

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ☒ 有 ☐ 無主張優先權

①西元2000年9月26日②西元2001年3月29日③西元2001年6月18日

①10047996.0 ②10115417.8 ③10129306.2

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(/)

本發明關於以氧化鐵及/或具有大比表面積(依照 BET 為 50 至超過 200 平方公尺/克)之氧氫氧化鐵的任何變形為基礎之顆粒狀物或顆粒，其製造及其轉化為具高耐機械性之顆粒狀物形式的方法，以及其用作供化學反應催化、供從液體去除不純物及/或供氣體純化用之接觸劑及/或吸附劑/觸媒。

接觸及吸附顆粒，含以氧化鐵及/或氧氫氧化鐵為基礎者，業已揭示。其主要用於連續製程中，藉以其在傳統上主要在塔式或柱式單元中發現，其中欲處理的介質流過此處，且化學或物理反應或吸附製程在顆粒的外及內表面發生。基於此目的無法使用粉末材料，因為其朝著介質流動方向緊密結合，因此提高流動阻力直到單元阻塞為止。倘若利用反沖洗(參見以下)清洗單元，則將排出及損失大量的粉末或造成無法接受之廢水污染。

然而流動介質亦施力於顆粒上，此將導致磨蝕及/或移動現象使顆粒激烈攪動。因此顆粒相撞，造成不想要的磨蝕現象。此造成接觸或吸附材料之漏失及欲處理之介質的污染作用。

含鐵氧化物及氫氧化物之吸附劑/觸媒可合宜地用於例如水純化或氣體純化之領域。在水純化作用中，此藥劑用於水平或垂直流體過濾器或吸附柱中，或加至欲處理的水中，以便從例如飲用水、製程水、工業及城市廢水、礦質、潔身及藥水，以及河流、花園池塘及農業水中除去經溶解、懸浮或乳化之有機或無機磷、砷、銻、硫、硒、碲、鉍、釷及重金屬化合物。其亦可用於所謂

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

的反應性壁中，以便從地下水及受污染區域(廢棄物處理場)之滲流水含水土層分離所述的污染物。

於氣體純化作用中，此藥劑用於吸附器中供黏附不想要的成分，例如硫化氫、硫醇及氰化氫，以及其他廢氣中的磷、砷、銻、硫、硒、碲、氟及重金屬化合物。亦可吸附例如 HF、HCl、H₂S、SO_x、NO_x 氣體。

從廢油及其他受污染的有機溶劑中去除磷、砷、銻、硒、碲、氟及重金屬化合物亦可能。

以氧化鐵及/或氧氫氧化鐵為基礎之接觸及吸附顆粒亦可用於氣相或液相之化學反應催化作用。

許多以吸附劑輔助從水性系統去除微量組分及污染物的方法亦已知。

例如，德國專利 DE-A 3 120 891 揭示一種方法，其中過濾作用係使用具粒徑為 1 至 3 毫米之活性氧化鋁進行，以便從地面水分離大部分的磷酸鹽。

德國專利 DE-A 3 800 873 揭示一種以多孔材料(例如具微細至中等粒徑之疏水性白堊)為基礎之吸附劑，以便從水中去除污染物。

德國專利 DE-A 3 703 169 揭示一種製造顆粒化過濾介質的方法以處理天然水。此吸附劑之製造係藉由在流體化床中加入粉狀白雲石使高嶺土的水性懸浮液顆粒化。接著使顆粒在 900 至 950°C 下烘烤。

自德國專利 DE-A 40 34 417 已知一種製造及使用供廢氣及廢水純化用之高反應性藥劑。此中揭示由 Ca(OH)₂ 加入白土、石塵、夾帶的粉塵及飛灰所組成的

五、發明說明(3)

混合物，使呈多孔性且具有約 200 平方公尺/克之表面積。

此中所提到的方法及所用的接觸有共同的缺點，為在每一情形中負責選擇性吸附欲清潔之介質組分之成分
5 (換言之為真正的吸附劑)必須補充大量的添加劑，俾使其得以成型為顆粒。此大大地降低欲去除之水污染物的黏附容量。再者，由於用作黏合劑之外來物質首先必須分開的緣故，因此接續的再處理或材料的再利用是有問題的。

10 德國專利 DE-A 4 214 487 揭示一種從水中去除不純物的方法及反應器。介質水平地流經一個漏斗狀的反應器(其中以絮凝形式之細分散的氫氧化鐵用作水不純物之吸著劑)。此方法的缺點在於使用絮凝形式之氫氧化鐵，意即由於水與氫氧化鐵間之密度差有些微差異性
15 之緣故，因此，此類型的反應器可在僅相當低的流率下操作，同時對吸著劑(可能已充滿污染物)有順著水排出反應器的風險。

日本專利 JP-A 55 132 633 揭示顆粒化之紅泥(一種鋁製造過程之副產物)作為砷的吸附劑。此由 Fe_2O_3 、
20 Al_2O_3 及 SiO_2 所組成。顆粒或顆粒化製程之穩定性則未提及。此種吸附劑額外的缺點為缺少產物組成一致性及其不可靠的利用性。

德國專利 DE-A 19 826 186 揭示一種製造含氫氧化鐵之吸附劑的方法。將水性的聚合物分散液合併於水可
25 分散形式的氫氧化鐵中。接著使該混合物乾燥直到達到

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

固態為止且接著使固態材料機械地粉碎為所欲之形狀及/或尺度，或者使混合物視情況在初步乾燥階段後且接著進行最終乾燥階段(在此過程中得到固態)成型。依此方式得到一種材料，其中氫氧化鐵穩固地包含於聚合物中，且據稱對傳統上含於廢水及廢氣中的污染物顯示出高黏附容量。

此方法的缺點在於使用有機黏合劑，由於有機物質濾滯及/或磨蝕的緣故，其進一步地污染欲處理的水。再者，在擴大用途中無法保證吸附劑複合物的安定性。細菌及其他微生物亦可以有機黏合劑為營養媒介，造成微生物可能在接觸劑上繁殖因而污染介質的風險。

外來有機輔助物質(於所用吸附劑之再處理、再循環或再利用過程，製造吸附劑所必須的)之存在理論上是不利的，因為純物質的再利用較混合物質的再利用更無問題。例如，當以氧化鐵為基礎之吸附材料經再利用為混凝土著色之顏料時，聚合黏合劑是不佳的，因為這些黏合劑可抑制液態混凝土中之顏料的分散作用。

德國專利 DE-A 4 320 003 揭示一種於膠體或顆粒狀氫氧化鐵輔助下從地下水去除溶解砷的方法。於使用細懸浮的氫氧化鐵(III)時，此中建議將氫氧化鐵懸浮液放在填充顆粒材料或其他具高外部或內部孔隙之載體之固定床過濾器中。此方法同樣地有一個缺點，相對於吸附劑“基材+氫氧化鐵”，僅可得到特定的負載容量。再者，於基材與氫氧化鐵之間僅有弱鍵，表示氫氧化鐵或砷酸鐵在接續處理含砷水期間有被排放的風險。此公

五、發明說明(5)

開文獻亦指出顆粒化之氫氧化鐵用作固定床反應器之吸附材料。顆粒化之氫氧化鐵係藉由在溫度低於 -5°C 下冷凍調節(冷凍乾燥)以酸性鐵(III)鹽溶液中和所得之氫氧化鐵而製造。此製造方法相當耗能且造成嚴重的鹽污染之廢水。再者，此製造方法之結果為僅可能具低耐機械性的極小顆粒。當用於固定床反應器時，其代表藉由操作過程顆粒的機械磨蝕作用粒徑範圍相當地降低，其亦造成經污染或未污染之吸附劑的細分散顆粒從反應器被排出。這些顆粒額外的缺點在於一個事實，倘若顆粒經長期間儲存乾燥損失水分，則相對於化合物之吸附容量明顯地降低。

自美國專利 US-A-5,948,72 已知一種吸附劑/黏合劑系統，其藉由從(a)由膠狀金屬或非金屬氧化物所組成之可交聯黏合劑、(b)氧化吸附劑，例如金屬氧化物及(c)一種使成分(a)及(b)交聯以形成吸附劑/黏合劑系統之酸之混合物中去除充分大量的水而得。根據其具體實施例，係使用膠狀鋁堦土或氧化鋁作為黏合劑。

這些組成物的缺點在於製造過程必須使用酸(第9欄，第4行)，以及事實上其為不純及不均勻的物質，這對於此種吸附劑之製造、再生、去除及永久處置(例如在廢棄物處理場)皆是不利的。此公開文獻所揭示的範圍亦預期包含適用於吸附砷之吸附器；但是，未提出特定的實例。關於對砷的吸附力，已知氧化鋁明顯地不如氧化鐵。

25 連續式吸附器(其通常成組並聯操作)較佳用於水處

五、發明說明(6)

理作用。例如，為了使飲用水不含有機不純物，此種吸附器填滿活性碳。在尖峰消耗期間，接著並聯操作可利用的吸附器，以避免流率增加超過特定配置所容許的最大量。於低水消耗期間，例如個別的吸附器可進行操作或可進行檢修，藉以吸附材料受到特定的負載，如以下詳述者。

顆粒(可藉由使用高線性力壓實例如粉狀氧化鐵而製造)的用途亦已被考慮到。此種顆粒經描述為一種均相著色之液態混凝土的手段。使用高線性力壓實相當昂貴及耗能，同時經壓實之材料的安定性對延長於吸附器中使用是不適當的。於吸附器(例如特別是連續模式)中使用此種材料進行水純化作用因而僅引起有限的興趣。於吸附器工廠藉由特別為反沖洗(參見以下)之維修或清潔過程，由於相關攪動的緣故，此類顆粒損失大量的物質。經磨蝕的材料促使來自反沖洗的廢水相當混濁。基於許多理由，這是不能接受的：首先，重載不純物且因而長期使用具毒性的吸附材料漏失；其次，廢水流裝載經磨蝕之材料，其可能沉降、破壞管線系統及最終使廢棄物處理工廠受到不想要的物理及毒物壓迫(指出幾個理由)。

本發明之目的因而提供一種以顆粒狀物形式之鐵-氧化合物為基礎接觸劑或一種吸附劑/觸媒，其顯示出高耐機械性以及對含於液體及氣體中的污染物高黏附容量，不需使用有機黏合劑或無機外來黏合劑，以達到適當的耐機械性，以及藉此介質操作之工廠。

五、發明說明(7)

此複雜的目的係藉由根據本發明之接觸劑或吸附劑/觸媒、其製備、其用途及以之填滿之單元而達成。

考慮中之材料為穩固地嵌入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 聚合物中之氧化鐵及/或氧氫氧化鐵—如試驗所示—其具有對傳統上
5 含於廢水或廢氣中的污染物之高黏附容量，且已顯示出適當的耐機械及水力性，不需加入有機黏合劑或無機外來物質。

由於此材料不含外來黏合劑，相較於先前技藝之吸附劑有額外的優點，在已吸附之污染物必要時脫離或清除後，其可經完全地處理或用於其他應用中，例如經研
10 磨後其可用於著色混凝土及其他建築材料以及用於傳統的顏料塗敷(於塑料、塗料及漆)或供著色其他基材(例如樹皮護根層或碎木)。

為了製備此種吸附劑，首先製備氧氫氧化鐵及/或
15 氧化鐵及氫氧化鐵之水性懸浮液，使其乾燥直到固態為止同時接著使固態材料視情況機械地粉碎為所欲之形狀及/或尺度，或者另一選擇方式為使分散液經機械成型，視情況預先乾燥為半固態，且接著(進一步)乾燥直到達固態為止。

20 依此方式所得的產物接著可例如藉由粗磨或研磨進一步粉碎。但是，由於於首度接觸到水時(例如當新近填充吸附器單元首度充滿水時)產物自然發生尺度減小的現象，此通常是不必要的。

本發明因而亦關於一種製造含氧化鐵/氧氫氧化鐵
25 之顆粒狀物形式之吸附劑/觸媒的方法。

五、發明說明(8)

根據本發明之材料之製得係藉由混合不同相的氧化鐵及/或氧氫氧化鐵(包含 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，藉由加入帶有可變水含量之懸浮或凝膠形式之 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 以固態、半固態或懸浮形式之純物質形式或任何混合物形式存在)，且
5 接著使該混合物完全脫水或保留某些水含量(例如藉由過濾作用或蒸發作用)，且接著使該固態或半固態材料經機械粉碎為所欲的形狀及/或尺度，或者使分散液經機械成型，視情況預先乾燥為半固態，接著(額外地)乾燥直到達固態為止。在此方式中，氧化鐵及/或氧氫氧化鐵穩固地嵌入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 聚合物中。 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 亦可從
10 $\text{Fe}(\text{III})$ 鹽溶液中及中和作用，或藉由氧化及中和作用從鐵(II)鹽溶液當場製造。為了此目的，衍生自懸浮顏料製程之殘餘鹼較佳與等量的 $\text{Fe}(\text{III})$ 鹽反應。

氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 較佳為水性至原始狀態之糊漿
15 狀，藉以糊漿可以幾乎任何的水含量呈現，通常介於 10 及 90 重量%之間，較佳為介於 40 及 70 重量%之間。然而，亦可使用藉由從 $\text{Fe}(\text{III})$ 鹽溶液之沉澱作用或藉由氧化及中和作用從鐵(II)鹽溶液所得之新製備的氫氧化鐵 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

20 倘若欲脫水的懸浮液主要不含鹽及/或倘若對操作中所生成之最終產物的機械強度的需求較低，則較佳為藉由蒸發作用脫水。

脫水作用可另外藉由過濾作用進行。可藉由使用習用的過濾改良措施改善懸浮液的過濾效能，例如揭示於
25 Solid-Liquid Filtration and Separation Technology (固-

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

液過濾及分離技術), A. Rushon, A.S. Ward, R.G. Holdich, 第2版, 2000, Wiley-VCH, Weinheim, 及於 Handbuch der Industriellen Fest/Flüssig-Filtration(工業固/液分離手冊), H. Gasper, D. Öchsle, E. Pongratz, 第2版, 2000, 5 Wiley-VCH, Weinheim。舉例來說, 因此可將促凝劑加至懸浮液中。

欲脫水的懸浮液亦可含碳酸鐵。

根據本發明之產物可經空氣中及/或真空中及/或乾燥烘箱中及/或在帶式乾燥器上或在噴霧乾燥器中乾燥 10 (溫度範圍為 5 至 300°C)。此材料亦可經冷凍乾燥。

根據本發明之產物較佳為具有小於 20 重量%之殘餘水含量。

較佳為藉由研磨將材料粉碎至粒徑範圍在介於 0.5 及 20 毫米之間。半固態材料較佳為在造粒或製粒工廠 15 中或在擠壓機中機械成型, 藉以可得到直徑尺度範圍在介於 0.5 及 20 毫米之間之成型體。

據發現以此方式所得之顆粒狀物或顆粒具有對含於水、液體或氣體中的污染物之高黏附容量, 且就機械及水力應力而論, 其額外地具有適當地高耐流動介質 20 性。

特別令人感到驚訝的是, 在乾燥過程, 以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、處理之氧氫氧化鐵或氧化鐵固化為極硬的附聚物, 其不需加入黏合劑而具有對接觸流動水之高耐機械磨蝕性級高耐水力性, 且其具有對含於水中之污染物及微量組分 25 之高黏附容量。

五、發明說明(10)

氧氫氧化鐵顏料(例如針鐵礦)及氧化鐵顏料(例如赤鐵礦、磁鐵礦)及/或碳酸鐵適用於本發明。氧化鐵顏料之製造屬於先前技藝，其係藉由從鐵(II)鹽溶液及氫氧化鐵之沉澱作用及氧化作用及 Penniman 反應及藉由從鐵(III)鹽溶液之沉澱作用而得。此種顏料可含以 α 、 β 、 γ 、 δ 、 δ' 、 ϵ 相及 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 以及其混合及中間相為基礎之結構。黃氧氫氧化鐵可煅燒為紅氧化鐵。

產物顯示出 BET 表面積為 50 至 500 平方公尺/克，較佳為 80 至 200 平方公尺/克。

10 初顆粒尺度係藉由掃描式電子顯微照相量測，例如以放大倍率 60000:1(儀器：XL30 ESEM FEG, Philips)而測定。倘若初顆粒為針狀，例如如 α -FeOOH 相，則針寬可作為顆粒尺度的量測方式。於極微小顆粒之 α -FeOOH 顆粒之情形中可觀測到針寬至多為 100 毫微米，
15 但主要為介於 4 及 50 毫微米之間。 α -FeOOH 初顆粒傳統上具有長：寬比為 5:1 至 50:1，通常為 5:1 至 20:1。然而，藉由摻雜或藉由特殊的反應，針狀顆粒之長：寬比可改變。倘若初顆粒為異構物，例如以 α - Fe_2O_3 、 γ - Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 ，則粒徑亦相當容易地低於 20 毫微米。

20 藉由混合 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 與顏料及/或微細顆粒氧化鐵或(氧)氫氧化鐵，可藉由掃描式電子顯微照相偵測抓住或膠合非結晶 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 聚合物之已知顆粒型態之所述顏料或核顆粒之存在。

黃氧氫氧化鐵顏料之合成通常係藉由使氫氧化鐵
25 (II)或碳酸鐵(II)從對應之鐵(II)鹽溶液(例如於酸或鹼性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(II)

pH 範圍之以純形式或以浸漬液之 FeSO_4 、 FeCl_2) 中沉澱，接著氧化為氧氫氧化鐵(III)(參見特別為 G. Buxbaum, Industrial Inorganic Pigments(工業無機顏料)，VCH Weinheim, 第 2 版, 1998, 第 231 頁以下)。二價至三價鐵之氧化作用較佳為以空氣進行，藉以加強曝氣是有利的。以 H_2O_2 氧化亦產生氧氫氧化鐵。 NaOH 較佳為用作鹼性沉澱劑。然而，亦可使用其他沉澱劑，例如 KOH 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 CaO 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 CaCO_3 、 NH_3 、 NH_4OH 、 MgO 及/或 MgCO_3 。

- 10 藉由選擇適當的沉澱及氧化條件，可製備顯示出高比表面積之氧氫氧化鐵之極細顆粒 α 、 β 、 γ 、 δ 相及混合相，因而極細顆粒以乾燥態附聚且於粉碎形式擁有高耐機械及流體機械磨蝕性。為了控制沉澱的顏料朝所需極細顆粒之特性之方向發展，沉澱作用(例如揭示於美國專利 US-A 2 558 303 及 US-A 2 558 304 之黃 α - FeOOH)係在鹼性 pH 範圍以鹼性碳酸鹽為沉澱劑進行，同時加入改質劑，例如 SiO_2 、鋅、鋁或鎂鹽、羥碳酸、磷酸鹽及偏磷酸鹽。依此方式所製之產物揭示於美國專利 US-A 2 558 302。此種核改質劑不會抑制根據本發明之
- 15 吸附劑之接續的再處理、再循環或其他用途。在水性介質之沉澱製程中，已知在鹼性環境中之沉澱作用較在酸性環境下導致較少的固態附聚粉末。

然而，核改質劑之優點為甚至在高反應溫度下可得到適當的細分散顆粒。

- 25 所揭示之產物、其製法及其用途表現出超過先前技

五、發明說明 (12)

藝之進步性。與先前技藝相比，根據本發明之顆粒可承受相當高的應力，因此顯示出對機械及水力應力更大耐磨蝕性。就其本身而論可直接使用。例如，當用於水處理之吸附器工廠中時，由於粗顆粒狀物接觸到水時獨立地碎裂之緣故，因此甚至不需粉碎或粗磨最初得自濾餅或擠壓機之粗乾燥物質。此造成無規的粒徑分布，但是沒有此種尺度之顆粒藉由流動介質從吸附器排出達任何明顯的程度。

此中絕對不需要一個分開的顆粒化製程，當使用傳統的(可流動)粉末形式之氧氫氧化鐵，於外來黏合劑輔助下或在壓實過程使用極高的線性力時，其將是必要的。

半濕漿料之顆粒化作用已證實作為其他製造顆粒的方法有效。此中顆粒狀物或鑄帶條係從半濕漿料所形成，例如藉由使用簡單的穿孔金屬板、輥軋機或擠壓機，以及不是立刻乾燥就是藉由球化機額外地成型為球形的或顆粒形式。依然潮濕的小球或顆粒無論如何接著可經乾燥至任何的水含量。建議殘餘水含量 $<50\%$ 可防止顆粒附聚。由於吸附容器中經改善之堆積現象，因此此種球型(相較於粗磨之顆粒或鑄帶條形式之顆粒狀物所得)對用於固定床吸附器是有利的。

根據本發明所用之一方面氧氫氧化鐵或氧化鐵及在另一方面氫氧化鐵的用量可藉由根據本發明就其機械安定性及耐磨蝕性方面之需求而決定。雖然較高含量的(粉狀)顏料通常根據本發明之產物的強度，但是懸浮液

(請先閱讀背面之注意事項再寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(13)

的過濾作用可能較容易進行。熟習本技藝及從事特定應用領域之人士可藉由些許的適應性試驗能夠決定所欲應用之最佳的混合比。

根據本發明之顆粒最佳為用於清潔液體，特別是去
5 除重金屬。於工業領域之較佳的應用為水(特別是飲用水)之除污作用。由於使用根據本發明之顆粒可得到之含量不僅符合且甚至低於美國官方 EPA 所訂的最小限制值，因此根據本發明之顆粒相當適用於此目的。

為了此目的，顆粒可用於傳統的吸附器單元，例如
10 已用來充填活性碳以便去除其他種類的污染物者。於例如貯水器或類似的容器中，視情況裝設攪動器，批次操作亦可能。然而，於連續式工廠(例如連續流吸附器中)中使用為較佳。

由於欲加工為飲用水之未經處理的水傳統上亦含
15 有機不純物，例如水藻及類似的生物，因此吸附劑的表面(特別是顆粒吸附劑之外表面)於使用過程覆上大部分黏性的沉澱物，其阻礙或甚至防止水流入及因而欲處理之組分的吸附作用。為了此目的，定期地以水反沖洗(一種較佳為在低水消耗期間(參見以上)對檢修中的個別單
20 元進行的方法)吸附器單元。使吸附劑向上翻轉，同時其表面所受到有關的機械應力造成所不想要的塗層去除及在活化操作期間逆著流動方向排出。清洗水通常送至污水處理工廠。由於未遇到任何明顯的吸附材料損失及無富含排放之吸附材料(可能被重金屬高度污染)之廢棄
25 物處理之反沖洗水送出，其高強度使其快速清潔之緣

五、發明說明(14)

故，根據本發明之吸附劑經證實在此程序中特別有效。

由於根據本發明之顆粒不含外來的黏合劑，因此使用後之材料相較上容易處置。例如，已吸附之砷可藉由例如特定單元中的熱或化學方法去除，造成純基材之氧化鐵顏料，其可經再循環利用於相同的應用或供傳統的顏料應用。由於依此方式及由水文循環取出之從飲用水所去除的重金屬永久不動之緣故，視應用性及法規而定，亦可不預先清除重金屬而使用吸附器之內容物，例如作為著色耐久建料(例如混凝土)之顏料。

10 因而本發明亦提供水處理工廠或供水系統，其中操作填滿根據本發明之顆粒之單元，以及藉由該單元進行水的去污作用之方法，以及該單元本身。

根據本發明之產物的 BET 比表面積係根據 DIN 66131(1993)藉由載體氣體法($\text{He}:\text{N}_2=90:10$)使用單點法進行。於測定前，使樣品在乾燥的氮氣流中在 140°C 下烘烤 1 小時。

為了測量砷(III)及砷(V)之吸附作用，將 3 升 NaAsO_2 或 Na_2HAsO_4 水溶液(每一含約 2-3 克/毫升砷之特定的初濃度)在 5 升的 PE 瓶中以 3 克欲試驗的樣品處理特定的時間，同時使瓶子在轉動輓上移動。經過此特定期間(例如 1 小時)之 As 離子在氫氧化鐵上的吸附速率以毫克($\text{As}^{3+/5+}$)/克(FeOOH)•小時表示，由留在溶液中之剩餘的 $\text{As}^{3+/5+}$ 離子計算。

25 Sb^{3+} 、 Sb^{5+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cr^{6+} 或 Cd^{2+} 離子之吸附作用係以相同的方式測量，藉以藉由將適量的 Sb_2O_3 、

五、發明說明 (15)

KSb(OH)₆、PbCl₂、NaCrO₄ 或 CdCl₂ 溶解於水中及調整 pH 值至 7-9 而建立所欲的濃度。

受污染之氧氫氧化鐵或溶液中之 As、Sb、Cd、Cr、Hg 或 Pb 含量係根據 DIN 38406-29 (1999)藉由使用質譜儀(ICP-MS)或根據 EN-ISO 11885 (1998)藉由使用光學放射光譜儀(ICP-OES)測定，在每一情形中以感應耦合電漿為激發劑。

耐機械及水力磨蝕性係藉由使用以下方法評估：於一個 500 毫升的 Erlenmeyer 瓶中，將 10 克欲試驗的顆粒(具粒徑>0.1 毫米)加至 150 毫升的去礦物水中，其在一個 LabShaker 震盪機(得自 Braun 之 Kühner 模式)上以每分鐘 250 轉轉動 30 分鐘之期間。接著使用篩網從懸浮液分離>0.1 毫米之部分、乾燥及秤重。介於所秤量及所秤分量之重量比決定磨蝕值，以%計。

15 本發明得藉由以下實例詳述。以下實例係用以描述本方法而非限制本發明。

實例：

實例 1：

20 在 24°C 下秤取 124 升之水性 NaOH 溶液(114 克/升)，同時伴隨攪拌快速加入 171 升 FeSO₄ 水溶液(100 克/升)，同時接著以每小時及每莫耳鐵為 10 升之空氣進行氧化反應。於氧化完成後立刻加入 56 升 Fe₂(SO₄)₃ 水溶液(100 克/升)，同時攪拌 30 分鐘。因而所得之黃棕色懸浮液以如實例 2 之方法處理。

五、發明說明(16)

X-光繞射圖顯示產物由 100% α -FeOOH 所組成。使用例如放大倍率為 60000:1 之掃描式電子顯微照相所測之針寬度為介於 15 及 35 毫微米之間。針長度為介於 70 及 180 毫微米之間。BET 比表面積為 131 平方公尺/克。

5 30 分鐘後之磨蝕值僅為 7 重量%。

對初濃度為 2.3 毫克/升之 NaAsO_2 的吸附速率為 1.7 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)•小時，對初濃度為 2.7 毫克/升之 Na_2HAsO_4 的吸附速率為 1.2 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)•小時。

10

實例 2：

將 7.4 升 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液(100 克/升)加入 7.5 升 FeSO_4 水溶液(100 克/升)中，同時伴隨攪拌在 34°C 下使混合物快速地以 2.9 升之水性 NaOH 溶液(200 克/升)處理。接著以每小時 290 升之空氣氧化反應混合物 10 分鐘，且接著伴隨攪拌進一步以 2.2 升之水性 NaOH 溶液(200 克/升)使其沉澱。接著以每小時 290 升之空氣氧化反應混合物額外的 15 分鐘。在一個努奇(nutsch)過濾器中濾出黃棕色懸浮液，且清洗沉澱物以便得到導電度為 20 1 mS/公分之殘留濾液。

X-光繞射圖顯示產物由 100% α -FeOOH 所組成。使用例如放大倍率為 60000:1 之掃描式電子顯微照相可看到小顆粒以及針狀物。在小顆粒的情形中，所測之針寬度為介於 15 及 35 毫微米之間。針長度為介於 30 及 70 毫微米之間。在較大的針狀物之情形中，可測得針寬度

五、發明說明(17)

為至多 50 毫微米，且針長度為至多 350 毫微米。針狀物及顆粒極端地附聚。BET 比表面積為 177 平方公尺/克。30 分鐘後之磨蝕值僅為 3 重量%。

對初濃度為 2.3 毫克/升之 NaAsO_2 的吸附速率為 1.3 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)•小時，對初濃度為 2.7 毫克/升之 Na_2HAsO_4 的吸附速率為 0.7 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)•小時。

實例 3：

10 將 470 毫升之 FeCl_3 溶液(0.1N)加入 45 克針狀 $\alpha\text{-FeOOH}$ 顏料粉末(Bayferrox® 930 懸浮液，Bayer AG, Leverkusen, DE)中，同時以每分鐘 500 轉進行混合 5 分鐘。隨後逐滴緩慢地加入 141 毫升之水性 NaOH 溶液(1N)，同時攪拌懸浮液 15 分鐘。

15 使懸浮液經努奇過濾器過濾，以 1000 毫升去礦物質水沖洗，接著在 105°C 下乾燥 15 小時。使 47.6 克之經乾燥的產物於 2300 毫升 0.1M 之 FeCl_3 溶液中重新分散，且接著快速地加入 690 毫升之水性 NaOH 溶液(1N)。使懸浮液經努奇過濾器過濾，以 2000 毫升去礦物質水
20 沖洗，接著在 105°C 下乾燥 15 小時。乾燥後的產物非常硬，經粗磨且分開 1 至 5 毫米之篩分部分。

X-光繞射圖顯示產物由 100% $\alpha\text{-FeOOH}$ 所組成。BET 比表面積為 99 平方公尺/克。當在燒杯中以水震盪時，顆粒顯示出高耐磨蝕性(如同例如未處理之 $\alpha\text{-FeOOH}$ 顏
25 料粉末(Bayferrox® 930)表現，水未受到顏料著色)。

五、發明說明 (18)

對初濃度為 23 微克/升(如例如存在於一般天然水)之 NaAsO_2 的吸附速率於 30 分鐘後為 17 微克(As^{3+})/克(FeOOH)•小時，相當於 84% 吸附。

5 實例 4：

秤取 4096 公斤之 NaOH (約 300 克/升之溶液)，以水稀釋至 40 立方公尺。用水溶解 4950 公斤 FeSO_4 以形成 48.5 立方公尺之溶液，冷卻至 15°C ，同時接著在 1 小時期間汲取至所製備的 NaOH 中。接著以 1500 立方公尺/小時之空氣氧化懸浮液 2 小時。伴隨攪拌將 14.4 立方公尺之 FeClSO_4 溶液(113.4 克/升)加入 87 立方公尺之該懸浮液中，同時攪拌額外的 30 分鐘。在一個壓濾器中清洗批量，直到殘餘的濾液導電度 $<1000\mu\text{S}/\text{公分}$ 為止，同時使漿料經一個具有 7 毫米孔徑的穿孔金屬板擠出，使其成型為鑄帶條。使鑄帶條在帶式乾燥器上乾燥至殘餘水含量為約 5%。粗磨乾燥的顆粒狀物以得到 2 毫米之粒徑。因之所得材料具有 142 平方公尺/克之 BET 比表面積，且由 100% $\alpha\text{-FeOOH}$ 所組成。使用例如放大倍率為 60000:1 之掃描式電子顯微照相所測之針寬度為介於 15 及 50 毫微米之間。針長度為介於 10 及 150 毫微米之間。針狀物極端地附聚。

吸附效能：對初濃度為 2.7 毫克/升之 NaAsO_2 的吸附速率為 2.1 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)•小時，對初濃度為 2.8 毫克/升之 Na_2HAsO_4 的吸附速率為 2.0 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)•小時；對 CdCl_2 (初濃度為 2.7 毫克(Cd^{2+})/升)

五、發明說明 (19)

而言，吸附速率為 1.1 毫克(Cd^{2+})/克(FeOOH)•小時；對 $\text{KSb}(\text{OH})_6$ (初濃度為 2.6 毫克(Sb^{5+})/升)而言，吸附速率為 1.9 毫克(Sb^{5+})/克(FeOOH)•小時；對 Sb_2O_3 (初濃度為 2.3 毫克(Sb^{3+})/升)而言，吸附速率為 2.0 毫克(Sb^{3+})/克(FeOOH)•小時；對 Na_2CrO_4 (初濃度為 2.6 毫克(Cr^{6+})/升)而言，吸附速率為 1.1 毫克(Cr^{6+})/克(FeOOH)•小時；對 PbCl_2 (初濃度為 1.6 毫克(Pb^{2+})/升)而言，吸附速率為 1.57 毫克(Pb^{2+})/克(FeOOH)•小時。

10 實例 5：

將 800 克 FeCl_3 水溶液 (100 克/升)加入 525 克針狀的 $\alpha\text{-FeOOH}$ 顏料粉末 (50 克/升 FeOOH ，Bayferrox® 920 懸浮液，Bayer AG, Leverkusen, DE)中，同時藉由加入 247 克之水性 NaOH 溶液 (24%)使氫氧化鐵沉澱在顏料上。使懸浮液經努奇過濾器過濾，沖洗濾餅以便得到導電度為 1 mS/公分之殘留濾液，接著使濾餅在 75°C 之乾燥烘箱中乾燥。接著粗磨極硬的材料以便形成介於 0.2 及 2 毫米之粒徑。BET 比表面積為 64 平方公尺/克。使用例如放大倍率為 60000:1 之掃描式電子顯微照相顯示 $\alpha\text{-FeOOH}$ 型針狀物非結晶層一起附聚或膠合。

對初濃度為 2.9 毫克/升之 NaAsO_2 的吸附速率為 1.8 毫克(As^{3+})/克(FeOOH)•小時，對初濃度為 2.8 毫克/升之 Na_2HAsO_4 的吸附速率為 1.6 毫克(As^{5+})/克(FeOOH)•小時。

四、中文發明摘要（發明之名稱：

）

接觸及吸附顆粒

本發明關於以氧化鐵及/或氧氫氧化鐵及氫氧化鐵
(III)為基礎之顆粒狀物或顆粒、其製法及其用途。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要（發明之名稱：

Contact and Adsorbent Granules)

The present invention concerns pellets or granules based
on iron oxides and/or iron oxyhydroxides and iron(III)
hydroxide, processes for their production and their use.

16-8-13

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：90123511

※申請日期：90.9.15

※IPC 分類：C02F1/28(2006.01)

C01G49/02(2006.01)

B01J20/06(2006.01)

B01D53/26(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

接觸及吸附顆粒

CONTACT AND ADSORBENT GRANULES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

朗盛德國有限公司

LANXESS DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 左曼菲/ZOBEL, MANFRED

2. 魏畢德/WICHMANN, BIRGID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51369 號

D-51369 LEVERKUSEN, GERMANY

國籍：(中文/英文)

德國/GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 安翠思/SCHLEGEL, ANDREAS

2. 貝彼德/BAILLY, PETER

3. 柯喬格/KISCHKEWITZ, JUERGEN

4. 克勞斯/ROHBOCK, KLAUS

國籍：(中文/英文)

1.-4.均為德國/GERMANY

六、申請專利範圍

98 年 4 月 13 日修(更)正本

1. 一種適用於介質之徹底流動的吸附劑，其特徵在於其含由嵌入於氫氧化鐵基質中之氧化鐵及/或氧氫氧化鐵所組成之顆粒狀物形式之吸附劑。
2. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其特徵在於該介質為氣體。
3. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其特徵在於該介質為液體。
4. 如申請專利範圍第 1 或 3 項之吸附劑，其特徵在於該介質為水。
5. 如申請專利範圍第 1 項之吸附劑，其係用於水處理工廠。
6. 如申請專利範圍第 5 項之吸附劑，其中該水處理工廠係包含於供水系統。
7. 一種製造吸附劑的方法，其特徵在於
 - (a) 將水性氫氧化鐵(III)懸浮液混合於氧化鐵及/或氧氫氧化鐵，含 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，之水性懸浮液中，且接著
 - (b1) 使該懸浮液乾燥直到達固態為止，且接著使該固態材料機械地粉碎至所欲的形狀及/或尺度，或者
 - (b2) 使該懸浮液經機械成型，視情況預先乾燥為半固態後，接著(額外的)乾燥直到達固態為止。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其特徵在於該氧化鐵及/或氧氫氧化鐵含以 α 、 β 、 γ 、 δ 、 δ' 、 ϵ 相及/或 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 相、含氫鐵礦以及其混合及中間相為基礎之結構。

六、申請專利範圍

9. 如申請專利範圍第 7 至 8 項中任一項之方法，其特徵在於該除了或取代該氧化鐵及/或氧氫氧化鐵，係使用碳酸鐵。
10. 如申請專利範圍第 7 至 8 項中任一項之方法，其特徵在於市購顏料用作氧化鐵及/或氧氫氧化鐵。
11. 如申請專利範圍第 7 至 8 項中任一項之方法，其特徵在於透明顏料用作氧化鐵及/或氧氫氧化鐵。
12. 如申請專利範圍第 7 至 8 項中任一項之方法，其特徵在於使用選自包含碳酸鹽、氯化物、氟化物、硝酸鹽、硫酸鹽及亞硫酸鹽之族群之 Fe^{3+} 鹽使該 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉澱。
13. 一種如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之方法所得之吸附劑的用途，其係用於氣體純化作用。
14. 一種如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之方法所得之吸附劑的用途，其係用於液體純化作用。
15. 一種如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之方法所得之吸附劑的用途，其係用於水處理。
16. 一種如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之方法所得之吸附劑的用途，其係用於從水中去除重金屬以及磷、銻、鉍、碲、碲及氰化合物。
17. 一種如申請專利範圍第 7 至 12 項中任一項之方法所得之吸附劑的用途，其係用於從水中去除砷。