着剤タンク

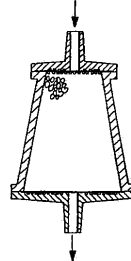


図1aおよび1bの符号

- 1) 吸着剤ハウジング
- 2) 吸着剤粒子
- 3) 流入口
- 4) 流出口
- 5) 液体分配通路を有する第1平坦フィルター層
- 6) 液体捕集通路を有する第2平坦フィルター層

【図 2 a】

(オキシ) 水酸化鉄含有吸着剤カートリッジおよびハウジングを有する吸着剤タンク

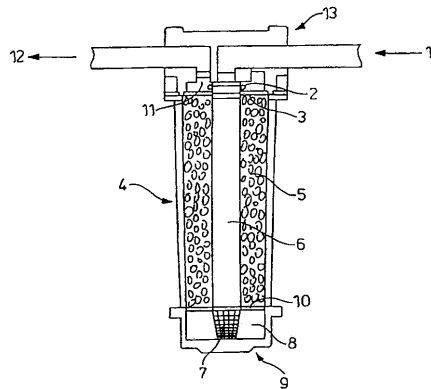
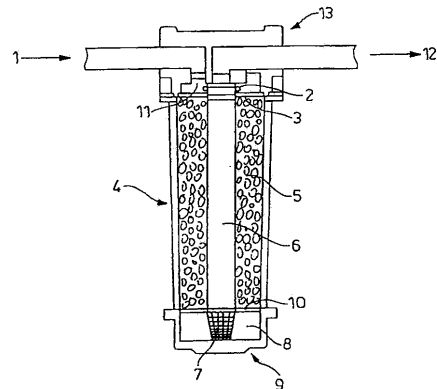


図 2 a, 2 b, 3 の符号:

- 1) 流入管または流出管
- 2) ガasket
- 3) フィルタープレート
- 4) 吸着剤カートリッジハウジング
- 5) (オキシ) 水酸化鉄顆粒を有する接触室
- 6) 流入管
- 7) シーブバスケット
- 8) 前フィルターまたは後フィルター
- 9) 底部
- 10) フィルタープレート
- 11) 後フィルターまたは前フィルター
- 12) 流出管または流入管

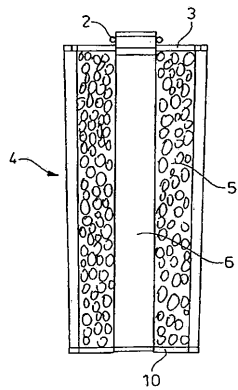
【図 2 b】

吸着剤タンクの逆方向の運転 (図 2 a 参照)



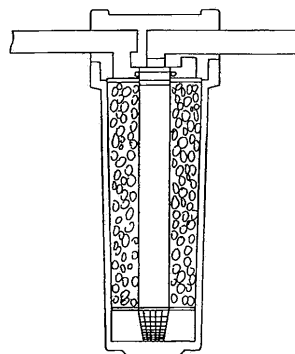
【図 3】

(オキシ) 水酸化鉄吸着剤を有するフィルターカートリッジハウジング



【図 4】

酸化鉄または(オキシ) 水酸化鉄吸着剤顆粒を有する吸着剤タンク



【図 5】

水酸化鉄顆粒を有するバッグフィルター

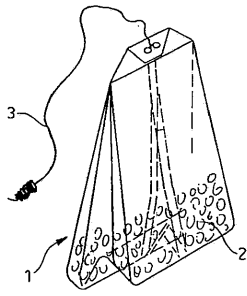


図5の符号：

- 1) フィルターバッグ
- 2) 酸化鉄または（オキシ）水酸化鉄吸着剤
- 3) つりひも

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
B 0 1 J	20/28	(2006.01)	B 0 1 D 63/08
C 0 1 G	49/02	(2006.01)	B 0 1 D 71/36
C 0 2 F	1/44	(2006.01)	B 0 1 J 20/06 A
			B 0 1 J 20/28 Z
			C 0 1 G 49/02 A
			C 0 1 G 49/02 Z
			C 0 2 F 1/44 H

(31)優先権主張番号 101 15 418.6
 (32)優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 101 15 415.1
 (32)優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 101 15 417.8
 (32)優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 101 15 414.3
 (32)優先日 平成13年3月29日(2001.3.29)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 101 29 307.0
 (32)優先日 平成13年6月18日(2001.6.18)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 101 29 304.6
 (32)優先日 平成13年6月18日(2001.6.18)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)
 (31)優先権主張番号 101 29 306.2
 (32)優先日 平成13年6月18日(2001.6.18)
 (33)優先権主張国 ドイツ(DE)

(74)代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也
 (74)代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
 (72)発明者 アンドレアス シュレーゲル
 ドイツ連邦共和国 クレフェルト ボーデルシュヴィングシュトラッセ 1 2
 (72)発明者 ペーター バイラー
 ドイツ連邦共和国 オデンタール イム アルテン ドリーシュ 1 2
 (72)発明者 ユルゲン キシュケヴィッツ
 ドイツ連邦共和国 ラティンゲン デッカーズヴァイデ 2 2
 (72)発明者 クラウス ローボック
 ドイツ連邦共和国 ケンペン マルグリーテンシュトラッセ 1 0 5

審査官 山本 吾一

(56)参考文献 特開昭55-013153 (JP, A)
 特開平06-219749 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 2 F 1 / 0 0

B 0 1 J 2 0 / 0 0