



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I769468 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：109120814

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl. : **B01J20/06 (2006.01)****C02F1/00 (2006.01)**

(30)優先權：2019/06/20 日本

2019-114385

(71)申請人：日商杉田製線股份有限公司(日本) SUGITA WIRE, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：三上八州家 MIKAMI, YASUIE (JP)；児玉重實 KODAMA, SHIGEMI (JP)；木村成夫 KIMURA, SHIGEO (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101450856A

CN 103086498A

審查人員：李嘉修

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：5 共 15 頁

(54)名稱

以鐵為主成分之水的淨化材及其製造方法

(57)摘要

本發明係提供一種可以高效率除去廢水中之污染成分的淨化材。

本發明之前述水的淨化材之製造方法，係在具有全鐵為 30 至 40%、鈦為 1 至 5%、鎂為 0.1 至 1%、二氧化矽(矽)為 0.1 至 0.8%之組成的水的淨化材、及含有 2 價之鐵 200mg/L 至 100mg/L、鈦離子 20mg/L 至 100mg/L、鎂 5mg/L 至 50mg/L、二氧化矽 3mg/L 至 30mg/L 之溶液中，在 30℃至 50℃、pH6.8 至 pH7.2 之條件下添加苛性鈉而使其中和/反應，將所得到之固體物質在 100℃以下進行分離回收，並乾燥所回收之固體物質。

The present invention provides a purification material that can remove pollutants in wastewater with high efficiency.

The method for producing the water purification material, wherein in a water purification material with a composition of 30 to 40% total iron, 1 to 5% titanium, 0.1 to 1% magnesium, and 0.1 to 0.8% silica (silicon), and a solution comprising divalent iron 200 mg/L to 100 mg/L, titanium ion 20 mg/L to 100 mg/L, magnesium 5 mg/L to 50 mg/L, and silica 3 mg/L to 30 mg/L, caustic soda is added to neutralize and react under conditions of 30℃ to 50℃ and pH 6.8 to pH 7.2, and the obtained solid matter is separated and collected at 100℃ or less, and the collected solid matter is dried.

I769468

【發明摘要】**【中文發明名稱】** 以鐵為主成分之水的淨化材及其製造方法**【英文發明名稱】** WATER PURIFICATION MATERIAL CONTAINING IRON
AS MAIN COMPONENT AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME**【中文】**

本發明係提供一種可以高效率除去廢水中之污染成分的淨化材。

本發明之前述水的淨化材之製造方法，係在具有全鐵為30至40%、鈦為1至5%、鎂為0.1至1%、二氧化矽(矽)為0.1至0.8%之組成的水的淨化材、及含有2價之鐵200mg/L至100mg/L、鈦離子20mg/L至100mg/L、鎂5mg/L至50mg/L、二氧化矽3mg/L至30mg/L之溶液中，在30℃至50℃、pH6.8至pH7.2之條件下添加苛性鈉而使其中和/反應，將所得之固體物質在100℃以下進行分離回收，並乾燥所回收之固體物質。

【英文】

The present invention provides a purification material that can remove pollutants in wastewater with high efficiency.

The method for producing the water purification material, wherein in a water purification material with a composition of 30 to 40% total iron, 1 to 5% titanium, 0.1 to 1% magnesium, and 0.1 to 0.8% silica (silicon), and a solution comprising divalent iron 200 mg/L to 100 mg/L, titanium ion 20 mg/L to 100 mg/L, magnesium 5 mg/L to 50 mg/L, and

silica 3 mg/L to 30 mg/L, caustic soda is added to neutralize and react under conditions of 30°C to 50°C and pH 6.8 to pH 7.2, and the obtained solid matter is separated and collected at 100°C or less, and the collected solid matter is dried.

【指定代表圖】 無

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 以鐵為主成分之水的淨化材及其製造方法

【英文發明名稱】 WATER PURIFICATION MATERIAL CONTAINING IRON
AS MAIN COMPONENT AND METHOD FOR
PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】 本發明係有關用以將磷、氨、亞硝酸、硝酸等污染後之水淨化所使用的淨化材及其製造法。本發明之淨化材係特別適宜使用於魚類之養殖或觀賞魚之飼養所使用的飼養水之淨化。魚類之飼養水係包含川、海、湖沼等之水。

【先前技術】

【0002】 魚類之飼養水一般係會被魚類之排泄物或給餌殘渣污染，故藉由過濾器、或過濾器與活性碳等之吸附劑組合而成之淨化材，一邊使飼養水循環，一邊去除飼養水中之污染物。

【0003】 惟，習知之吸附劑係無法完全去除磷、氨、亞硝酸、硝酸等，故不能避免藍藻等之發生，在飼養水槽中必須定期性進行壁面之清掃。

【0004】 用以防止藍藻等藻類之發生的手段係在水中添加微量之殺菌劑為有效，但不適於食用魚之養殖用之飼養水。

【0005】 將水中之磷成分吸附除去之淨化劑係已提出：使比表面積大之氧(氫氧)化鐵經中和而成者（專利文獻1）；將硫酸亞鐵與硫酸鐵之混合液予以中

和，而形成為 $\text{Fe}(\text{OH})_m(\text{SO}_4)_n \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (式中， $2 \leq m < 3$ 、 $0 < n \leq 0.5$ 、 $0 \leq 1 < 0.5$)者
 (專利文獻 2)；在將氧化鈦、氧化鋯、沸石、氧化鐵(ferric oxide)、氧化錳混合並進行燒結而成之多孔質的陶瓷粒體含浸微生物者(專利文獻 3)；在亞鐵水溶液中以未達亞鐵之當量的量添加氧化材後，加入鹼而調整成 pH1.5 至 5.5，獲得陰離子吸附性非晶質氫氧化鐵者(專利文獻 4)；在選自活性碳、沸石、二氧化矽凝膠、珍珠岩、或多孔質玻璃等之至少 1 種之多孔質載體的表面藉由蒸鍍或真空蒸鍍而形成光觸媒之被膜，並使其搭載，或含浸成為光觸媒之有機金屬化合物之溶液、或分散液後，進行加熱分解所得到者(專利文獻 5)等。

【0006】此等之淨化劑係與到目前為止之吸附劑相比，雖然碳酸氫鈉(Berlin)之去除率有提高，但若存在微量之營養成分，則藍藻等之藻類會進行增殖，故無法完全防止藻類之發生。

【0007】如此，期望開發出一種對飼養魚為安全、且可更長期間防止藻類之發生之淨化劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻 1] 日本特開 2006—124239 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2007—001835 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2005—144304 號公報

[專利文獻 4] 日本特許第 3961558 號公報

[專利文獻 5] 日本特開 2006—110470 號公報

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

【0009】 本發明之目的在於提供一種淨化劑，其係可同時去除污染水中之磷、氨、亞硝酸、硝酸等，並應用於魚類之飼養水的淨化時，對飼養魚為安全、且可完全、及更長期間防止飼養水中之藻類的發生。

[用以解決課題之手段]

【0010】 本發明人們係針對以聚硫酸鐵(polyferric sulfate)作為主成分之水處理用凝集材進行開發以來，研究其製造、使用時顯現之氫氧化鐵(III) (ferric hydroxide)的形狀 (α 、 β 、 γ 、無定形等) 與有害物質之去除性能，經過各種之研究，結果得知將以特定之調配含有 2 價之鐵離子、硫酸根、氯離子、鈦離子、鎂離子、及二氧化矽(矽離子)之溶液在特定條件下以苛性鈉進行中和所得到之中和生成物過濾，並乾燥所得到者，作為水處理材具有優異之性能，而完成本發明。

【0011】 本發明人們係如前述，對於聚硫酸鐵之製造進行各種研究，亦發現在製造聚硫酸鐵時產生之廢液中，將自鐵鋼相關之酸洗步驟所排出的廢液進行混合並調整，藉此滿足前述之含鐵溶液的條件。若以此等之廢液作為原料，可降低本發明之淨化劑的製造成本，同時亦與自聚硫酸鐵之製造步驟或鋼鐵相關之酸洗步驟所排出的廢液之處理成本相關連。

【0012】 本發明之實施態樣係如以下。

〔1〕 一種水的淨化材，係以重量比計，具有：全鐵為 30 至 40%、鈦為 1 至 5%、鎂為 0.1 至 1%、二氧化矽(矽)為 0.1 至 0.8%之組成。

〔2〕一種水的淨化材之製造方法，係在含有 2 價之鐵 200mg/L 至 100mg/L、鈦離子 20mg/L 至 100mg/L、鎂 5mg/L 至 50mg/L、二氧化矽 3mg/L 至 30mg/L 之溶液中，在 30°C 至 50°C、pH6.8 至 pH7.2 之條件下添加苛性鈉而使其中和/反應，將所得到之固體物質在 100°C 以下進行分離回收，並乾燥所回收之固體物質。

〔3〕如[2]所述之水的淨化材之製造方法，其中，前述溶液為將自聚硫酸鐵之製造步驟所排出之廢液與自鐵鋼相關之酸洗步驟所排出之廢液進行調配並調製而成者。

〔4〕如[2]或[3]所述之水的淨化材之製造方法，其中，前述溶液中之鐵為硫酸鐵（ Fe^{+3} ）、或硫酸鐵（ Fe^{+3} ）及硫酸亞鐵（ Fe^{+2} ）之混合物。

【0013】本發明之淨化材的成分之調配比率係以各元素作為基準而以重量比表示。例如，所謂全鐵 30%係將試料中所含之鐵的分析（重量）值除以試料全量之重量者，並以 $\text{Fe 重量/全重量} \times 100$ 來計算。

【0014】若更詳細說明本發明，設為中和時之 pH6.8 至 pH7.2 的理由係在該範圍之生成物為非晶形（無定形）生成量最多且吸附能最佳，在 pH7.2 以上係容易產生磁鐵礦之結晶，若成為 pH9 以上，則幾乎全部成為磁鐵礦。又，在 pH6.8 以下係 2 價鐵之一部分作為離子而溶解，所生成之沉澱物的量少，在溶液中會殘留 Fe^{+2} 。

【0015】又，將中和時之溫度設為 30°C 以上的理由，是在 30°C 以下的反應性差，Fe、Mg、Si、Ti 會進行反應而 TiO_4 之銳鈦礦型、Fe 與 Mg 與 Si 化合物、Fe 之無定形氫氧化物之生成差，又，在 50°C 以上因必須加熱，故成本變

高，無實用性。如此，藉由將中和時之溫度設為 30°C 至 50°C，可廉價地製造淨化劑。

【0016】 在本發明之淨化劑所含的鐵以外之金屬成分之中，鈦、鎂係包含於來自聚硫酸鐵之製造步驟的廢液中，二氧化矽係包含於來自過濾步驟及酸洗步驟之廢液中。其中，鈦係發揮作為光觸媒作用，但若含有 5% 以上，對磷 (P) 之吸附造成不良影響且不佳。又，若為 1% 以下，無法充分發揮光觸媒之功能。

【0017】 本發明之淨化劑的組成比例若從上述之範圍大幅度變化，污染成分之吸附能會變差。其理由雖不明確，但咸認為生成 Fe、Mg、Si 化合物，例如與鎂鋁酸鹽、沸石等類似之化合物，更具體而言，沸石之通式的示性式在 $M_{n+x/n}Al_xSi_yO_{2x+2yx} \cdot zH_2O$ 中 M 之處含有 Mg，在 Al 之處含有 Fe^{3+} 之類似沸石的化合物、或若具有 Al，含有 Al 與 Fe^{3+} 之沸石型者、或如 $MgO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ 或 $Mg_3SiO_4O_{10}(OH)_2$ 等之化合物等結晶化不充分者，推測可藉由優異之吸附能，以高效率去除廢水中之污染成分。

【0018】 在本發明中，苛性鈉係只要可使溶解金屬化合物之全部不溶化的量，並對於溶液以一邊觀看固體物質之析出狀態一邊成為 pH6.8 至 pH7.2 之範圍的方式添加苛性鈉即可。添加苛性鈉較佳係使其與 pH 計連動而進行控制。

添加手段係只要可在溶液中少量少量地添加混合苛性鈉水溶液，可應用公知之手段。例如，只要在具備攪拌手段的反應槽內進行即可。

【0019】 中和反應後，將所生成之固體物質從溶液進行分離之方法係只要為不伴隨加熱之方法，則不論種類，而加壓過濾係可例示過濾器壓機，離心分離係可例示使用於污泥處理之離心分離機等。

【0020】又，乾燥所回收之固體物質的手段，亦只要為不伴隨 100℃ 以上之加熱的方法，不論種類，而可例示太陽乾燥、自然乾燥、利用廢熱之減壓乾燥機等。若將固體物質加熱至 100℃ 以上，固體物質之物性會變化，吸附性能降低。

[發明之效果]

【0021】若使用本發明之淨化劑，可比習知品更有效率地去除在水中含有微量之磷、氨、亞硝酸、硝酸等，尤其，若應用於魚類之飼養水，可以高效率去除水中之磷份，故可經長期間防止藍藻之發生，防止藍藻附著在玻璃面上。

【0022】再者，藉由利用自聚硫酸鐵之製造步驟排出之廢液及自鋼鐵相關之酸洗步驟排出之廢液作為原料，除了降低製造成本以外，亦降低前述廢液之處理成本。

【圖式簡單說明】

【0023】

圖 1 係顯示實施例 1 所得之本發明品與習知品之磷吸附能力的比較試驗之結果圖表。

圖 2 係顯示實施例 2 所得之本發明品與習知品之氨吸附能力的比較試驗之結果圖表。

圖 3 係顯示實施例 3 所得之本發明品與習知品之亞硝酸 (NO_2) 吸附能力的比較試驗之結果圖表。

圖 4 係顯示實施例 4 所得之本發明品與習知品之硝酸 (NO_3) 吸附能力的比較試驗之結果圖表。

圖 5 係拍攝在魚之飼養水槽的玻璃面之藍藻附著狀況的照片。

【實施方式】

實施例 1

【0024】 進行將本發明之淨化材（以下稱為「本發明品」。）之磷吸附能與習知品比較之實驗。

本發明之淨化材係如下列般調製。

（1）將自聚硫酸鐵之製造步驟排出之廢液 0.01m^3 與自鋼鐵相關之酸洗步驟排出之廢液 1m^3 進行混合。

該混合液之 pH 為 2.5，溫度為 40°C 。

（2）將該混合液以苛性鈉中和成為 pH6.8。

（3）將所得到之固體物質使用加壓過濾裝置進行回收。

（4）將所分離之固體物質以溫風裝置乾燥。

如此方式所得到之固體物質為粉末狀，其組成以重量比計係全鐵為 30 至 40%、鈦為 1 至 5%、鎂為 0.1 至 1%、二氧化矽(矽)為 0.1 至 0.8 %。

習知品係使用作為市售之淨化材主成分的氫氧化鐵（以下稱為「習知品」。）。

又，使用於實驗之含磷廢液係使用將溶解有磷酸二氫鉀者調整為濃度 50mg/L 之磷酸溶液而成的液體作為試料。

【0025】 實驗係將溶解有磷酸二氫鉀之濃度 50mg/L 的磷酸溶液 300ml 置入於二個燒杯中，在該等之燒杯中分別添加 3g 之本發明的淨化劑與氫氧化鐵，以 1 次/日攪拌 1 分鐘，開始後每 24 小時測定磷之濃度。

將其結果表示於圖 1 中。

【0026】 可知磷之吸附量係本發明品為 4.80mg/g，習知品為 3.8mg/g，本發明品具有優異之吸附能。廢水中之磷濃度係本發明品至第 4 日為止降低較快，但其後降低速度變緩，第 14 日以後無變化。相對於此，習知品之降低速度係比本發明品慢，第 15 日以後無變化。

實施例 2

【0027】 除了使用濃度 50mg/g 之氨溶液作為廢液以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的實驗，將本發明品之氨吸附能與習知品比較。

將結果表示於圖 2 中。可知氨之吸附量係本發明品為 4.00mg/g，習知品為 3.20mg/g，本發明品具有優異之吸附能。廢水中之氨濃度係本發明品降低較快。

實施例 3

【0028】 除了使用濃度 50mg/g 之亞硝酸溶液作為廢液以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的實驗，將本發明品之亞硝酸離子的吸附能與習知品比較。

將結果表示於圖 3 中。可知亞硝酸離子之吸附量係本發明品為 4.00mg/g，習知品為 3.00mg/g，本發明品具有優異之吸附能。

至亞硝酸濃度成為一半為止，本發明品為第 7 日，相對於此，習知品為 10 日後。以後，亞硝酸濃度亦徐緩地減少，本發明品係 10 日後減少至 10mg/g，習知品係 11 日後減少至 20mg/g，以後呈平穩。

實施例 4

【0029】 除了使用濃度 50mg/g 之硝酸溶液作為廢液以外，其餘係進行與實施例 1 同樣的實驗，將本發明品之硝酸離子的吸附能與習知品比較。

將結果表示於圖 4 中。可知硝酸離子之吸附量係本發明品為 3.50mg/g，習知品為 2.50mg/g，本發明品具有優異之吸附能。

至硝酸濃度成為一半為止，本發明品為第 9 日，相對於此，習知品為 14 日後。以後，硝酸濃度亦徐緩地減少，本發明品係 14 日後減少至 15mg/g，習知品係 14 日後減少至 25mg/g，以後呈平穩。

實施例 5

【0030】實驗方法：將實施例 1 所調製之本發明品 20g 及習知品 20g 分別填充於循環泵浦過濾器內，以 10L 水槽飼養觀賞魚，觀察外觀之變化。

各水槽係使用床砂用碎石「SOIL」（商品名）作為 1.5 升床砂，在放置有水草之中，飼養霓虹燈魚(Neon tetra)10 隻。

圖 5 係使用實施例 1 所使用之本發明品與習知品，將熱帶魚之飼養水槽內之飼養水淨化後之時，拍攝在水槽之玻璃面產生藍藻之情形的照片。

習知品係在第 20 日觀察到藍藻之附著，但本發明品係在 30 日後才觀察到稀薄的藍藻附著。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

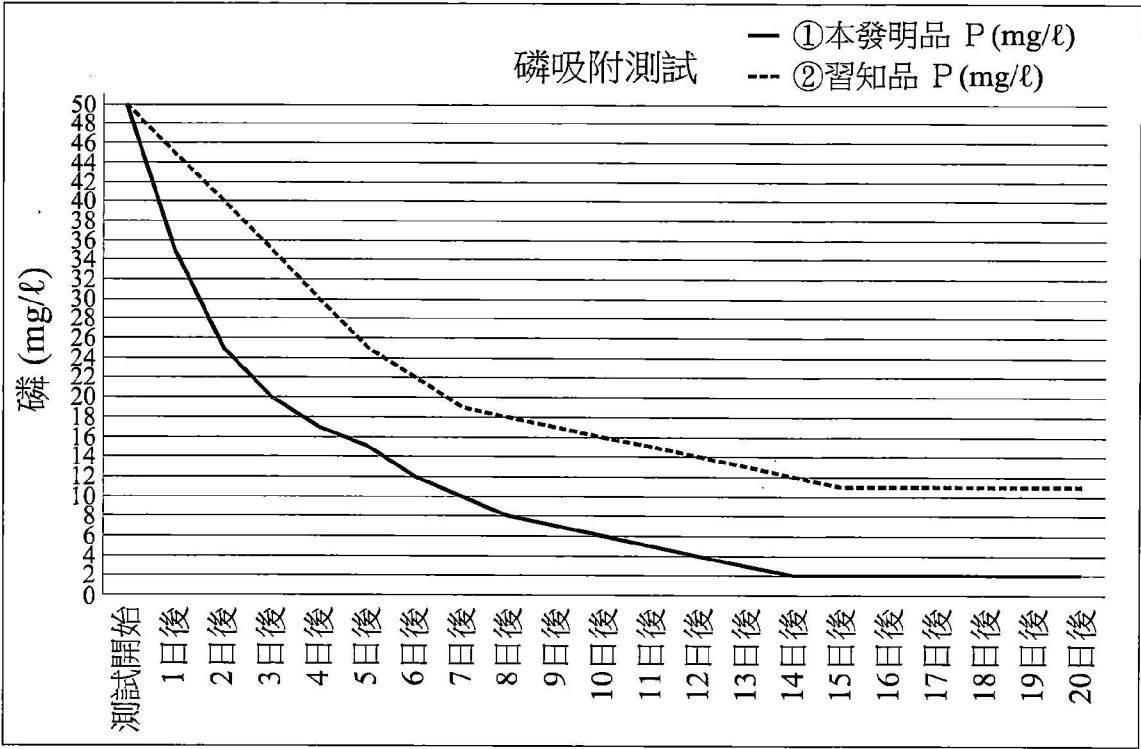
【請求項1】一種水的淨化材，係具有：全鐵為 30 至 40 重量%、鈦為 1 至 5 重量%、鎂為 0.1 至 1 重量%、二氧化矽為 0.1 至 0.8 重量%之組成。

【請求項2】一種水的淨化材之製造方法，係在含有 2 價之鐵 200mg/L 至 100mg/L、鈦離子 20mg/L 至 100mg/L、鎂 5mg/L 至 50mg/L、二氧化矽 3mg/L 至 30mg/L 之溶液中，在 30℃至 50℃、pH6.8 至 pH7.2 之條件下添加苛性鈉而使其中和/反應，將所得之固體物質在 100℃以下進行分離回收，並乾燥所回收之固體物質。

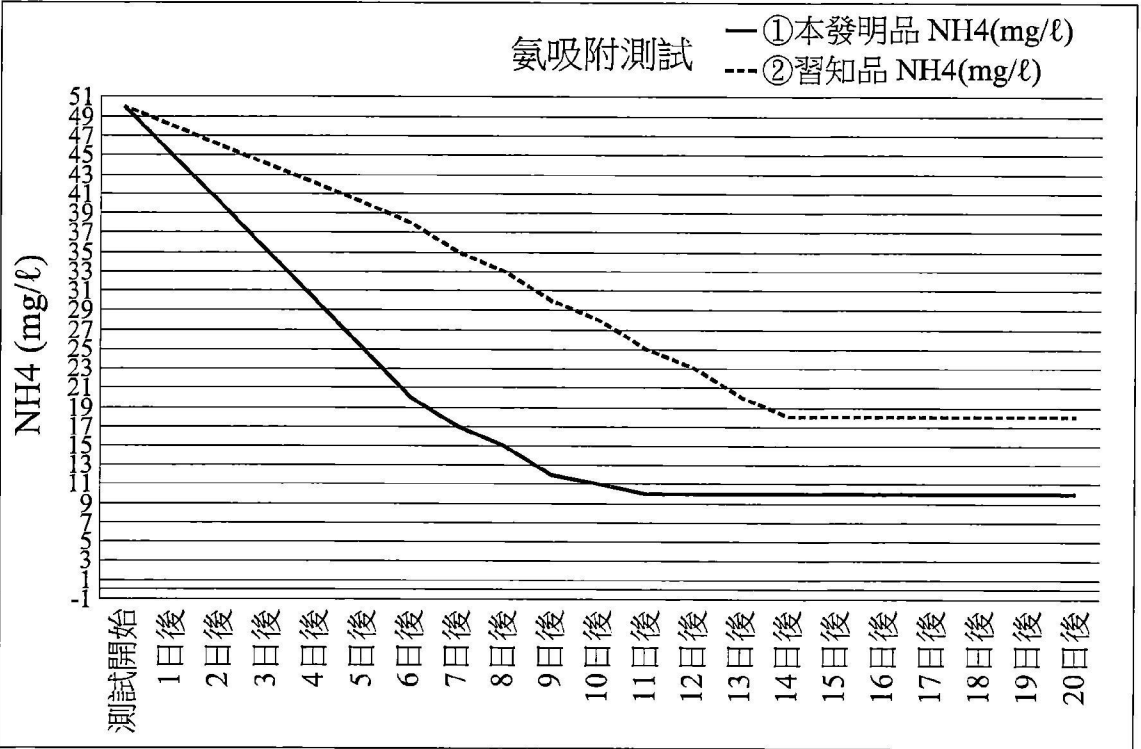
【請求項3】如請求項 2 所述之水的淨化材之製造方法，其中，前述溶液為將自聚硫酸鐵之製造步驟所排出之廢液與自鐵鋼相關之酸洗步驟所排出之廢液進行調配並調製而成者。

【請求項4】如請求項 2 或 3 所述之水的淨化材之製造方法，其中，前述溶液中之鐵為硫酸鐵 (Fe^{+3}) 及硫酸亞鐵 (Fe^{+2}) 之混合物。

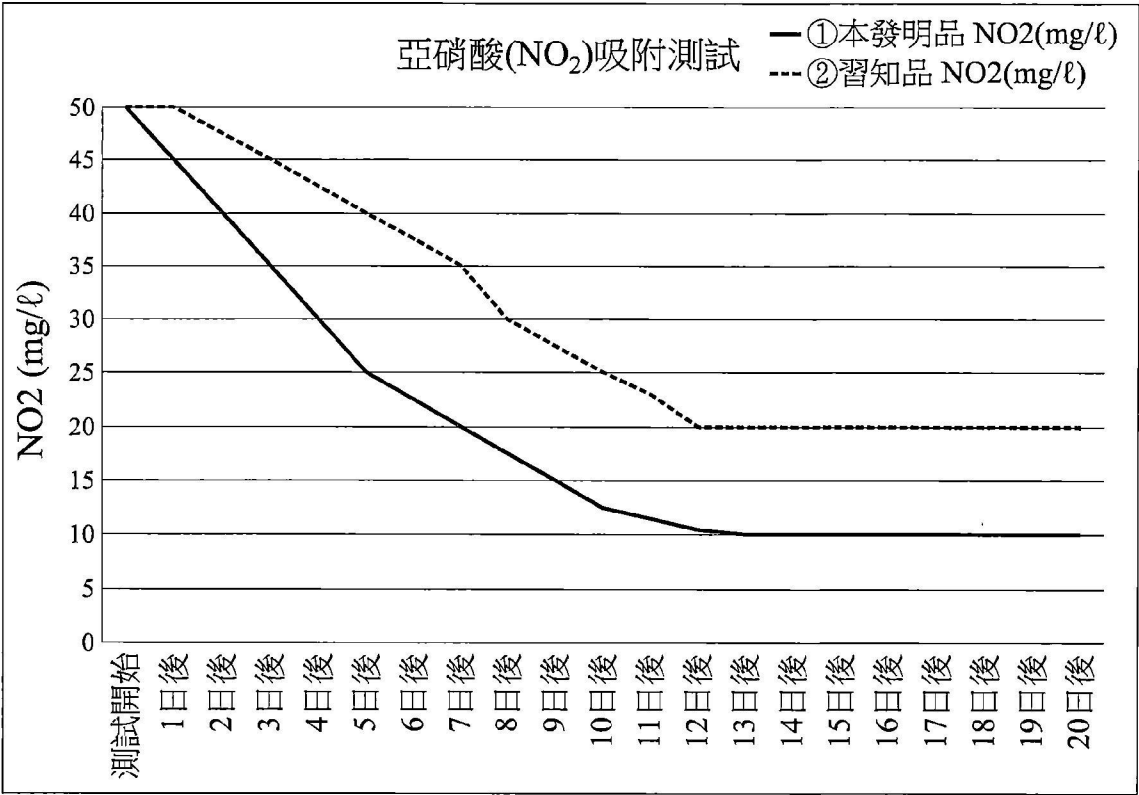
【發明圖式】



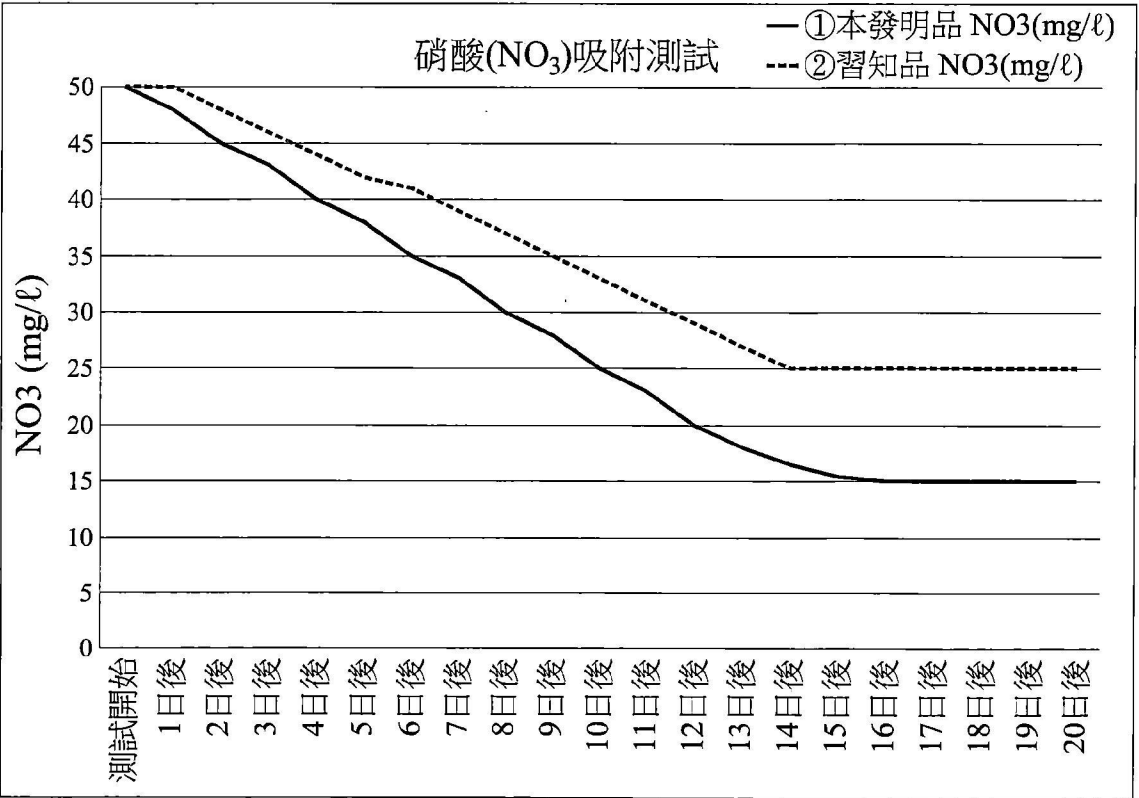
【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】



【圖 4】



【圖 5】