(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5015407号
(P5015407)

(45)発行日　平成24年8月29日(2012.8.29)　(24)登録日　平成24年6月15日(2012.6.15)

(51)Int.Cl.		F I		
B01D 15/00	(2006.01)	B01D	15/00	101Z
B01D 53/02	(2006.01)	B01D	53/02	ZABZ
B01J 8/06	(2006.01)	B01J	8/06	
B01J 20/06	(2006.01)	B01J	20/06	B
C02F 1/28	(2006.01)	C02F	1/28	F

請求項の数 18　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願2002-530420 (P2002-530420)
(86)(22)出願日　平成13年9月12日 (2001.9.12)
(65)公表番号　特表2004-509750 (P2004-509750A)
(43)公表日　平成16年4月2日 (2004.4.2)
(86)国際出願番号　PCT/EP2001/010513
(87)国際公開番号　WO2002/026630
(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7月16日 (2008.7.16)
(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　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)

(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)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄
(74)代理人　100099483
弁理士　久野　琢也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】接触体および吸着体粒状物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
液体または気体の媒体が貫流することができる装置において、該装置が水酸化鉄（ＩＩＩ）マトリックス中に埋め込まれたα－ＦｅＯＯＨからなる粒状の吸着媒体を含有することを特徴とする、液体または気体の媒体が貫流することができる装置。
【請求項２】
請求項１に記載の装置であって、前記媒体が気体であることを特徴とする、装置。
【請求項３】
請求項１に記載の装置であって、前記媒体が液体であることを特徴とする、装置。
【請求項４】
請求項３に記載の装置であって、前記媒体が水であることを特徴とする、装置。
【請求項５】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の装置に収容された粒状の吸着媒体であって、α－ＦｅＯＯＨタイプの針状物が互いに接着されて水酸化鉄（ＩＩＩ）の無定形層となることを特徴とする、吸着媒体。
【請求項６】
請求項１から４までのいずれか１項に記載の装置に収容された粒状の吸着媒体または請求項５に記載の吸着媒体であって、当該粒状の吸着媒体は、その粒度が０．５～２０ｍｍであることを特徴とする、吸着媒体。
【請求項７】

請求項１から４までのいずれか１項に記載の装置に収容された粒状の吸着媒体または請求項５もしくは請求項６に記載の吸着媒体であって、当該粒状の吸着媒体が成形体であることを特徴とする、吸着媒体。

【請求項８】

請求項１、５および６のいずれか１項に記載の装置を有する水処理装置。

【請求項９】

請求項８に記載の水処理装置を有する給水施設。

【請求項１０】

請求項１から４までのいずれか１項に記載の装置に収容された粒状の吸着媒体又は請求項５から７までのいずれか１項に記載の吸着媒体を製造する方法において、

（ａ）α－ＦｅＯＯＨ相のオキシ水酸化鉄を、固体、半固体もしくは懸濁した形で、所定の含水率を有する懸濁液もしくはゲル状の形の$Fe(OH)_3$を添加することにより混合し、ここで、$Fe(OH)_3$は、現場でＦｅ（ＩＩＩ）塩の溶解及び中和により得ることが可能であり、かつ次いで

（ｂ１）該混合物を乾燥させて固体の状態が得られ、かつ当該固体の材料を引き続き機械的に所望の形状および／または大きさへと粉砕するか、または

（ｂ２）該混合物を場合により前乾燥した後、半固体の状態で機械的に形状付与し、かつ引き続きさらに乾燥させて固体の状態が得られる

ことを特徴とする、吸着媒体の製造方法。

【請求項１１】

前記工程（ａ）において使用されるα－ＦｅＯＯＨ相のオキシ水酸化鉄は、黄色のオキシ水酸化鉄顔料であり、当該黄色のオキシ水酸化鉄顔料は、純粋な形の相応する鉄（ＩＩ）塩溶液、または、酸洗い液としての酸性もしくはアルカリ性のｐＨ範囲の、相応する鉄（ＩＩ）塩溶液から、水酸化鉄（ＩＩ）または炭酸鉄（ＩＩ）の沈澱および引き続くオキシ水酸化鉄（ＩＩＩ）への酸化により合成されることを特徴とする、請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

$Fe(OH)_3$を沈澱させるために炭酸塩、塩化物、フッ化物、硝酸塩、硫酸塩、および亜硫酸塩からなる群から選択されたFe^{3+}塩を使用することを特徴とする、請求項１０または請求項１１に記載の方法。

【請求項１３】

請求項１から４までのいずれか１項に記載の装置もしくは請求項８に記載の水処理装置もしくは請求項９に記載の給水施設における、請求項１０から１２までのいずれか１項に記載の方法により得られる凝集物の使用。

【請求項１４】

気体を浄化するための、請求項１０から１２までのいずれか１項に記載の方法により得られる凝集物の使用。

【請求項１５】

液体を浄化するための、請求項１０から１２までのいずれか１項に記載の方法により得られる凝集物の使用。

【請求項１６】

水処理のための、請求項１０から１２までのいずれか１項に記載の方法により得られる凝集物の使用。

【請求項１７】

重金属、ならびにリン化合物、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、カドミウム化合物、クロム化合物ならびにシアノ化合物を水から除去するための、請求項１０から１２までのいずれか１項に記載の方法により得られる凝集物の使用。

【請求項１８】

ヒ素化合物を水から除去するための、請求項１０から１２までのいずれか１項に記載の

方法により得られる凝集物の使用。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

本発明は、高い比表面積（ＢＥＴにより５０～２００ｍ^2／ｇより大）を有する任意の変態の酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄をベースとする塊状物もしくは粒状物、その製造方法および高い機械的安定性を有する塊状の形へのその移行ならびに触媒作用による化学反応のため、液体から異物を除去するため、および／または気体を浄化するための接触体(Kontakt)および／または吸着媒体／反応媒体としてのその使用に関する。

【０００２】

接触体および吸着体粒状物は、酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄をベースとするものもすでに記載されている。これらは主として連続的な方法で使用され、その際、これらは通常、タワー状またはカラム状の装置中に存在し、処理すべき媒体が該装置中を貫流し、かつ粒状物の外側表面および内側表面で化学反応もしくは物理的反応もしくは吸着プロセスが行われる。粉末状の材料は媒体の流動方向へ圧縮され、かつこのことにより装置が閉塞するほど流動抵抗が増大するので、この目的のために使用することができない。逆流洗浄により装置を清浄化する場合（以下を参照）、大量の粉末が排出されて失われるか、または廃水の許容できない汚染を生じる。

【０００３】

しかし流動する媒体は、粒状物に力を及ぼし、この力は粒状物の磨耗を生じ、かつ／または粒状物を激しく撹拌するほどまで移動させることがある。このことにより粒状物は互いに衝突し、その結果、不所望の磨耗を生じる。これは接触材料または吸着材料の損失および処理すべき媒体の汚染につながる。

【０００４】

酸化鉄および水酸化鉄を含有する吸着媒体／反応媒体はたとえば水処理または気体の浄化の分野で有利に使用することができる。水処理の場合、この媒体は水平もしくは垂直に貫流するフィルターもしくは吸着塔中で、または処理すべき水に添加することにより、溶解、懸濁もしくは乳化した有機もしくは無機のリン、ヒ素、アンチモン、硫黄、セレン、テルル、ベリリウムならびにシアノおよび重金属の化合物を、たとえば飲料水、水道水、工業用の地方廃水、ミネラルウォーター、聖水および治療用水ならびに庭の池および農業用水から分離するために使用する。汚染現場（埋め立て式ごみ処理地）の地下水および滲出水から上記の有害物質を分離するための、いわゆる反応壁中での使用もまた可能である。

【０００５】

気体を浄化する場合、排ガス中の硫化水素、メルカプタンおよび青酸、ならびにその他のリン、ヒ素、アンチモン、硫黄、セレン、テルル化合物ならびにシアノ化合物および重金属化合物のような不所望の成分を結合するための吸着器中で該媒体が使用される。ＨＦ、ＨＣｌ、H_2S、SO_x、NO_xのような気体を吸着することも可能である。

【０００６】

廃油およびその他の汚染された有機溶剤からリン、ヒ素、アンチモン、セレン、テルルの化合物、ならびにシアノ化合物および重金属化合物を除去することも可能である。

【０００７】

酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄をベースとする接触体および吸着体粒状物は気相または液相における触媒作用による化学反応のためにも使用される。

【０００８】

吸着媒体を用いて水系から微量物質および有害物質を除去するために種々の方法も公知である。

【０００９】

たとえばＤＥ－Ａ３１２０８９１は、表面水から主としてホスフェートを分離するために、粒度１～３ｍｍを有する活性アルミナを用いて濾過する方法を記載している。

【００１０】

水から有害物質を除去するために、ＤＥ－Ａ３８００８７３は多孔質材料、たとえば微粒

子状から中程度の粒度を有する疎水化されたチョークをベースとする吸着媒体を記載している。

【００１１】

ＤＥ－Ａ３７０３１６９には、天然水を処理するための造粒されたフィルター物質の製造方法が開示されている。吸着剤は粉末状のドロマイトを添加しながらカオリンの水性懸濁液を流動床で造粒することにより製造される。引き続き、該粒状物を９００～９５０℃で焼成する。

【００１２】

ＤＥ－Ａ４０３４４１７から、排ガスおよび廃水を浄化するための高反応性反応試薬の製造方法および使用が公知である。ここには粘土、石粉、フライダストおよびフライアッシュを添加した$Ca(OH)_2$からなる混合物が記載されており、これは多孔質に製造されており、かつ約２００m^2／ｇの表面積を有する。

【００１３】

上記の方法もしくはこのために使用される接触体は、粒状物への形状付与を可能にするために、浄化すべき媒体の含有物質を選択的に吸着するためのそれぞれの成分、つまり本来の吸着剤に、著量の添加剤を添加しなくてはならないという共通の欠点を有する。このことにより除去すべき水汚染物質に対する結合能が著しく低下する。さらにその後の該材料の後処理もしくは使用が問題である。というのも、バインダーとして使用される異物をまずふたたび分離しなくてはならないからである。

【００１４】

ＤＥ－Ａ４２１４４８７には、水から不純物を除去するための方法および反応器が記載されている。水不純物ための吸着剤として、その中に微細に分散した水酸化鉄が凝集した形で使用されている漏斗形の反応器は水平に貫流される。この方法における欠点は、凝集した形の水酸化鉄を使用することであり、これは水と水酸化鉄との比重の違いがわずかであることに基づいて、該反応器を極めて低い流速で運転することができるのみであり、かつ場合によりすでに有害物質で汚染された吸着剤が水と一緒に反応器から排出されるということにつながる。

【００１５】

ＪＰ－Ａ５５１３２６３３では、アルミニウム製造の副産物である造粒された赤泥がヒ素のための吸着剤として記載されている。これはFe_2O_3、Al_2O_3およびSiO_2からなる。粒状物の安定性および造粒法に関してはここでは報告されていない。この吸着剤におけるもう１つの欠点は、生成物の組成における安定性の不足、不確実な入手可能性および飲料水のアルミニウム汚染の可能性である。アルミニウムはアルツハイマー病の発症を促進する疑いがあるので、特にアルミニウムによる汚染は回避すべきである。

【００１６】

ＤＥ－Ａ１９８２６１８６には水酸化鉄を含有する吸着媒体の製造方法が記載されている。水中に分散した形の水酸化鉄中に水性ポリマー分散液を混入する。この混合物を次いで乾燥させて固体の状態が得られ、かつ引き続き固体の材料を機械的に所望の形状および／または大きさへと粉砕するか、または該混合物を場合により前乾燥させた後に形状付与し、かつ引き続き最終的に乾燥させて固体の状態が得られる。このことにより、水酸化鉄がポリマー中に強固に埋め込まれており、かつ通常廃水または排ガス中に含有されている有害物質に対する高い結合能を有する材料が得られる。

【００１７】

この方法における欠点は有機バインダーの使用であり、これは有機物の浸出および／または摩耗により処理すべき水を付加的に汚染する。さらに吸着剤複合材料を比較的長く使用する場合の安定性は保証されない。さらに有機バインダーは細菌およびその他の微生物のための栄養となり、そのために微生物が接触面に定住し、かつ該微生物により媒体が汚染される危険が生じる。

【００１８】

基本的に、吸着剤を製造するために必要とされる異種の助剤が存在することは、使用した

吸着剤を後処理、リサイクルもしくはさらに使用する際に不利である。というのは、物質混合物の場合よりも純粋な物質の使用の方が問題が少ないからである。たとえばポリマーのバインダーは酸化鉄ベースの吸着材料をコンクリートの着色のための顔料としてさらに使用する際に不利である。というのも、このバインダーが液状コンクリート中での顔料の分散を妨げることがあるからである。

【００１９】

ＤＥ－Ａ４３２０００３には、コロイド状もしくは造粒した水酸化鉄を用いて地下水から溶解したヒ素を除去するための方法が記載されている。ここでは微細な懸濁した水酸化鉄（ＩＩＩ）生成物を使用するために、粒子状の材料または高い外部もしくは内部多孔度を有するその他の担体により充填されている固相フィルター中に水酸化鉄懸濁液を導入することが推奨されている。この方法もまた、吸着剤である「支持体＋水酸化鉄」に対してわずかな比負荷容量が達成可能であるにすぎないという欠点を有している。さらに支持体と水酸化鉄との間に弱い結合が生じるのみであるので、ヒ素を含有する水で引き続き処理する際に、水酸化鉄もしくはヒ酸鉄が排出される危険が生じる。この刊行物にはさらに固相反応器のための吸着材料として造粒された水酸化鉄を使用することが挙げられている。造粒された水酸化鉄の製造は、酸性の鉄（ＩＩＩ）塩溶液を中和することにより得られる水酸化鉄を－５℃より低い温度で凍結－コンディショニング（凍結乾燥）することにより行う。この製造方法はエネルギーコストが高く、かつ著しく塩により汚染された廃水を生じる。さらにこの製造方法の結果として、機械的安定性の低い、ごく小さな粒子が得られるにすぎない。このことにより固相反応器における使用の際に、粒子スペクトルが粒子の機械的な摩擦によって運転の過程で明らかに低減し、これはふたたび汚染された、もしくは汚染されていない吸着媒体の微細に分散した粒子が反応器から排出されるという結果を生じる。この粒状物のもう１つの欠点は、粒状物がたとえば比較的長い乾燥遊び時間により水を失う場合、ヒ素化合物に対する吸着能が著しく低減することである。

【００２０】

ＵＳ－Ａ－５，９４８，７２６から、（ａ）コロイド状の金属もしくはメタロイド酸化物からなる架橋性のバインダー、（ｂ）酸化物吸着剤、たとえば金属酸化物および（ｃ）酸、からなる混合物から、成分（ａ）および（ｂ）が吸着剤／バインダー系の形成下に架橋するために十分な量の水を除去することにより得られる吸着体／バインダー系が公知である。実施例によればバインダーとしてコロイド状の粘土もしくは酸化アルミニウムが使用されている。

【００２１】

この組成物における欠点は、その製造の際に必要とされる酸の使用（第９欄、第４行）、ならびに該組成物が純粋な物質ではなく異種の物質であるという状況であり、このことはこのような吸着体の製造、再生、廃棄もしくは埋め立てのために不所望である。この文献の開示範囲では、ヒ素の吸着のために適切である吸着体もまた該当する；しかし具体的な実施例は紹介されていない。公知のとおり、酸化アルミニウムはヒ素のための吸着力に関して明らかに酸化鉄を下回る。

【００２２】

水処理のために有利には連続的に運転される吸着体を使用し、該吸着体はしばしばグループごとに平行に配置して運転される。たとえば飲料水から有機不純物を除去するために、この種の吸着体を活性炭と共に装入する。ピーク消費時間には前処理した吸着体を並行して運転し、流速が設計限界の最大値を超えないようにする。水の消費が比較的少ない時間には、個々の吸着器を運転から取り出し、かつその間、たとえば待機させることができ、その際、吸着材料は以下に詳細に記載するような特別な負荷にさらされる。

【００２３】

たとえば粉末状の酸化鉄を高い直線力の適用により圧縮することによって製造することができる粒状物の使用もまたすでに検討された。この種の粒状物はすでに、液状コンクリートを均一に着色するために記載されている。圧縮の際に高い直線力を適用することは高度にエネルギーおよびコストがかかり、かつ圧縮成形体の安定性は吸着器中での比較的長い

使用の際に不十分である。従ってこの種の材料は水の浄化の際に、たとえば吸着器中で使用するために、特に連続的な運転の場合には限定的に考慮されるにすぎない。特に逆流洗浄（下記を参照のこと）により吸着装置を整備もしくは洗浄する際にこのような粒状物はこのことと結びついて吸着体の攪拌により大量の物質を失う。逆流洗浄の廃水は摩擦によって著しく混濁している。このことは複数の理由から認容することができない：いくつかの理由を挙げるとすれば、まず第一に、比較的長い使用時間の後で高度に不純物で汚染され、ひいては毒物学的に懸念がある吸着材料が失われる。次いで廃水流が摩耗物により汚染され、これが沈澱し、配管系を損ない、かつ最終的に下水処理システムが物理的および毒物学的に不所望に汚染される可能性がある。

【００２４】

従って本発明の根底には、液体および気体中に含有されている有害物質に対する高い結合能と共に高い機械的安定性を有し、十分な機械的安定性を得るために有機バインダーまたは無機の異物バインダーを使用する必要がない、塊状の形の鉄と酸素との化合物をベースとする接触体もしくは吸着媒体／反応媒体、およびこのような媒体を用いて運転される装置を提供するという課題が存在する。

【００２５】

本発明による接触体もしくは吸着媒体／反応媒体、その製造、その使用ならびにこれらの媒体が装入された装置がこれらの複雑な課題を解決する。

【００２６】

これは$Fe(OH)_3$－集合体中に強固に埋め込まれた酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄であり、試験により明らかにされたように、通常、廃水もしくは排ガス中に含有されている有害物質に対して高い結合能を有し、かつ有機バインダーもしくは結合機能を有する無機の異物を添加しなくてもすでに十分な機械的および水圧に対する安定性を有する材料である。

【００２７】

この材料は異物バインダーを含有していないので、従来技術の吸着体に対してさらに、必要な場合には吸着された有害物質を溶解もしくは除去した後にそのまま廃棄処理するか、またはその他の適用に、たとえば粉砕した後にコンクリートおよびその他の建築材料の着色のために、ならびにプラスチック、ペンキおよび塗料における通例の顔料の適用のため、またはその他の支持体、たとえばバークマルチもしくは細断された木材を着色するために供給することができるという利点を有する。

【００２８】

このような吸着媒体を製造するために、まずオキシ水酸化鉄および／または酸化鉄および水酸化鉄の水性懸濁液を製造し、これを固体になるまで乾燥させて、固体の材料を場合により引き続き機械的に所望の形状および／または大きさへと粉砕するか、または分散液を場合により前乾燥させた後で半固体の状態で機械的に形状付与し、かつ引き続き（さらに）乾燥させて固体の状態を得る。

【００２９】

こうして得られた生成物を引き続きたとえば粗く粉砕するか、もしくは微粉砕することによってさらに粉砕することができる。該生成物は水と初めて接触する際に、たとえば新たに装入した吸着装置に水を初めて充填する際に、自然に粉砕されるので、これは通常不要である。

【００３０】

従って本発明は塊状の形の酸化鉄／水酸化鉄を含有する吸着媒体／反応媒体の製造方法にも関する。

【００３１】

本発明による材料は、そのつど純粋な形で、もしくは任意の混合物として$Fe(OH)_2$を含む異なった相の酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄を、固体、半固体もしくは懸濁した形で、種々の含水率を有する懸濁液もしくはゲル状の形の$Fe(OH)_3$を添加することにより混合し、かつこの混合物を次いで完全に、または一定の含水率を維持しながら

、たとえば濾過もしくは蒸発により脱水し、かつ固体もしくは半固体の材料を引き続き機械的に所望の形状および／または大きさへと粉砕するか、または分散液を、場合により前乾燥させた後に半固体の状態で機械的に形状付与し、かつ引き続き（さらに）乾燥させて固体の状態が得られることにより得ることができる。その際、酸化鉄および／またはオキシ水酸化鉄は固体としてＦｅ（ＯＨ）$_3$の集合体中に埋め込まれている。Ｆｅ（ＯＨ）$_3$は現場でＦｅ（ＩＩＩ）塩の溶解および中和から、または鉄（ＩＩ）塩溶液から酸化および中和により製造することができる。有利にはこの目的のために、懸濁した顔料の製造プロセスからの残留アルカリを等量の鉄（ＩＩＩ）塩と反応させる。

【００３２】

水酸化鉄Ｆｅ（ＯＨ）$_3$は出発状態で有利には水性－ペースト状であり、その際、該ペーストはほぼ任意の含水率を有していてもよく、通常は１０～９０質量％、有利には４０～７０質量％である。しかし鉄（ＩＩＩ）塩溶液もしくは鉄（ＩＩ）塩溶液から酸化および中和により沈澱させることにより得られた、新たに製造した水酸化鉄Ｆｅ（ＯＨ）$_3$を使用することもできる。

【００３３】

蒸発による脱水は有利には、脱水すべき懸濁液が十分に塩不含であり、かつ／または該懸濁液を用いて製造される最終生成物に運転中、機械的強度においてそれほど高い要求が設定されない場合に有利に適用される。

【００３４】

あるいは濾過により脱水する。その際、懸濁液の濾過挙動を改善するために、たとえばSolid-Liquid Filtration and Separation Technology, A. Rushton, A.S., Ward R.G., Holdich、第２版、２０００年、Wiley-VCH、WeinheimならびにHandbuch der Industriellen Fest/Fluessig-Filtration, H. Gasper, D. Oechsle, E. Pongratz、第２版、２０００年、Wiley-VCH、Weinheimに記載されている通例の濾過改善措置を適用することが可能である。従って懸濁液はたとえば凝集剤が添加されていてもよい。

【００３５】

脱水すべき懸濁液は炭酸鉄を含有していてもよい。

【００３６】

本発明による生成物は空気中および／または真空下および／または乾燥室中および／またはバンド型乾燥機中で、または噴霧乾燥器中で、５～３００℃の温度で乾燥させることができる。該材料の凍結乾燥も可能である。

【００３７】

本発明による生成物は有利には２０質量％より低い残留含水率を有する。

【００３８】

該材料の粉砕は有利には０．５～２０ｍｍの範囲の大きさの粒度に粉砕することにより行う。半固体の材料の機械的な形状付与は、有利には造粒装置またはペレット化装置中で、または押出成形機中で行い、その際、成形体は直径０．５～２０ｍｍの範囲の大きさもしくは長さを有する成形体を含んでいてもよい。

【００３９】

こうして得られた塊状物もしくは粒状物は、水、液体もしくは気体中に含有されている有害物質に対して高い結合能を有しており、かつこれらはさらに流動する媒体に対して機械的もしくは水圧による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。

【００４０】

特に、Ｆｅ（ＯＨ）$_3$で処理したオキシ水酸化鉄もしくは酸化鉄は乾燥の際に固化して極めて硬質の凝集体となり、これはバインダーを添加しなくても高い機械的耐摩耗性および貫流する水との接触に対して高い水圧安定性を有し、かつ水中に含有されている有害物質および痕跡物質に対する高い結合能を有することが意外である。

【００４１】

本発明による使用のために、酸化鉄顔料（たとえば赤鉄鉱、磁鉄鉱）および／または炭酸鉄と同様に、オキシ水酸化鉄顔料（たとえばGoethit）が適切である。酸化鉄顔料の製造

は従来技術であり、これは鉄（ＩＩ）塩溶液からの沈澱および酸化反応またはペンニマン(Penniman)反応により、および鉄（ＩＩＩ）塩溶液からの水酸化鉄の沈澱により得られる。このような顔料はα－、β－、γ－、δ－、δ′－、ε－相および／またはＦｅ（ＯＨ）$_2$ならびにこれらの混合相および中間相をベースとする構造を有していてもよい。黄色のオキシ水酸化鉄を赤熱して微粒子状の赤色の酸化鉄を得ることができる。

【００４２】

該生成物は５０～５００ｍ^2／ｇ、有利には８０～２００ｍ^2／ｇのＢＥＴ表面積を有する。

【００４３】

一次粒子の大きさはたとえば倍率６００００：１での走査型電子顕微鏡による撮影から測定により決定した（装置：ＸＬ３０　ＥＳＥＭ　ＦＥＧ、Philips社）。一次粒子がたとえばα－ＦｅＯＯＨの相中で針状である場合、粒径のための尺度として針状物の幅を表示することができる。ナノ粒子状のα－ＦｅＯＯＨ粒子の場合、１００ｎｍまでの針状物の幅が観察されるが、しかし特に４～５０ｎｍである。α－ＦｅＯＯＨ一次粒子は通常、５：１～５０：１、一般に５：１～２０：１の長さ：幅の比を有している。しかしドーピングまたは特殊な反応実施により針状物の形状はその長さ：幅の比を変えることができる。一次粒子がたとえば相α－Ｆｅ$_2$Ｏ$_3$、γ－Ｆｅ$_2$Ｏ$_3$、Ｆｅ$_3$Ｏ$_4$中で等軸晶である場合、粒径は一貫して２０ｎｍより小さくてよい。

【００４４】

Ｆｅ（ＯＨ）$_3$と顔料および／またはナノ粒子状の酸化鉄もしくは（オキシ）水酸化鉄との混合により、走査型電子顕微鏡による撮影によれば、公知の粒子形態で与えられた顔料粒子もしくはシード粒子の存在が認識され、これらは無定形Ｆｅ（ＯＨ）$_3$集合体により相互に結合するか、もしくは相互に接着している。

【００４５】

黄色のオキシ水酸化鉄顔料は通常、相応する鉄（ＩＩ）塩溶液、たとえば純粋な形でのＦｅＳＯ$_4$、ＦｅＣｌ$_2$から、または酸洗い液として、酸性もしくはアルカリ性のｐＨ範囲での水酸化鉄（ＩＩ）または炭酸鉄の沈澱および引き続きオキシ水酸化鉄（ＩＩＩ）への酸化により合成される（特にG. Buxbaum, Industiral Inorganic Pigments, VCH Weinheim、第２版、１９９８年、第２３１頁以降を参照のこと）。二価の鉄から三価の鉄への酸化は有利には空気により行うが、その際、強力な気体の導入が有利である。Ｈ$_2$Ｏ$_2$を用いた酸化もまたオキシ水酸化鉄を生じる。アルカリ性の沈澱剤として有利にはＮａＯＨを使用する。あるいはまたその他の沈澱剤、たとえばＫＯＨ、Ｎａ$_2$ＣＯ$_3$、Ｋ$_2$ＣＯ$_3$、ＣａＯ、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、ＣａＣＯ$_3$、ＮＨ$_3$、ＮＨ$_4$ＯＨ、ＭｇＯおよび／またはＭｇＣＯ$_3$を使用することもできる。

【００４６】

沈澱条件および酸化条件を適切に選択することにより、高い比表面積を有するオキシ水酸化鉄のナノ粒子状のα－、β－、γ－、δ－相および混合相を生じることができるので、ナノ粒子は乾燥した状態で凝集し、かつ粉砕された形で機械的および流体力学的な摩耗に対して高い安定性を有する。沈澱した顔料を必要とされる高い微粉度の方向へ制御するために、沈澱、たとえば黄色のα－ＦｅＯＯＨの沈澱を、特許ＵＳ－Ａ２５５８３０３およびＵＳ－Ａ２５５８３０４に記載されているように、沈澱剤としてアルカリ金属炭酸塩を用いてアルカリ性のｐＨ範囲で実施し、かつ通例、改質剤、たとえばＳｉＯ$_2$、亜鉛－、アルミニウム－もしくはマグネシウム塩、ヒドロキシカルボン酸、リン酸塩、メタリン酸塩を添加する。こうして製造される生成物はＵＳ－Ａ２５５８３０２に記載されている。このようなシード改質剤は本発明による吸着剤の後の後処理、リサイクルまたはその他の使用を妨げない。水性媒体中での沈澱法の場合、従来の知識ではアルカリ性の環境中で沈澱は、酸性の環境中での沈澱ほど強く凝集していない粉末が生じる。

【００４７】

しかしシード改質剤は特に、反応温度が比較的高い場合でも十分な微粉度を達成することができるという利点を有する。

【００４８】
記載された生成物、該生成物の製造方法およびその使用は従来技術に対して改善されている。本発明による粒状物は従来技術の粒状物と比較して著しく負荷をかけることができ、ひいては機械的および水圧による負荷に対してはるかに大きな耐摩耗性を有する。これらは直接そのままで使用することができる。フィルターケーキまたは押出成形品から最初に得られる粗乾燥物質の微粉砕もしくは粗粉砕さえも、たとえば水の浄化のための吸着装置における適用の際には省略することができる。というのは、粗い塊は水と接触する際に自ずと小さくなるからである。この場合、統計学的な粒径分布が生じるが、しかし流動する媒体により吸着器から顕著な量で排出されるような大きさの粒子は生じない。
【００４９】
従来のオキシ水酸化鉄を（流動性の）粉末の形で使用する際に必要な別途の造粒は、異物であるバインダーまたは圧縮成形の際の高い直線力を用いて完全に省略することができる。
【００５０】
粒状物を製造するためのその他の方法として、半分湿ったペーストの造粒が有利であることが判明した。その際、ペレットもしくはストランドを半固体のペーストからたとえば簡単な多孔板、ロールプレスもしくは押出機により成形し、かつこれを同時に乾燥させるか、またはこの押出成形体をマルメライザーでさらに球形もしくは顆粒の形にする。なお湿っている球状物もしくは粒状物をその後、任意の水分含有率になるまで後乾燥させることができる。粒状物は凝集しないように５０％未満の残留湿分が推奨される。このような球形は、粉砕された粒状物もしくはストランド形のペレットに対して吸収剤容器中での改善された堆積に基づいて、固相吸着器における使用のために有利な場合がある。
【００５１】
一方では本発明により使用すべきオキシ水酸化鉄もしくは酸化鉄および他方では水酸化鉄の量は、本発明による生成物に対してその機械的安定性および耐摩耗性に関して課される要求により決定される。（粉末状の）顔料の高い含有率は通常、たしかに本発明による生成物の機械的強度を低下させるが、しかし場合により懸濁液の濾過は容易になる。そのつどの適用分野に従事する専門家はいくつかの方向付け試験により自身の適用目的にとって最適な混合比を確認することができる。
【００５２】
特に有利には本発明による粒状物は液体の浄化の際に、特に重金属の除去のために使用される。この技術分野で有利な適用の１つは、水、特に飲料水からの汚染除去である。最近では飲料水からのヒ素の除去が特に注目を浴びている。本発明による粒状物はこのために好適である。というのも、米国当局のＥＰＡにより設定された低い極限値さえも本発明による粒状物の使用により維持できるのみではなく、これを下回ることさえできるからである。
【００５３】
このために粒状物を、たとえばその時点ですでにその他の種類の有害物質を除去するために使用されている、たとえば活性炭が装入されている従来の吸着装置中で使用することができる。たとえば場合により撹拌装置を備えた洗浄水タンクまたは類似の容器中でのバッチ運転もまたたしかに可能である。しかし連続的に運転される装置、たとえば連続流吸着器中での使用が有利である。
【００５４】
飲料水へと処理すべき未処理の水は通常、有機不純物、たとえば藻類および類似の有機物を含有しているので、吸着体の表面、特に粒状の吸着剤の外側表面は、使用中に少なくとも粘液状の付着物により覆われ、該付着物は水の浸入ひいては除去すべき含有物質の吸着を困難にするか、または完全に阻止する。この理由から吸着装置は時々水で逆流洗浄され、これは有利には水の消費が少ない時間（上記を参照）に１つ１つ運転から取り出された装置で実施する。その際に、吸着体は浮遊し、かつこのことと結びついた表面の機械的な負荷により不所望の付着物が除去され、かつ使用中の運転での流れの方向とは反対に排出

される。洗浄水は通常、下水処理施設に供給される。この場合、本発明による吸着剤は殊に有利であることが証明された。というのも、その高い強度は短時間での洗浄を可能にし、その際、吸着材料の顕著な損失は生じないか、もしくは排出される吸着材料で富化されているか、場合によりすでに重金属で高度に汚染された逆流洗浄水が廃水に供給されることがないからである。

【００５５】

本発明による粒状物は外来のバインダー不含であるので、該材料は使用後に比較的容易に廃棄処理することができる。たとえば吸着されたヒ素を特殊な装置で熱的もしくは化学的に除去することができ、かつ純粋な物質として酸化鉄顔料が得られ、これを同じ適用目的のためにリサイクルするか、または従来の顔料の適用に供給することができる。適用および法定された規定に応じて吸着剤含有物は予め重金属を除去することなく、たとえば顔料として耐久性の建築材料、たとえばコンクリートの着色のために使用することができる。というのも、飲料水から除去される重金属はこの方法で持続的に固定され、かつ水の循環から除去されるからである。

【００５６】

従って、本発明による粒状物が装入された装置を用いて運転される水処理装置もしくは給水施設もまた、このような装置を使用して水の汚染除去をするための方法ならびに該装置自体と同様に本発明の対象である。

【００５７】

本発明による生成物のＢＥＴによる比表面積の測定はＤＩＮ６６１３１（１９９３）に記載の一点法(Einpunkt-Methode)によるキャリアガス法（Ｈｅ：$Ｎ_2$＝９０：１０）により行う。測定前に試料を１４０℃で１時間、乾燥窒素雰囲気中で加熱する。

【００５８】

ヒ素（ＩＩＩ）およびヒ素（Ｖ）の吸着を測定するために、５ＬのＰＥビン中で一定の時間にわたり、ヒ素約２～３ｍｇ／Ｌのそのつど記載されている出発濃度を有する$ＮａＡｓＯ_2$または$Ｎａ_2ＨＡｓＯ_4$の水溶液３Ｌを試験すべき試料３ｇで処理し、かつその際、ビンを回転ローラ上で運動させた。この特定の時間、たとえば１時間にわたる水酸化鉄へのＡｓイオンの吸着速度を、溶液中に残留する$Ａｓ^{3+／5+}$イオンに対する差からｍｇ（$Ａｓ^{3+／5+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈで記載する。

【００５９】

$Ｓｂ^{3+}$、$Ｓｂ^{5+}$、$Ｈｇ^{2+}$、$Ｐｂ^{2+}$、$Ｃｒ^{6+}$、$Ｃｄ^{2+}$イオンの吸着を測定するために同じパターンに従って行い、かつ所望の濃度を相応する量の$Ｓｂ_2Ｏ_3$、$Ｋ[Ｓｂ(ＯＨ)_6]$、$ＰｂＣｌ_2$、$ＮａＣｒＯ_4$、$ＣｄＣｌ_2$を$Ｈ_2Ｏ$中に溶解することにより調整し、かつ７～９のｐＨ値を設定する。

【００６０】

負荷されたオキシ水酸化鉄もしくは溶液のＡｓ、Ｓｂ、Ｃｄ、Ｃｒ、ＨｇもしくはＰｂの含分は、ＤＩＮ３８４０６－２９（１９９９）による質量分光分析（ＩＣＰ－ＭＳ）により、またはＥＮ－ＩＳＯ１１８８５（１９９８）による発光分光分析（ＩＣＰ－ＯＥＳ）により、そのつど励起ユニットとして誘導結合されるプラズマを用いて決定する。

【００６１】

機械的および水圧による耐摩耗性の評価は次の方法により行った：粒径＞０．１ｍｍを有する試験すべき粒状物１０ｇを脱塩水１５０ｍＬを含有する５００ｍＬのエルレンマイヤーフラスコに添加し、かつ振とう装置LabShaker（Kuehnerモデル、Braun社）により２５０回転／分で３０分間回転させる。引き続き該懸濁液からふるいを用いて０．１ｍｍを上回る割合を分離し、乾燥させ、かつ秤量する。最終的な質量と最初の質量との質量比が摩耗値（％）を決定する。

【００６２】

本発明を以下で実施例に基づいて詳細に説明する。実施例は方法を記載するためのものであり、かつ限定的なものではない。

【００６３】

実施例：
例１：
ＮａＯＨ水溶液（１１４ｇ／Ｌ）１２４Ｌを２４℃で装入し、かつ撹拌下で迅速にＦｅＳＯ$_4$の水溶液（１００ｇ／Ｌ）１７１Ｌを添加し、かつ引き続き毎時およびＦｅ１モルあたり空気１０Ｌで酸化した。酸化が終了した直後にＦｅ$_2$（ＳＯ$_4$）$_3$の水溶液（１００ｇ／Ｌ）５６Ｌを添加し、かつ３０分間攪拌した。こうして得られた黄褐色の懸濁液を例２においてと同様に後処理した。
【００６４】
生成物はｘ線回折図によれば１００％α－ＦｅＯＯＨからなっていた。たとえば倍率６００００：１での走査型電子顕微鏡による撮影から測定により針状物の幅は１５～３５ｎｍ、針状物の長さは７０～１８０ｎｍが測定された。針状物は強く凝集していた。ＢＥＴによる比表面積は１３１ｍ^2／ｇであった。摩耗値は３０分後に７質量％にすぎなかった。
【００６５】
ＮａＡｓＯ$_2$に関する吸着速度は出発濃度２．３ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{3+}$）で１．７ｍｇ（Ａｓ$^{3+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、Ｎａ$_2$ＨＡｓＯ$_4$に関して出発濃度２．７ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{5+}$）で１．２ｍｇ（Ａｓ$^{5+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであった。
【００６６】
例２：
ＦｅＳＯ$_4$（１５０ｇ／Ｌ）の水溶液７．５ＬにＦｅ$_2$（ＳＯ$_4$）$_3$の水溶液７．４Ｌを添加し、かつ３４℃で撹拌下に迅速にＮａＯＨ水溶液（２００ｇ／Ｌ）２．９Ｌにより処理した。反応混合物を引き続き毎時２９０Ｌの空気で１０分間、前酸化し、かつ引き続き撹拌下でＮａＯＨ水溶液（２００ｇ／Ｌ）２．２Ｌを用いてさらに沈澱させた。次いで反応混合物を毎時２９０Ｌの空気でさらに１５分間、酸化した。黄褐色の懸濁液をフィルターヌッチェで濾別し、かつ濾液の残留導電率が１ｍＳ／ｃｍになるまで沈殿物を洗浄した。
【００６７】
生成物はｘ線回折図によれば１００％α－ＦｅＯＯＨからなっていた。たとえば倍率６００００：１での走査型電子顕微鏡による撮影において、針状物以外に小さい粒子が認識された。小さい粒子の場合、針状物の幅は測定により１５～３５ｎｍ、針状物の長さは３０～７０ｎｍが測定された。より大きな針状物の場合、５０ｎｍまでの針状物幅、３５０ｎｍまでの針状物長さが確認された。針状物および粒子は相互に強く凝集していた。ＢＥＴによる比表面積は１７７ｍ^2／ｇであった。摩耗値は３０分後に３質量％にすぎなかった。
【００６８】
ＮａＡｓＯ$_2$水溶液に関する吸着速度は出発濃度２．３ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{3+}$）で１．３ｍｇ（Ａｓ$^{3+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、Ｎａ$_2$ＨＡｓＯ$_4$溶液に関して出発濃度２．７ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{5+}$）で０．７ｍｇ（Ａｓ$^{5+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであった。
【００６９】
例３：
針状のα－ＦｅＯＯＨ－顔料粉末（Bayer社、Bayferrox$^{(R)}$ 930、Leverkusen、ＤＥ）４５ｇにＦｅＣｌ$_3$溶液（０．１Ｎ）４７０ｍＬを添加し、かつ５００回転／分で５分間混合した。引き続き徐々にＮａＯＨ水溶液（１Ｎ）１４１ｍＬを滴加し、かつ懸濁液を１５分間、後撹拌した。
【００７０】
該懸濁液をフィルターヌッチェで濾過し、脱塩水１０００ｍｌで後洗浄し、かつ引き続き１０５℃で１５時間、乾燥させた。乾燥生成物４７．６ｇを０．１ＭのＦｅＣｌ$_3$溶液２３００ｍｌ中に再分散させ、かつ引き続き素早くＮａＯＨ水溶液（１Ｎ）６９０ｍＬを添加した。懸濁液をフィルターヌッチェで濾過し、脱塩水２０００ｍｌで後洗浄し、かつ引き続き１０５℃で１５時間乾燥させた。乾燥させた生成物は極めて硬質であり、粉砕し、

かつ１～５ｍｍのふるい分級物を分離した。

【００７１】

生成物はｘ線回折図によれば１００％α－ＦｅＯＯＨからなっていた。ＢＥＴによる比表面積は９９ｍ^{2}／ｇであった。粒状物はガラスビーカー中で水と共に振とうする際に高い耐摩耗性を有しており、このことは、たとえば未処理のα－ＦｅＯＯＨ顔料粉末（Bayferrox （Ｒ） 930）の場合のように水が顔料によって着色されないことに現れている。

【００７２】

たとえば通常、天然の水中で現れうるような出発濃度２３μｇ／ＬのＡｓ$^{3+}$を有するＮａＡｓＯ$_{2}$に関する吸着速度は３０分後に１７μｇ（Ａｓ$^{3+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、これは８４％の吸着率に相応する。

【００７３】

例４：

ＮａＯＨ（約３００ｇ／Ｌを有する溶液として）４０９６ｋｇを装入し、水で４０ｍ^{3}に希釈した。ＦｅＳＯ$_{4}$ ４９５０ｋｇを水で４８．５ｍ^{3}の溶液へと溶解し、１５℃に冷却し、かつ引き続き、１時間でポンプによりＮａＯＨ装入物へ供給した。次いで該懸濁液を空気１５００ｍ^{3}／ｈで約２時間、酸化させた。この懸濁液約８７ｍ^{3}に撹拌下でＦｅＣｌＳＯ$_{4}$溶液（１１３．４ｇ／Ｌ）１４．４ｍ^{3}を添加し、かつ３０分間、後攪拌した。該バッチをフィルタープレスで濾液の残留導電率が１０００μＳ／ｃｍ未満になるまで洗浄し、ペーストを孔径７ｍｍを有する多孔板により押し出し、かつストランドを成形した。該ストランドをバンド型乾燥機中で残留水分が約５％になるまで乾燥させた。乾燥させたペレットを粒径２ｍｍに粉砕した。こうして得られた材料はＢＥＴによる比表面積１４２ｍ^{2}／ｇを有しており、かつ１００％のα－ＦｅＯＯＨからなっていた。たとえば６００００：１の倍率での走査型電子顕微鏡による撮影から針状物の幅は測定により１５～５０ｎｍ、針状物の長さは１０～１５０ｎｍが測定された。針状物は強く凝集していた。

【００７４】

吸着挙動：ＮａＡｓＯ$_{2}$に関する吸着速度は出発濃度２．７ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{3+}$）で２．１ｍｇ（Ａｓ$^{3+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、Ｎａ$_{2}$ＨＡｓＯ$_{4}$に関して出発濃度２．８ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{5+}$）で２．０ｍｇ（Ａｓ$^{5+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、ＣｄＣｌ$_{2}$（出発濃度２．７ｍｇ（Ｃｄ$^{2+}$）／Ｌ）で吸着は１．１ｍｇ（Ｃｄ$^{2+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、ＫＳｂ（ＯＨ）$_{6}$（出発濃度２．６ｍｇ（Ｓｂ$^{5+}$）／Ｌ）に関して１．９ｍｇ（Ｓｂ$^{5+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、Ｓｂ$_{2}$Ｏ$_{3}$（出発濃度２．３ｍｇ（Ｓｂ$^{3+}$）／Ｌ）に関して２．０ｍｇ（Ｓｂ$^{3+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、Ｎａ$_{2}$ＣｒＯ$_{4}$（出発濃度２．６ｍｇ（Ｃｒ$^{6+}$）／Ｌ）に関して１．１ｍｇ（Ｃｒ$^{6+}$）、ＰｂＣｌ$_{2}$（出発濃度１．６ｍｇ（Ｐｂ$^{2+}$）／Ｌに関して１．５７ｍｇ（Ｐｂ$^{2+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈ）が吸着された。

【００７５】

例５：

針状のα－ＦｅＯＯＨ－顔料粉末（ＦｅＯＯＨ ５０ｇ／Ｌ、Bayer社、Bayferrox （Ｒ） 920、Leverkusen、ＤＥ）の懸濁液５２５ｇにＦｅＣｌ$_{3}$（１００ｇ／Ｌ）の水溶液８００ｇを添加し、かつＮａＯＨ水溶液（２４％）２４７ｇの添加により水酸化鉄を顔料上に堆積させた。該懸濁液をフィルターヌッチェで濾過し、フィルターケーキを濾液の残留導電率が１ｍＳ／ｃｍ未満になるまで洗浄し、かつ該フィルターケーキを引き続き乾燥室中７５℃で乾燥させた。極めて硬質の材料を引き続き、０．２～２ｍｍの粒径を有する粒状物へと粉砕した。たとえば６００００：１の倍率での走査型電子顕微鏡による撮影から、無定形層のα－ＦｅＯＯＨタイプの針状物は相互に結合もしくは凝集していた。

【００７６】

ＮａＡｓＯ$_{2}$の水溶液に関する吸着速度は出発濃度２．９ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{3+}$）で１．８ｍｇ（Ａｓ$^{3+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであり、Ｎａ$_{2}$ＨＡｓＯ$_{4}$に関して出発濃度２．８ｍｇ／Ｌ（Ａｓ$^{5+}$）で１．６ｍｇ（Ａｓ$^{5+}$）／ｇ（ＦｅＯＯＨ）・ｈであった。

フロントページの続き

(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 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ーセ １２
(72)発明者 ペーター バイリー
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 １２
(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 デッカースヴァイデ ２２
(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 マルゲリーテンシュトラーセ １０５

審査官 北村 龍平

(56)参考文献 特開平０７－０６０２６１（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２８１２６１（ＪＰ，Ａ）
W. Driehaus, M. Jekel and U. hildebrandt, Granular ferric hydroxide-a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water, Journal of Water Supply Research and Technology - Aqua, １９９８年, Vol.47, No.1, p.30-35
B.N.Pal, Granular Ferric Hydroxide for Elimination of Arsenic from Drinking Water, Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, ２００１年 5月, p.59-68

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
B01D 15/00
B01D 53/02
B01J 20/00 - 20/34
C02F 1/28