

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5970453号  
(P5970453)

(45) 発行日 平成28年8月17日 (2016. 8. 17)

(24) 登録日 平成28年7月15日 (2016. 7. 15)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>CO2F 1/50 (2006.01)</b>	CO2F 1/50	531F
<b>C22C 38/16 (2006.01)</b>	C22C 38/16	
<b>CO2F 1/00 (2006.01)</b>	CO2F 1/00	U
<b>CO2F 1/58 (2006.01)</b>	CO2F 1/50	510A
	CO2F 1/50	520B
請求項の数 26 (全 27 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-519104 (P2013-519104)	(73) 特許権者	595054486
(86) (22) 出願日	平成23年7月14日 (2011. 7. 14)		ホガナス アクチボラゲット
(65) 公表番号	特表2013-543424 (P2013-543424A)		スウェーデン国 ホガナス (番地なし)
(43) 公表日	平成25年12月5日 (2013. 12. 5)	(74) 代理人	110000855
(86) 国際出願番号	PCT/EP2011/062060		特許業務法人浅村特許事務所
(87) 国際公開番号	W02012/007550	(72) 発明者	ゴア、アヴィナシュ
(87) 国際公開日	平成24年1月19日 (2012. 1. 19)		アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、ジョ
審査請求日	平成26年7月7日 (2014. 7. 7)		ンズタウン、ルザーン ストリート 17
(31) 優先権主張番号	61/364, 568	(72) 発明者	02 エクステンション
(32) 優先日	平成22年7月15日 (2010. 7. 15)		フー、ポー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、グリ
(31) 優先権主張番号	1050805-9		ーンズバーグ、バスウッド コート 30
(32) 優先日	平成22年7月15日 (2010. 7. 15)		5
(33) 優先権主張国	スウェーデン (SE)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流体浄化用の鉄-銅組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

流体中に汚染物質として含まれる、細菌、塩素、及び硝酸塩の含有量を同時に低減するための、11～68%の空隙率を有する濾過媒体であって、前記濾過媒体が、前記流体を通過させる或いは接触させることによって前記汚染物質の含有量をMCRE換算で70%よりも大きな除去率を示すように低減させるものであって、

・噴霧鉄粉末、又は水素還元鉄粉末、又はCO還元鉄粉末の鉄をベースにした粉末からなる主要部と、銅をベースにした粉末からなる少量部とを含む混合物(A)であって、前記混合物(A)が前記噴霧鉄粉末を含む場合には前記銅の含有量は2～20重量%であり、前記混合物(A)が前記水素還元鉄粉末を含む場合には前記銅の含有量は2～10重量%であり、前記混合物(A)が前記CO還元鉄粉末を含む場合には前記銅の含有量は10～20重量%である、前記混合物(A)と、

・銅含有量が2～10重量%である、鉄-銅粉末合金(B)と、

・前記混合物(A)又は前記鉄-銅粉末合金(B)の少なくとも一つを含む、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体(C)、

の中の少なくとも一つから選択される形態の鉄及び銅を含む、

前記濾過媒体。

【請求項 2】

前記混合物(A)の前記鉄をベースにした粉末が1µm～10mmの平均粒度を有する、請求項1に記載の濾過媒体。

## 【請求項 3】

前記混合物 ( A ) の鉄粉末が、 $20 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$  の平均粒度を有する、請求項 2 に記載の濾過媒体。

## 【請求項 4】

前記混合物 ( A ) の銅をベースにした粉末が、本質的に純粋な Cu 粉末粒子及び Cu 合金粉末粒子の中の少なくとも 1 つから選択される、請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の濾過媒体。

## 【請求項 5】

前記 Cu 合金粉末粒子が、Fe - Cu、Cu - Sn、Cu - Zn、Cu - Al、Cu - Si 及び Cu - Ni からなる群から選択する粉末粒子である、請求項 4 に記載の濾過媒体

10

## 【請求項 6】

前記混合物 ( A ) に含まれる前記噴霧鉄粉末が、 $40 \sim 150 \mu\text{m}$  の平均粒度及び少なくとも 90 重量 % の Fe 含有量を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の濾過媒体。

## 【請求項 7】

前記混合物 ( A ) に含まれる前記水素還元鉄粉末が、 $45 \sim 850 \mu\text{m}$  の平均粒度及び少なくとも 90 重量 % の Fe 含有量を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の濾過媒体。

## 【請求項 8】

前記混合物 ( A ) に含まれる前記 CO 還元鉄粉末が、 $40 \sim 150 \mu\text{m}$  の平均粒度及び少なくとも 90 重量 % の Fe 含有量を有する、請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の濾過媒体。

20

## 【請求項 9】

前記噴霧鉄粉末が、水噴霧粉末である、請求項 1 から 6 までのいずれか一項に記載の濾過媒体。

## 【請求項 10】

前記鉄 - 銅粉末合金 ( B ) が、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{mm}$  の平均粒度を有する、請求項 1 に記載の濾過媒体。

## 【請求項 11】

鉄をベースにした粒子のマトリックス中に存在する前記鉄 - 銅粉末合金 ( B ) を、銅とプレアロイ化された熔融鉄を直接的に噴霧すること又は鉄をベースにした粉末粒子を銅粉末粒子と拡散合金化することによって、製造するステップを含む、請求項 1 又は 10 に記載の濾過媒体を製造する方法。

30

## 【請求項 12】

銅含有粉末粒子を、鉄をベースにした粉末に拡散接合することによって前記鉄 - 銅粉末合金 ( B ) を製造するステップを含む、請求項 1 又は 10 に記載の濾過媒体を製造する方法。

## 【請求項 13】

鉄をベースにした粉末粒子を銅粉末粒子と機械的に合金化することによって前記鉄 - 銅粉末合金 ( B ) を製造するステップを含む、請求項 1 又は 10 に記載の濾過媒体を製造する方法。

40

## 【請求項 14】

鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物 ( A ) を、圧密及び / 又は熱処理に付すか、又は、前記圧密及び / 又は熱処理に続いて分粒に付すことによって前記銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) を製造するステップを含む、請求項 1 に記載の濾過媒体を製造する方法。

## 【請求項 15】

鉄 - 銅粉末合金 ( B ) を、圧密及び / 又は熱処理に付すか、又は、前記圧密及び / 又は熱処理に続いて分粒に付すことによって前記銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) を製造する

50

ステップを含む、請求項 1 に記載の濾過媒体を製造する方法。

【請求項 16】

a) 請求項 1 から 10 までのいずれか一項に記載の濾過媒体を準備するステップと、  
b) 1 つ又は複数の汚染された流体を濾過媒体と接触させて、前記 1 つ又は複数の流体中の汚染物質の含有量を低減するステップと、  
を含むか、或いは、

前記 a) ステップと、前記 b) ステップと、c) 汚染物質含有量の低減された 1 つ又は複数の流体から濾過媒体を除去するステップと、  
を含む、流体中の汚染物質含有量を低減する方法。

【請求項 17】

ステップ b) において、1 つ又は複数の汚染された流体が、濾過媒体を通過するようにされる、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

前記流体（単数又は複数）が、無機塩素含有化合物、硝酸塩、亜硝酸塩、重金属、又は微生物の中の少なくとも 1 つで汚染されている、請求項 16 又は 17 に記載の方法。

【請求項 19】

無機塩素含有化合物が、次亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}^-$ )、亜塩素酸イオン ( $\text{ClO}_2^-$ )、二酸化塩素 ( $\text{ClO}_2$ )、塩素酸イオン ( $\text{ClO}_3^-$ )、及び過塩素酸イオン ( $\text{ClO}_4^-$ ) からなる群から選択される、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

前記微生物が細菌である、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

・ 噴霧鉄粉末、又は水素還元鉄粉末、又は CO 還元鉄粉末の鉄をベースにした粉末からなる主要部と、銅をベースにした粉末からなる少量部とを含む混合物 (A) であって、前記混合物 (A) が噴霧鉄粉末の場合には前記銅の含有量は 2 ~ 20 重量%であり、前記混合物 (A) が水素還元鉄粉末の場合には前記銅の含有量は 2 ~ 10 重量%であり、前記混合物 (A) が CO 還元鉄粉末の場合には前記銅の含有量は 10 ~ 20 重量%である、前記混合物 (A) と、

・ 鉄をベースにした粒子のマトリックス中に銅粉末が 2 ~ 10 重量%で存在する鉄 - 銅合金 (B) と、

・ 前記混合物 (A) 又は前記鉄 - 銅粉末合金 (B) の少なくとも一つを含む、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 (C)、  
の中の少なくとも一つから選択される形態の鉄及び銅を含む、11 ~ 68% の空隙率を有する濾過媒体の製造方法であって、

前記濾過媒体は、流体中に汚染物質として含まれる、細菌、塩素、及び硝酸塩の含有量を同時に、前記濾過媒体を通過させる或いは接触させることによって MCRE 換算で 70% よりも大きな除去率を示すように低減させるものであって、

前記混合物 (A) を、噴霧、 $\text{H}_2$  還元又は CO 還元鉄粉末を、本質的に純粋な Cu 粉末粒子及び Cu 合金粉末粒子の中の少なくとも一つと混合することによって得るステップと

、  
前記鉄 - 銅合金 (B) を、銅とブレアロイ化された溶融鉄を直接的に噴霧すること、又は鉄をベースにした粉末粒子を銅粉末粒子と拡散合金化すること、又は鉄をベースにした粉末に銅含有粉末粒子を拡散接合すること、又は鉄をベースにした粉末粒子を銅粉末粒子と機械的に合金化することによって得るステップと、

前記鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 (C) を、鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物 (A)、又は鉄 - 銅粉末合金 (B) を、圧密及び / 又は熱処理に付すか、又は、前記圧密及び / 又は熱処理に続いて分粒に付すことによって得るステップの中の少なくとも一つのステップを含む、上記製造方法。

【請求項 22】

10

20

30

40

50

・噴霧鉄粉末及び2～20重量%の銅を含む混合物(A)、水素還元鉄粉末及び2～10重量%の銅を含む混合物(A)、CO還元鉄粉末及び10～20重量%の銅を含む混合物(A)、又は2～10重量%の銅を含む鉄-銅粉末合金(B)からなる群から選択される形態の鉄及び銅を準備するステップと、

・鉄及び銅を含有する前記粉末混合物(A)又は合金(B)を10～1000MPaの圧密圧力で2.5～7g/cm<sup>3</sup>の密度を有する圧密体に圧密するステップ及び/又は、

・圧密体を300～1200の温度で熱処理するステップと、を含むか、又は、前記圧密ステップ及び/又は熱処理ステップ後に更に、

・前記圧密体又は前記圧密熱処理体を10µm～10mmの粒度に分粒又は摩砕するステップと、

を含む、鉄をベースにした多孔性透過性複合体(C)を含む請求項21に記載の濾過媒体の製造方法。

#### 【請求項23】

使用される前記圧密圧力が20～600MPaである、請求項22に記載の濾過媒体の製造方法。

#### 【請求項24】

前記圧密体が、4～6g/cm<sup>3</sup>の密度を有する、請求項22に記載の濾過媒体の製造方法。

#### 【請求項25】

前記熱処理が、400～1200の温度で実施される、請求項22に記載の濾過媒体の製造方法。

#### 【請求項26】

前記分粒又は摩砕が、20µm～5mmの粒度をもたらず、請求項22に記載の濾過媒体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【技術分野】

#### 【0001】

本発明は、濾過媒体、その製造方法、前記濾過媒体の使用、並びに前記濾過媒体を用いて、物理的障壁、化学的処理及び/又は生物学的処理を介して、流体中で同時に複数の汚染物質の含有量を低減する方法に関する。

#### 【背景技術】

#### 【0002】

各種水源中の有毒な無機/有機物質は、飲料水システムに入る前、又は受水者に配水される前に、規制レベル未満に低減されなければならない。

#### 【0003】

硝酸塩(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)は、農業活動が活発に行われている地域の地下水に見出される広く知られた無機汚染物質である。硝酸塩は、農業及び園芸において植物及び灌木に栄養を提供するために使用される肥料に由来するのが通常である。

#### 【0004】

このような活動から生じる可能性のあるその他の汚染物質は、リン酸塩(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)及びアトラジンなどの痕跡量の農薬である。肥料の蓄積は、それらが土壌を通過して地下水系を汚染することがあるので問題である。浅井戸及び深井戸の双方とも、影響を受けることがある。

#### 【0005】

ヒ素(As)、クロム(Cr)(その酸化状態が+6のクロム(Cr<sup>VI</sup>)は最も有害と考えられる)、鉛(Pb)、水銀(Hg)、カドミウム(Cd)、セレン(Se)などの有毒金属、塩素化炭化水素のような他の物質、及び時には全有機炭素(TOC)として測定されるその他の有機物質は、天然起源から、或いは工業又は農業活動から生じる。

#### 【0006】

水中に存在する可能性のあるその他の部類の汚染物質は、細菌などの微生物である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

細菌を死滅させるための通常の方法は、消毒のために水に塩素含有化学物質を添加する、塩素化処理を利用することである。塩素は、高効率な消毒剤であるが、この方法に付随する欠点の1つが、水中に、健康問題を引き起こす可能性のあるClO<sup>-</sup>イオンなどの塩素化合物が残存することである。

## 【 0 0 0 8 】

飲料水における汚染物質の許容レベルを達成するために、いくつかの方法が現在使用されている。

## 【 0 0 0 9 】

逆浸透は、浸透過程に基づく。これは、膜の一方の側から他の側への水の選択的移動を伴う。この技術は、また、極めてエネルギーを消費する。

10

## 【 0 0 1 0 】

イオン交換法は、ビーズ様球状樹脂材料（イオン交換樹脂）を通して水を濾過する。水中のイオンは、ビーズに固定された他のイオンと交換される。微生物は、樹脂に結合し、樹脂は、急速な細菌増殖のための培地及びその後の発熱物質の生成を提供することがある。この技術は、初期資本投資は低い、長期運転費用が高い。

## 【 0 0 1 1 】

上記技術の1つは、水中に存在する1つの、又は一部の事例では2つの汚染物質を標的にするように適用されるのが通常である。このことは、しばしば、いくつかの技術を互いに続く連鎖的処理で適用する必要があることを意味する。効率を高め、費用を削減するために、水をいくつかの汚染物質から1つの単一ステップで精製することが望ましい。しかし、今日、水を複数の汚染物質から同時に効率よく精製する能力のある市販製品はほとんど存在しない。

20

## 【 0 0 1 2 】

米国公開特許第2007/0241063号明細書には、揮発性有機化合物で汚染された水を、鉄、炭素及び酸素を含む鉄粉末顆粒で処理する方法が記載されている。

## 【 0 0 1 3 】

米国特許第5534154号には、液中に汚染物質を含む水を、金属粒子と物理的に混合された吸着性材料の粒子を含む処理材料からなる透過性集合体を通じて通過させることによって、汚染された水を処理する方法が記載されている。該特許中で言及されている鉄金属粒子は、一般には固形の顆粒形態の鉄粉である。該方法は、負の超高電圧を必要とし、酸素の排除をも要求する。

30

## 【 0 0 1 4 】

米国特許第6827757号には、0.05～10µmの極めて小さな平均粒度を有するマグネタイト-鉄をベースにした複合体が記載されている。

## 【 0 0 1 5 】

欧州特許出願公開第1273371号には、鉄粉末粒子及び無機化合物を含む媒体中でハロゲン化炭化水素を脱ハロゲン化することによって、選択された媒体を修復するよう構成された鉄粉が記載されている。前記無機化合物は、極めて低い電気抵抗率を有していなくてはならず、好ましくは、Ca、Ti、V及びCrからなる群から選択される。前記無機化合物は、各粒子の表面の少なくとも一部上に存在していなくてはならない。

40

## 【 0 0 1 6 】

国際公開第2008/129551号パンフレットには、炭素質材料、非水溶性の金属酸化物又は水酸化物、並びにキトサン及びイオン交換体の中の少なくとも1つを含む液状濾過媒体が開示されている。

## 【 0 0 1 7 】

米国特許第4642192号には、水を金属（黄銅）粒子からなる床を通過させることによって、無機塩素の濃度を低減する方法が開示されている。この方法は、硝酸塩の低減に関して微々たる効果しか示さない。

## 【 0 0 1 8 】

50

米国特許第6303039号には、少なくとも2種の殺生物性金属及び少なくとも1種のキレート化剤を含む製剤が開示されており、前記製剤は数ヶ月以上の期間にわたって溶出する。

【0019】

国際公開第03/076341号パンフレットには、閉じ込め容器内に抗菌処理媒体を含み、該処理媒体が1種又は複数の遷移金属及び遷移金属酸化物を含む、水中での細菌増殖を抑制する系が記載されている。

【0020】

銅含有粉末は、細菌を死滅させることができるが、硝酸塩の低減に関する効果はほとんどないことが以前から知られている。また、鉄含有粉末は、微々たる量の硝酸塩及び塩素を低減することしかできないことも以前から知られている。

10

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者らは、驚くべきことに、特定の種類の鉄粉を使用すると、かなりの量の塩素を低減することができることを見出すに至った。

【0022】

さらに、粉末形態の銅と鉄との組合せを使用することによって、驚くほど向上した硝酸塩低減能で示される相乗効果が得られる。したがって、このような組合せは、かなりの量の細菌、塩素、及び硝酸塩を同時に低減することができる。該相乗効果は、鉄粉の種類を選択すること、銅の量を決定すること、及び鉄をベースにした銅含有濾過媒体を調製する方法を介して、組合せを最適化することによって達成することができる。

20

【0023】

本発明により除去できる塩素は、次亜塩素酸イオン( $\text{ClO}^-$ )、亜塩素酸イオン( $\text{ClO}_2^-$ )、二酸化塩素( $\text{ClO}_2$ )、塩素酸イオン( $\text{ClO}_3^-$ )、又は過塩素酸イオン( $\text{ClO}_4^-$ )などの、無機塩素含有化合物の形態で存在することができる。本発明による濾過媒体は、亜硝酸塩、重金属(A s、P b、H gなど)、有毒な有機及び無機化合物、その他の微生物又はこれらの組合せなどのその他の汚染物質を低減するのに使用することもできる。

【0024】

本発明は、濾過媒体に関するものであり、ここで、前記濾過媒体は、鉄及び銅を、  
 ・鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物(A)と、  
 ・鉄-銅粉末合金(B)と、  
 ・鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体(C)  
 の中の少なくとも1つから選択される形態で含む。

30

【0025】

本発明は、また、前記濾過媒体を用い物理的障壁、化学的処理及び/又は生物学的処理を介して流体中の汚染物質の含有量を低減する方法であって、

- a) 鉄及び銅を、  
 ・鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物(A)と、  
 ・鉄-銅粉末合金(B)と、  
 ・鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体(C)  
 の中の少なくとも1つから選択される形態で含む濾過媒体を準備するステップと、  
 b) 1又は複数の汚染された流体を該濾過媒体と接触させて、前記1又は複数の流体中の汚染物質含有量を低減(精製)するステップと、  
 c) 任意選択で、汚染物質含有量の低減された1又は複数の流体から濾過媒体を除去するステップと、  
 を含む方法に関する。

40

50

## 【0026】

さらに、本発明は、鉄及び銅を、

- ・鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物(A)と、
- ・鉄-銅粉末合金(B)と、
- ・鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体(C)

の中の少なくとも1つから選択される形態で含む濾過媒体の製造方法であって、

混合物(A)は、噴霧鉄粉末、 $H_2$ 還元鉄粉末、又はCO還元鉄粉末を、本質的に純粋なCu粉末粒子及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つと混合することによって得られ、

鉄-銅合金(B)は、銅とブレアロイ化された溶融鉄を直接的に噴霧することによって、又は鉄をベースにした粉末に銅含有粉末粒子を拡散接合することによって、又は鉄をベースにした粉末粒子を銅粉末粒子と機械的に合金化することによって得られ、

鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体(C)は、鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物(A)を、又は鉄-銅粉末合金(B)を、圧密及び/又は熱処理、並びに任意選択で続いて分粒に付すことによって得られる製造方法に関する。

## 【0027】

本発明による濾過媒体は、流体中、好ましくは水含有流体中、より好ましくは地下水、河川水、産業廃水、都市廃水、及び/又は表面水中で、該流体中の無機塩素含有化合物、硝酸塩、亜硝酸塩、重金属、有毒無機物質、有毒有機化合物、微生物、及び/又はこれらの組合せからなる群から選択される汚染物質の量を低減するための濾過媒体として使用することができる。本発明により処理される流体が、細菌を死滅させるための無機塩素含有化合物で既に処理されていても、一部の細菌は、このような塩素処理を生き延びる可能性がある。その場合、本発明による濾過媒体を使用すると、流体中に存在する残存細菌を死滅させることができる。濾過媒体は、次いで、前記塩素処理の後に流体中に存在する無機塩素化合物を除去することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0028】

【図1】本発明による濾過媒体の性能を評価するのに使用されるカラムの概略図を示す図である。

【図2】本発明による透過性多孔性複合粒子の概略図を示す図であり、ここで、銅は、鉄粒子にわずかに接合されて高い空隙率の複合粒子を形成している。

【図3】Fe-Cu拡散接合型複合体の概略図を示す図であり、ここで、溶融形態の銅は、鉄本体中に拡散して、構造構成要素的应用に必要とされる密な粒子を形成している。

【図4】例7の試験装置及び設定を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0029】

混合物(A)

本発明の一実施形態において、汚染された流体を処理するための濾過媒体は、鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物(A)からなるか、該混合物(A)を含む。この混合物は、混合物の2~20重量%の銅を含むことを特徴とする。必要とされる銅の量は、使用する鉄粉末の種類によって決まる。噴霧鉄粉末を使用する場合、混合物中の銅量は2~20重量%であるべきである。水素還元鉄粉末を混合物中で使用する場合、銅量は2~10重量%であるべきであり、CO還元鉄粉末を使用する場合、銅量は混合物の10~20重量%であるべきである。

## 【0030】

上で言及した部類の鉄粉末に加えて、鉄粉又は同等の粉末も重要である。

## 【0031】

混合物(A)は、典型的には、鉄をベースにした粉末粒子を銅含有粉末粒子とミキサー

10

20

30

40

50

中で、銅粒子がミキサー中のいたるところで均一に分配されるまで混合することによって製造される。混合は、Z - ブレードミキサー、コーンミキサー、リボンミキサー、又は高速ミキサーなどの通常のミキサー中で0.5分～8時間、好ましくは1分～5時間、又は30分間～3時間実施される。

【0032】

使用される鉄をベースにした粉末粒子は、溶融鉄の噴霧、すなわち溶融鉄の気体噴霧及び水噴霧、酸化鉄の化学的還元、例えば酸化鉄のCO還元又はH<sub>2</sub>還元から直接的に生じることができる。前記生産方法は、今日の工業における最も一般的な粉末製造経路である。しかしながら、本発明による鉄をベースにした粉末粒子は、上述の方法で作った粒子に類似した粒子を提供するその他の製造方法から生じる可能性もある。

10

【0033】

一般に、噴霧粉末粒子は、化学的還元によって製造される粒子に比べてより小さい内部空隙を含む。粒子の組織形態及び大きさは、また、製造方法に応じて変化する。これらの相違により、噴霧粒子は、しばしば、化学的に還元された粒子に比べてより大きな見掛け密度、例えば、2.5 g/cm<sup>3</sup>より大きな、又は2.8 g/cm<sup>3</sup>より大きな見掛け密度を有する。

【0034】

H<sub>2</sub>還元で製造された鉄をベースにした粉末は、通常、2.0 g/cm<sup>3</sup>未満、又は1.8 g/cm<sup>3</sup>未満などの小さな見掛け密度を有する。

【0035】

CO還元で製造される鉄をベースにした粉末は、通常、1.8～2.8 g/cm<sup>3</sup>、又は2.0～2.5 g/cm<sup>3</sup>などの、上述の2つの間の見掛け密度を有する。

20

【0036】

同様の方式で、また、比表面積(BET)に関しても相違がある。噴霧粉末は、0.1 m<sup>2</sup>/g未満などの小さな表面積を有し、CO還元型粉末は、一般に、0.1～0.18 m<sup>2</sup>/gの表面積を有し、H<sub>2</sub>還元型粒子は、一般に0.18 m<sup>2</sup>/gより大きな表面積を有する。

【0037】

粉末粒子の組織形態、密度、空隙率、表面積などの相違は、本発明による濾過媒体の性能に影響を及ぼし、本出願中の製造経路を指定することによって(単純化のために)言及される。しかしながら、濾過媒体の特性に影響を及ぼすのは粒子の特性であり製造経路ではないことを指摘することは重要である。したがって、上述の粒子に類似した特性を備えた鉄をベースにした粉末粒子を提供する任意のその他の技術は、本出願の実施形態に含まれると理解されなくてはならない。

30

【0038】

一実施形態において、鉄をベースにした多孔性粒子は、化学的に還元された鉄粉末粒子の場合のように使用される。銅含有粒子と混合する間に、銅含有粒子が十分に小さな粒子直径を有するなら、これらの粒子を、鉄をベースにした粒子の細孔中に押し込み、構造中に固定されたようになることが可能である。

【0039】

また、活性炭、活性アルミナ及びゼオライトなどの他の部類の粒子を、混合前に添加することが可能である。これらの粒子は、それらが鉄をベースにした粒子の細孔中に押し込まれ、構造中に固定されたようになり、製品に汚染物質を低減するための増強された特性を付与させるように十分に小さくあるべきである。前記の他の部類の粒子の添加量は、混合物の0.01～10重量%、好ましくは0.05～8重量%、より好ましくは0.10～5重量%でなければならない。

40

【0040】

鉄をベースにした粉末は、10 mm～1 μm、好ましくは5 mm～20 μm、最も好ましくは2 mm～45 μmの平均粒度を有することができるが、これらの粒度に限定されると解釈されるべきでない。

50

## 【0041】

平均粒度は、粒子の50重量%が、平均粒度未満の粒度を有し、粒子の50重量%が、平均粒度より大きな粒度を有することを意味する。平均粒度は、SS-EN24497による標準的な篩分析によって、又はSS-EN13320-1によるレーザー回折によって測定することができる。

## 【0042】

好ましい実施形態において、鉄をベースにした粉末粒子は、90重量%を超える、好ましくは95%を超える鉄(Fe)含有量を有し、該粒子のうち最大で2重量%が850 $\mu$ mより大きく、該粒子のうち最大で12重量%が45 $\mu$ mより小さい。

## 【0043】

銅含有粉末粒子は、好ましくは、本質的に純粋なCu、及びCu合金(Fe-Cu、Cu-Sn、Cu-Zn、Cu-Al、Cu-Si、Cu-Niなど)からなる群から選択される。好ましいCu合金はFe-Cuである。

## 【0044】

銅含有粉末粒子は、10mm~1 $\mu$ m、好ましくは5mm~20 $\mu$ m、最も好ましくは2mm~45 $\mu$ mの平均粒度を有することが可能であるが、これらの粒度に限定されると解釈すべきでない。

## 【0045】

一実施形態において、90重量%超、好ましくは95重量%超の鉄含有量を有する鉄をベースにした粉末は、Fe-Cu合金と混合され、ここで、前記Fe-Cu合金は、鉄粒子に拡散接合された又は拡散合金化されたCu粒子からなり、前記Fe-Cu合金は、5~25重量%の銅を含む。

## 【0046】

本発明の一実施形態において、濾過媒体は、混合物(A)を含み、ここで、該混合物は、

1) 10mm~1 $\mu$ mの平均粒度を備え、鉄粉末の少なくとも90重量%のFeを含有し、且つ本質的に純粋なCu粉末粒子及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つを含む噴霧鉄粉末(ここで、該混合物(A)は、2~20重量%のCuを含む)、

2) 10mm~1 $\mu$ mの平均粒度を備え、鉄粉末の少なくとも90重量%のFeを含み、且つ本質的に純粋なCu粉末粒子及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つを含むH2還元型鉄粉末(ここで、該混合物(A)は、2~10重量%のCuを含む)、又は

3) 10mm~1 $\mu$ mの平均粒度を備え、鉄粉末の少なくとも90重量%のFeを含み、且つ本質的に純粋なCu粉末粒子及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つを含むCO還元鉄粉末(ここで、該混合物(A)は、10~20重量%のCuを含む)を、含む。

## 【0047】

好ましくは、言及したCu合金粉末粒子は、Fe-Cu粉末粒子を含み、より好ましくはFe-Cu粉末粒子からなる。

## 【0048】

鉄-銅粉末合金(B)

本発明の一実施形態において、濾過媒体は、鉄-銅粉末合金(単数又は複数)からなるか、それらを含む。

## 【0049】

本発明による鉄-銅粉末合金(単数又は複数)は、10mm~1 $\mu$ m、好ましくは5mm~20 $\mu$ m、最も好ましくは2mm~45 $\mu$ mの範囲の粒度を有することができるが、これらの粒度に限定されると解釈すべきでない。

## 【0050】

一実施形態において、鉄-銅合金は、熔融鉄の噴霧、すなわち熔融鉄と任意選択の添加物との気体噴霧及び水噴霧により直接的に生じる。銅は、この場合、熔融状態の鉄にプレアロイ化される。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 1 】

別法として、銅を、鉄をベースにした粒子中での拡散合金化、固体拡散を介してプレアロイ化することができる。鉄をベースにした前記粒子は、熔融鉄の噴霧、すなわち熔融鉄の気体噴霧及び水噴霧、或いは酸化鉄の化学的還元、例えばCO還元又はH<sub>2</sub>還元から直接的に生じることができる。双方の事例、すなわち、熔融状態の鉄に銅をプレアロイ化する事例、拡散合金化を介して銅をプレアロイ化する事例において、銅は、鉄をベースにした粒子のマトリックス中に存在し、したがって、鉄 - 銅合金を形成する。合金中の銅量は、この実施形態において2 ~ 20重量%である。拡散合金化法で使用される銅粒子は、純粋な銅；Fe - Cu、Cu - Sn、Cu - Zn、Cu - Al、Cu - Si、Cu - NiなどのCu合金や、Cu酸化物や、Cu塩などから生じることができる。

10

## 【 0 0 5 2 】

別の実施形態において、鉄 - 銅合金は、拡散接合によって製造することができ、この場合、銅粒子は、拡散によって鉄をベースにした粒子の表面に接合される。合金中の銅量は、この実施形態において2 ~ 20%である。鉄をベースにした前記粒子は、熔融鉄の噴霧、すなわち熔融鉄の気体噴霧及び水噴霧、或いは酸化鉄の化学的還元、例えばCO還元又はH<sub>2</sub>還元から直接的に生じることができる。拡散接合法で使用される銅粒子は、純粋な銅；Fe - Cu、Cu - Sn、Cu - Zn、Cu - Al、Cu - Si、Cu - NiなどのCu合金や、Cu酸化物や、Cu塩などから生じることができる。

## 【 0 0 5 3 】

この文脈で、用語「拡散接合」は、銅粒子が、鉄をベースにした粒子の表面に熱拡散によって単に接合されることを意味し、一方、用語「拡散合金化」は、銅粒子が、鉄粒子中に部分的に又は完全に合金化されることを意味する。拡散合金化は、より高い炉温を必要とする。

20

## 【 0 0 5 4 】

別の実施形態において、鉄 - 銅合金は、銅粒子を鉄粒子と機械的に合金化することによって製造することが可能である。

## 【 0 0 5 5 】

機械的合金化は、粉末粒子の高エネルギーミル中での反復的な冷間圧接、破碎、再圧接を含む固体粉末処理技術である。鉄をベースにした前記粒子は、熔融鉄の噴霧、すなわち熔融鉄の気体噴霧及び水噴霧、或いは酸化鉄の化学的還元、例えばCO還元又はH<sub>2</sub>還元から直接的に生じることができる。この場合の銅含有量は、2 ~ 10重量%である。機械的接合法で使用される銅粒子は、純粋な銅、及び/又はFe - Cu、Cu - Sn、Cu - Zn、Cu - Al、Cu - Si、Cu - NiなどのCu合金などから生じることが可能である。好ましいCu合金はFe - Cuである。

30

## 【 0 0 5 6 】

鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 (C)

本発明の一実施形態において、汚染された流体を処理するための濾過媒体は、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体からなるか、或いはそれらを含んでなる。

## 【 0 0 5 7 】

前記複合体は、鉄 - 銅合金 (B) 又は鉄をベースにした粉末 - 銅を含む混合物 (A) を一般的な粉末冶金技術に付すことによって、チップ、フレーク、ブロック又はペレットなどの種々の形態に製造することができる。

40

## 【 0 0 5 8 】

「透過性」という用語の使用は、本明細書中で開示される場合、特に液体又は気体が透過又は浸透するように構成された複合体又は鉄をベースにした粉末集合体と解釈することができる。

## 【 0 0 5 9 】

「多孔性」という用語の使用は、本明細書中で開示される場合、細孔又は隙間を通る気体又は液体の通過を可能にするように構成された複合体又は鉄の粉末若しくは集合体と解釈することができる。

50

## 【 0 0 6 0 】

したがって、鉄をベースにした本発明による銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) は、複合体の細孔及び空洞中に配置された銅含有粒子を含むことができる。

## 【 0 0 6 1 】

本発明による濾過媒体は、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) を含むことが好ましい。もちろん、前記複合体 ( C ) を構成する開示の混合物 ( A ) 及び / 又は合金 ( B ) の好ましい実施形態が、最も好ましい。例えば、本発明による濾過媒体はまた、前に開示した材料の種々の組合せ、即ち、( 1 ) 鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) と鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物 ( A ) との組合せ、( 2 ) 鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) と鉄 - 銅合金 ( B ) との組合せ、或いは ( 3 ) 鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物 ( A ) 、鉄 - 銅合金 ( B ) 及び鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) の3つのすべての組合せを含むことが可能である。

10

## 【 0 0 6 2 】

透過性多孔性複合体の調製

鉄をベースにした粉末混合物 ( A ) 又は鉄 - 銅合金 ( B ) を、圧密及び / 又は熱処理、任意選択で続いて分粒に付して、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体を製造することができる。したがって、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) は、( 1 ) 圧密及び任意選択の分粒、( 2 ) 圧密、熱処理、及び任意選択の分粒、或いは ( 3 ) 熱処理及び任意選択の分粒によって得ることができる。好ましくは、圧密は、前記複合体 ( C ) の製造工程の一部である。

20

## 【 0 0 6 3 】

圧密は、通常、1 0 0 0 M P a 未満、好ましくは6 0 0 M P a 未満、例えば1 0 ~ 1 0 0 0 M P a 、2 0 ~ 8 0 0 M P a 、又は2 0 ~ 6 0 0 M P a の圧力で実施され、約7 . 0 g / c m <sup>3</sup> 又は7 . 0 g / c m <sup>3</sup> 未満の圧密後密度を達成し、ブロック、顆粒又はペレットなどの所望の形状を形成する。好ましくは、圧密後の密度は、使用される鉄をベースにした粉末の種類に応じて、2 . 5 ~ 7 . 0 g / c m <sup>3</sup> 、好ましくは4 ~ 6 g / c m <sup>3</sup> である。好ましくは、圧密は、1 軸の圧密運動を有する。

## 【 0 0 6 4 】

熱処理は、通常、使用される材料 ( A ) 又は ( B ) の種類に応じて、還元性又は不活性雰囲気中、1 2 0 0 未満、1 0 0 0 未満、又は8 0 0 未満の温度を必要とする。熱処理温度は、通常、3 0 0 超、好ましくは4 0 0 超である。注目の温度区間は、特に、3 0 0 ~ 1 2 0 0 、4 0 0 ~ 1 2 0 0 、3 0 0 ~ 1 0 0 0 、4 0 0 ~ 1 0 0 0 、3 0 0 ~ 8 0 0 、4 0 0 ~ 8 0 0 、3 0 0 ~ 7 0 0 、4 0 0 ~ 7 0 0 、3 0 0 ~ 6 0 0 、4 0 0 ~ 6 0 0 、3 0 0 ~ 5 0 0 及び4 0 0 ~ 5 0 0 である。熱処理のための温度は、常に、銅含有粉末材料の融点よりも低い。

30

## 【 0 0 6 5 】

通常、熱処理及び / 又は圧密の後に、分粒又は穏やかな摩砕が実施され、それは、1 0 m m ~ 1 0 μ m 、好ましくは5 m m ~ 2 0 μ m 、最も好ましくは2 m m ~ 4 5 μ m の粒度をもたらず任意の適切な装置中で実施することができる。

40

## 【 0 0 6 6 】

一実施形態において、本発明による濾過媒体は、圧密され且つ任意選択で熱処理された、鉄をベースにした粉末と銅をベースにした粉末の混合物を含有する、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体 ( C ) を含み、ここで、前記複合体 ( C ) は、1 1 ~ 6 8 % 、好ましくは2 3 ~ 5 0 % の空隙率と、2 . 5 ~ 7 . 0 g / c m <sup>3</sup> 、好ましくは4 ~ 6 g / c m <sup>3</sup> の密度と、1 0 m m ~ 1 0 μ m 、好ましくは5 m m ~ 2 0 μ m 、最も好ましくは2 m m ~ 4 5 μ m の粒度を有する。

## 【 0 0 6 7 】

別の実施形態において、複合体 ( C ) を含む濾過媒体は、噴霧鉄粉末、又は水素還元鉄

50

粉末若しくはCO還元鉄粉末を含み、ここで、該鉄粉末は、少なくとも90重量%、好ましくは少なくとも95重量%のFe含有量を有する。複合体(C)が噴霧鉄粉末を含む場合、複合体(C)中の銅含有量は、好ましくは2~20重量%である。複合体(C)が水素還元鉄粉末を含む場合、複合体(C)中の銅含有量は好ましくは2~10重量%である。複合体(C)がCO還元鉄粉末を含む場合、複合体(C)中の銅含有量は好ましくは10~20重量%である。

#### 【0068】

鉄をベースにした多孔性透過性複合体(C)を含む本発明による濾過媒体を製造するための1つの好ましい方法は、

- ・噴霧鉄粉末及び2~20重量%の銅を含む混合物(A)、水素還元鉄粉末及び2~10重量%の銅を含む混合物(A)、CO還元鉄粉末及び10~20重量%の銅を含む混合物(A)、又は2~20重量%の銅を含む鉄銅粉末合金(B)からなる群から選択される形態の鉄及び銅を準備するステップと、

- ・鉄及び銅を含有する前記粉末混合物(A)又は合金(B)を10~1000MPaの圧密圧力で圧密し、 $2.5 \sim 7 \text{ g/cm}^3$ の密度を有する圧密体とするステップと、

- ・任意選択で、該圧密体を300~1200の温度で熱処理するステップと、

- ・任意選択で、圧密体又は圧密熱処理体を分粒又は摩砕して、 $1 \mu\text{m} \sim 10 \text{ mm}$ の粒度にするステップと、

を含む。

#### 【0069】

##### 濾過媒体の使用

本発明は、また、複数の汚染物質で汚染された流体を同時に処理するための濾過媒体の使用に関するものであり、ここで、該流体は、前記濾過媒体を通過、又はそれと接触することができる。汚染された流体は、好ましくは液体形態で存在する。前記流体は、水含有流体、好ましくは地下水、河川水、工業廃水、都市廃水、及び/又は表面水でよい。前記流体は、本発明による精製処理の後に、飲料水として使用できる。前記汚染物質は、無機塩素含有組成物、硝酸塩、亜硝酸塩、重金属(As、Pb、Hg、Cd、Se、Cr及び六価Crなど)その他の有毒無機物質、有毒有機化合物、及び/又は微生物(細菌など)、或いはこれらの組合せからなる群から選択できる。

#### 【0070】

##### 流体中の複数の汚染物質の含有量を低減する方法

本発明は、また、流体中の複数の汚染物質の含有量を低減する方法であって、前記のような、鉄粉末をベースにした銅含有混合物(A)又は鉄-銅合金(B)、又は透過性多孔性複合体(C)を得るステップ、並びに1又は複数の汚染された流体(単数又は複数)を、前記合金、前記混合物、又は前記複合体からなる、又はそれらを含む濾過媒体を通過させるか、それらと接触させ、かくして、複数の汚染物質の含有量を同時に低減するステップを含む方法に関する。

#### 【0071】

前記濾過媒体は、処理すべき流体の供給系に連結された容器の内部に配置することができる。

#### 【0072】

このような容器は、直列又は並列に配置し、且つ、流体中の有害物質の含有量を低減するための他の既知物質を含むさらなる容器に連結することができる。

#### 【0073】

前記濾過媒体を、清浄化すべき水に添加し、一定時間後に、該濾過媒体を除去することができ、或いは水をデカントした後に精製された水を使用することができる。

#### 【0074】

本発明による濾過媒体は、BET(Brunauer、Emmett及びTeller、1938)で測定した場合に、好ましくは、 $0.05 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積を有する。

## 【 0 0 7 5 】

特定部類の銅粉末粒子を特定部類の鉄粉末粒子と組み合わせると、本発明による濾過媒体を用いて極めて驚くべき相乗効果が得られる。この相乗効果は、複数の汚染物質の除去、特に細菌、塩素及び硝酸塩の除去に関する著しく高い効率によって明らかである。

## 【 0 0 7 6 】

流体中の複数の汚染物質を同時に低減するための本発明による方法に付随するさらなる利点は、通常のイオン交換などの方法と対照的に、該方法によって有害廃棄物が生じないことである。

## 【 0 0 7 7 】

適合性、すなわち処理すべき流体の種類、汚染物質の種類に応じて、鉄をベースにした種々の粉末及び銅を含有する種々の粉末を、最適の効率を得るように選択することができる。

10

## 【 0 0 7 8 】

本発明による濾過媒体は、実施形態にかかわらず、11～68%、好ましくは23～50%の範囲の空隙率で表現される透過性を有すべきである。

## 【 0 0 7 9 】

本発明の一実施形態は、本発明による濾過媒体を、飲料水処理、廃水の（自治体及び産業の）処理、及び/又は土壌矯正に対して適用することである。

## 【 0 0 8 0 】

発生する副産物、すなわち鉄-銅合金、又は鉄粉末をベースにした銅含有混合物、又は多孔性複合体を含む使用済みの濾過媒体は、他の産業で、例えば、鉄鋼産業用原料として使用することができる。

20

## 【 0 0 8 1 】

実施形態において、流体中の複数の汚染物質の含有量を同時に低減するための濾過媒体は、鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物（A）を含み、ここで、前記混合物は、

- ・ 40  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$  の大きさの平均粒度を有し、鉄粉末の少なくとも90重量%のFeを含む噴霧鉄粉末、及び
- ・ 組成物が該組成物の2～20重量%のCuを含むことを保証するのに十分な量の、本質的に純粋なCu粉末粒子、Fe-Cu粉末粒子、及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つからなる。

30

## 【 0 0 8 2 】

別の実施形態において、流体中の複数の汚染物質の含有量を同時的に低減するための濾過媒体は、鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物（A）を含み、ここで、前記混合物は、

- ・ 45  $\mu\text{m}$  ~ 850  $\mu\text{m}$  の大きさの平均粒度を有し、鉄粉末の少なくとも90重量%のFeを含むH<sub>2</sub>還元鉄粉末、及び
- ・ 組成物が該組成物の2～10重量%のCuを含むことを保証するのに十分な量の、本質的に純粋なCu粉末粒子、Fe-Cu粉末粒子、及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つからなる。

40

## 【 0 0 8 3 】

さらに別の実施形態において、流体中の複数の汚染物質の含有量を同時に低減するための濾過媒体は、鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部を含む混合物（A）を含み、ここで、前記混合物は、

- ・ 40  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$  の大きさの平均粒度を有し、鉄粉末の少なくとも90重量%のFeを含むCO還元鉄粉末、及び
- ・ 組成物が該組成物の10～20重量%のCuを含むことを保証するのに十分な量の、本質的に純粋なCu粉末粒子、Fe-Cu粉末粒子、及びCu合金粉末粒子の中の少なくとも1つからなる。

## 【 0 0 8 4 】

50

さらに別の実施形態において、流体中の複数の汚染物質の含有量を同時に低減するための濾過媒体は、鉄 - 銅粉末合金（単数又は複数）（B）を含み、ここで、該合金は、鉄、及び2～20%の銅からなる。

【0085】

さらに別の実施形態において、流体中の複数の汚染物質の含有量を同時に低減するための濾過媒体は、前述の混合物（A）又は前述の合金（B）の中の少なくとも1つを使用して調製された、鉄をベースにした銅含有多孔性透過性複合体（C）を含む。

【実施例】

【0086】

以下の実施例では、それらの特性を付記した表1に記載の種々の粉末材料を使用した。

【表1】

材料	種類	ID	%Cu	%Fe	AD, g/cm <sup>3</sup>	SSA, m <sup>2</sup> /kg	粒度分布
純粋な鉄	H還元	A	0	>96	1.22	225	80%>100um
	CO還元	B	0	>97	2.45	100	80%<100um
	噴霧	C	0	>98	2.95	50	80%<100um
酸化銅に由来	還元	D	84	0.2	2.89	160	100%<45um
純粋な銅	噴霧	E	100	0.2	2.89	80	100%<100um
	電解	F	100	0.12	1.68	100	100%<100um
合金化銅	青銅	G	90	0.14	2.48	70	100%<100um
	黄銅	H	90	0.15	3.12	80	100%<100um

表1. 実施例で使用される鉄及び銅含有粉末の特性

【0087】

見掛け密度（AD）：

粉末が、振動を与えないでゆるい状態で存在する場合の密度。それは、ロート及び測定カップからなり、粉末がロートを通してカップ中に流れるホール型フローメーターで測定される（ASTM B212及びASTM B417）。

【0088】

粒度分布（PSD）：

篩目が次第に小さくなる（メッシュは次第に大きくなる）一連の篩のそれぞれの上に保持される粉末の重量パーセントで表現されるような粒度分布データ（ASTM B214）。

【0089】

比表面積（SSA）：

気体吸着（BET法）によって測定されるような、単位重量の粉末当たりの粉末表面積。

【0090】

%Fe及び%Cu：

粉末中の鉄及び銅元素の含有量。それは、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）で測定される。

【0091】

試験方法

水中の汚染物質を低減する能力を評価するため、実施例では以下の分析及び試験方法を使用した。

【0092】

細菌（大腸菌）の試験：

10

20

30

40

50

標準大腸菌を含む250 mLの水に100 gの粉末媒体を添加し、10分間振盪して混合した。粉末媒体を沈降させた後、細菌の存在/不在試験のため、処理済の水を100 mL採取した。滅菌した非蛍光性容器中の水試料に1包の試薬 ( I D E X X L a b o r a t o r i e s 社 ) を添加し、振盪して混合し、35 で24時間インキュベートした。試料の5インチ以内に6 W、365 nmのUVランプを配置することによって24時間の時点での結果を読み取った。黄色なら、試験は陰性 ( 細菌不在 ) である。青色蛍光が観察されたら、大腸菌の存在が確証される ( 米国国内環境分析指標 ( U S A N a t i o n a l E n v i r o n m e n t a l M e t h o d s I n d e x ) 6 8 5 8 5 - 2 2 - 2 ) 。

#### 【0093】

10

##### 塩素の低減：

約6%の次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白液を添加することによって約5 mg / L の  $ClO^-$  を含む250 mLの水に100 gの粉末媒体を添加した。該媒体を水と穏やかに10分攪拌して混合した。原水及び処理水の塩素量を、分光光度計 ( H a c h D R 5 0 0 0 ) で測定し、塩素の低減パーセントを計算した。

#### 【0094】

##### 硝酸塩の低減：

約16 mg / L ( Nとして ) の硝酸塩を含む250 mLの地下水 ( M a r t i n s b e r g 、ペンシルヴェニア州、米国 ) に100 gの粉末媒体を添加した。該媒体を水と穏やかに5時間攪拌して混合した。原水及び処理水中の硝酸塩量を、分光光度計 ( H a c h D R 5 0 0 0 ) で測定し、硝酸塩の低減パーセントを計算した。

20

#### 【0095】

##### 複数の汚染物質の低減効率 ( M C R E ) :

試験した濾過媒体の効率を比較するために、次式に従って指数を計算した：

$$M C R E = ( \text{細菌低減\%} + \text{塩素低減\%} + \text{硝酸塩低減\%} ) / 3$$

ここで、細菌低減%は0又は100のどちらかであり、M C R E は、複数の汚染物質を同時に低減する効率を定量化することを意図しており、%で表現され、したがって100は最高レベルの効率である。

#### 【0096】

実際には、1つの汚染物質が、別のものよりも除去するのに重要であることもあるので、値は、単に比較の目的のために存在すると解釈される。

30

#### 【0097】

##### 例1 ( 比較例 )

参照例として、表2に記載の粉末試料を、細菌、塩素及び硝酸塩を低減するそれらの能力について個別的に試験した。試験は、前に記載した試験方法に従って実施した。使用した試料及び結果を表2に示す。

【表 2】

表 2

粉末試料	種類	ID	Cu	細菌死滅率	塩素 低減率	硝酸塩 低減率	MCRE
			%	%	%	%	
純粋な鉄	H還元	A	0	0	98	6	35
	CO 還元	B	0	0	100	14	38
	噴霧	C	0	0	68	11	26
純粋な銅及び 合金化銅	還元	D	100	100	89	4	64
	噴霧	E	100	100	87	3	63
	電解	F	100	100	47	1	49
	青銅	G	90	100	83	1	61
	黄銅	H	90	100	100	2	67

10

20

## 【0098】

上表は、鉄粉末が、銅粉末とは対照的に、細菌を死滅させることができないことを示している。驚くべきことに、これらの鉄粉末は、塩素を銅と同一レベルで低減することができるが、なお不十分なレベルにある。

## 【0099】

## 例 2

鉄をベースにした粉末からなる主要部と銅をベースにした粉末からなる少量部との混合物を調製した。参照例として、純粋の還元粉末及び純粋の噴霧粉末を使用した。混合物を、細菌、塩素及び硝酸塩に関するそれらの除去効率について評価した。除去効率をMCREとして計算した。混合物を試験方法に従って評価した。

30

【表 3 - 1】

表 3

部類	試料	識別記号	Cu	細菌	塩素	硝酸塩	MCRE
			%	死滅率	低減率	低減率	
純粋な鉄 (比較)	H還元	A	0	0	98	6	35
純粋な鉄 (比較)	CO還元	B	0	0	100	14	38
純粋な鉄 (比較)	噴霧	C	0	0	68	11	26
銅含有物 (比較)	CO還元、 混合	BE1	5	0	90	43	44
銅含有物 (本発明)	CO還元、 混合	BE2	10	100	89	43	77
銅含有物 (本発明)	CO還元、 混合	BE3	20	100	96	35	77
銅含有物 (比較)	CO還元、 混合	BE4	25	100	83	24	69
銅含有物 (比較)	H還元、混合	AE1	1	0	97	29	42
銅含有物 (本発明)	H還元、混合	AE2	2	100	95	66	87
銅含有物 (本発明)	H還元、混合	AE3	8	100	88	74	87
銅含有物 (比較)	H還元、混合	AE4	12	0	84	68	51
銅含有物 (比較)	噴霧、混合	CE1	1	0	69	50	40
銅含有物 (本発明)	噴霧、混合	CE2	2	100	73	58	77
銅含有物 (本発明)	噴霧、混合	CE3	5	100	66	55	74

10

20

30

40

【表 3 - 2】

銅含有物 (本発明)	噴霧、混合	CE4	10	100	58	56	71
銅含有物 (本発明)	噴霧、混合	CE5	20	100	72	54	75
銅含有物 (比較)	噴霧、混合	CE6	30	100	70	36	69

10

## 【0100】

表は、純粋な鉄粉末が、単独で細菌を死滅させることができず、且つ硝酸塩を低減する効果は微々たるものであることを示している。純粋な鉄粉末に銅を混合すると、塩素及び硝酸塩の低減に関して驚くべき相乗効果が観察される。

## 【0101】

C O還元鉄粉末を使用する場合、満足できる細菌死滅効果、硝酸塩及び塩素の許容される低減を得るには、銅含有量は5重量%より大きくなければならない。本発明によるすべての混合物は、70%より大きなM C R E値を示す。

## 【0102】

噴霧粉末と銅とを組み合わせる場合、20重量%より大きな銅含有量は、性能が向上しないので、費用対効果が高いとは考えられず、2重量%より小さい含有量は、細菌死滅効果に負の影響を及ぼす。したがって、好ましい範囲は、粉末混合物の2~20重量%の銅である。同じ結論は、下限が5重量%より大きい、例えば10~20重量%の銅であることを除いて、C O還元粉末にもあてはまる。

20

## 【0103】

H還元粉末に関して、最適な銅含有量は、表3の結果に示すように、2~10重量%であることが見出された。

## 【0104】

## 例3

本発明による鉄 - 銅粉末合金を含む濾過媒体を使用した。参照例として、純粋な還元粉末及び純粋な噴霧粉末を使用した。混合物を、細菌、塩素及び硝酸塩に関する除去効率について、試験方法に従って評価した。合わせた除去効率をM C R Eとして計算した。合金は、拡散接合法を介して銅を鉄に接合することによって調製した。

30

【表 4】

表 4

部類	試料	識別 記号	Cu	細菌死滅率	塩素 低減率	硝酸塩 低減率	MCRE
			%	%	%	%	%
純粋な鉄 (比較)	H還元	A	0	0	98	6	35
純粋な鉄 (比較)	CO還元	B	0	0	100	14	38
純粋な鉄 (比較)	噴霧	C	0	0	68	11	26
銅含有物 (比較)	H還元、 拡散接合	AD1	1	0	66	28	31
銅含有物 (本発明)	H還元、 拡散接合	AD2	2	100	54	61	72
銅含有物 (本発明)	H還元、 拡散接合	AD3	10	100	42	48	63
銅含有物 (比較)	H還元、 拡散接合	AD4	15	0	44	32	25
銅含有物 (本発明)	CO還元、 拡散接合	BD1	10	100	80	65	82
銅含有物 (比較)	CO還元、 拡散接合	BD2	25	100	32	70	67
銅含有物 (本発明)	噴霧、 拡散接合	CD1	10	100	76	62	79

## 【 0 1 0 5 】

表は、純粋な鉄粉末が、単独では細菌を死滅させることができず、且つ硝酸塩を低減する効果は微々たるものであることを示している。鉄 - 銅粉末合金を使用すると、塩素及び硝酸塩の低減に関して驚くべき相乗効果が観察され、したがって、本発明による濾過媒体は、細菌、塩素及び硝酸塩を同時に低減することができる。本発明によるすべての合金は、60%より大きなMCRE値を示す。

## 【 0 1 0 6 】

噴霧粉末と銅とを組み合わせる場合、20重量%より大きな銅含有量は、性能が向上し

10

20

30

40

50

ないので、費用対効果が高いとは考えられず、2重量%より小さい含有量は、細菌死滅効果に負の影響を及ぼす。したがって、好ましい範囲は、合金の2～20重量%の銅である。

【0107】

C O還元粉末に関して、最適な銅含有量は、10～20重量%の銅であることが見出された。

【0108】

H還元粉末に関して、最適な銅含有量は、結果に示すように、2～10重量%であることが見出された。

【0109】

例 4

本発明による鉄 - 銅粉末合金を含む濾過媒体を調製した。参照例として、純粋な還元粉末及び純粋な噴霧粉末を使用した。混合物を、細菌、塩素及び硝酸塩に関する除去効率について、試験方法に従って評価した。除去効率をM C R Eとして計算した。合金は、拡散合金化を介して、又は噴霧の前に溶融物に銅を添加することを介して、銅を鉄にプレアロイ化することによって調製した。

【表 5】

表 5

部類	試料	識別記号	Cu	細菌死滅率	塩素 低減率	硝酸塩 低減率	MCRE
			%	%	%	%	%
純粋な鉄 (比較)	H還元	A	0	0	98	6	35
純粋な鉄 (比較)	CO還元	B	0	0	100	14	38
純粋な鉄 (比較)	噴霧	C	0	100	68	11	40
銅含有物 (比較)	H還元、 拡散 合金化	AE5	1.5	0	85	56	47
銅含有物 (本発明)	H還元、 拡散 合金化	AE6	5	100	93	86	93
銅含有物 (本発明)	H還元、 拡散 合金化	AE7	10	100	100	87	96
銅含有物 (本発明)	CO還元、 拡散 合金化	BD3	10	100	100	68	89
銅含有物 (本発明)	噴霧、 拡散 合金化	CE7	5	100	92	69	87
銅含有物 (本発明)	噴霧、 拡散 合金化	CE8	10	100	95	63	86
銅含有物 (本発明)	噴霧、 溶融物中で プレアロイ化	CE9	20	100	70	63	78
銅含有物 (比較)	噴霧、 溶融物中で プレアロイ化	CE10	25	100	57	48	68

## 【0110】

表は、純粋な鉄粉末が、単独では細菌を死滅させることができず、且つ硝酸塩を低減する効果は微々たるものであることを示している。鉄 - 銅粉末合金を使用すると、塩素及び硝酸塩の低減に関して驚くべき相乗効果が観察され、したがって、本発明による濾過媒体

10

20

30

40

50

は、細菌、塩素及び硝酸塩を同時に低減することができる。本発明によるすべての合金は、70%より大きなMCRE値を示す。

【0111】

噴霧粉末と銅とを組み合わせる場合、20%より大きな銅含有量は、性能が向上しないので、費用対効果が高いとは考えられず、2%より小さい含有量は、細菌死滅効果に負の影響を及ぼす。したがって、好ましい範囲は、合金の2~20重量%の銅である。

【0112】

CO還元粉末に関して、最適な銅含有量は、10~20重量%の銅であることが見出された。

【0113】

H還元粉末に関して、最適な銅含有量は、結果に示すように、2~10重量%であることが見出された。

【0114】

例5

本発明による濾過媒体を、純粋な鉄をベースにした粉末粒子を銅粉末と機械的に合金化することによって調製した。参照として、純粋な噴霧鉄粉末を使用した。

【表6】

表6

部類	試料	識別 記号	Cu %	細菌 死滅率 %	塩素 低減率 %	硝酸塩 低減率 %	MCRE %
純粋な鉄 (比較)	噴霧	C	0	0	68	11	26
銅含有物 (本発明)	噴霧、 機械的 合金化	CE11	5	100	93	65	86
銅含有物 (比較)	噴霧、 機械的 合金化	CE12	11	0	87	55	47

【0115】

表6は、純粋な鉄粉末と対照的に、機械的に合金化された鉄-銅粉末は、硝酸塩を低減し、細菌を死滅させ、且つ塩素の低減効率を向上させることができることを示している。また、表6で、機械的に合金化する場合の最適な銅含有量は、合金の2~10重量%であることがわかる。

【0116】

例6

米国、ペンシルヴェニア州、Martinsbergからの天然水、地下水の試料を使用した。試料に、大腸菌、ヒ素、及び塩素(~6%の次亜塩素酸ナトリウムを含む漂白液を添加することによる5mg/LのClO<sup>-</sup>)を添加した。表7に、地下水試料の特性を示す。

## 【表 7】

表 7

硝酸塩 [mg/l] (Nとして)	18.7
pH	7.27
アルカリ度 [mg/l]	158
酸度 [mg/l]	<1.0
全硬度 [mg/l]	340
導電率 [mS/cm]	3250

10

## 【0117】

試験は、図 1 に示すように、試験材料を含むカラム中に水をポンプで送入することによって実施した。空筒接触時間 (EBC T) は、30 分であった。流出水を、特定の時間間隔後に、汚染物質について分析した。0 時間の時点での汚染物質含有量は、非処理水 (流入水) 中の含有量に等しい。10% の銅と拡散合金化された H 還元鉄粉末からなる 100 g の濾過媒体を使用した。

20

## 【0118】

カラムを通過する水中の種々の汚染物質の異なる時間間隔後の濃度を表 8 に示す。

## 【表 8】

表 8

時間	硝酸塩		ヒ素		塩素		大腸菌	
	(N) mg/l	% 低減率	mg/l	% 低減率	(Cl <sub>2</sub> ) mg/l	% 低減率	有り+ 無し-	% 低減率
0	18.7	0	1.2222	0	4.51	0	+	0
3	5.65	60.2	0.0097	99.2	0.0	100	-	100
6	3.06	78.5	0.0026	99.8	0.01	99.9	-	100
9	2.2	84.5	0.0018	99.9	0.01	99.9	-	100
12	1.02	92.8	0.0010	99.9	0	100	-	100
24	1.35	90.5	0.0009	99.9	0.01	99.9	-	100
28	1.56	89.0	0.0008	99.9	0.01	99.9	-	100
32	1.11	92.2	0.0016	99.9	0.01	99.9	-	100
48	1.06	92.5	0.0012	99.9	0.0	100	-	100

30

40

## 【0119】

表 8 からわかるように、本発明による濾過媒体は、水中の複数の汚染物質、この場合には、ヒ素、塩素、硝酸塩及び大腸菌を効果的に除去する。

50

【 0 1 2 0 】

例 7

この例は、透過性多孔性複合体に要求される最小及び最大の空隙率がどのように測定されるかを示す。本発明による透過性多孔性複合体の製造に使用するのに適した鉄粉末を試験した。試験装置及び設定を図 4 に図示した。

【 0 1 2 1 】

表 1 に記載の鉄粉末、H 還元鉄粉末を、10%の銅粉末、表 1 に記載の噴霧銅粉末と混合した。混合物を、種々の密度を有する複合体からなる直径 25 mm、高さ 20 mm の円筒に圧密した。密度は、SS EN ISO 2738 に従って測定した。

【 0 1 2 2 】

試験すべき複合体をカラム中に配置し、水を種々の圧力で通過させた。試験材料を通して透過する水量を、圧力を印加してから 5 分間の水のミリリットル数として測定した。

【 0 1 2 3 】

空隙率は、金属粉末及び粉末冶金製品に関する標準試験法 (M P I F 2007 年版)、より具体的には、焼結粉末冶金製品のオイル含有量及び相互連結空隙率を測定するための M P I F 基準 No. 57 に従って測定される。相互連結空隙率の測定は、オイル不含試験標本の質量 (質量 A)、完全含浸試験標本の質量 (質量 B)、水中に浸漬されたオイル含浸標本と試験標本支持体との質量 (質量 C)、水中での試験標本支持体の質量 (質量 E)、浸漬温度でのオイルの密度 ( $\rho_0$ ) 及び水の密度 ( $\rho_w$ ) を測定することによって行った。相互連結空隙率は、次式から体積%で計算される。

【 数 1 】

$$\text{相互連結空隙率 (P)} = \left[ \frac{B - A}{(B - C + E) * \rho_0} * 100 \right] \rho_w$$

ここで、

$\rho_0$  = 受け入れるオイルの密度 (g / cm<sup>3</sup>)

$\rho_w$  = 浸漬温度での水の密度 (g / cm<sup>3</sup>)

A = オイル不含標本の空気中での質量 (g)

B = オイル含浸標本の質量 (g)

C = 水中に浸漬されたオイル含浸標本と試験標本支持体との質量 (g)

D = 水中に浸漬された試験標本支持体の質量

【 0 1 2 4 】

次表は、透過性多孔性複合体の空隙率が、約 11% を超えなければならないことを示している。このことは、試験 1 ~ 8 によって明白である。10.7% の空隙率の場合、水は、どの印加圧力においても複合体を通過できない (試験 1)。11.5% の空隙率の場合、水は、5 psi、即ち 0.03 MPa の最小圧力で複合体を通過する (試験 2)。より大きな空隙率を有する複合体は、より大きな水透過性を提供することができる (試験 3 ~ 8)。本発明による複合体の最大空隙率は、約 68% である。空隙率が 68% を超える場合、銅含有鉄粉末混合物を緊密に保持して、特定形状の複合体を形成することができない。23% ~ 50% の空隙率の場合、複合体は、良好な複合体強度及び優れた透過性を達成することができる。

【 0 1 2 5 】

したがって、透過性多孔性複合体を製造するために本発明による複合体に要求される空隙率は、11% ~ 68%、好ましくは 23% ~ 50% である。

【 表 9 】

表 9

試験	1	2	3	4	5	6	7	8	9
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	7.12	7.05	6.98	6.57	6.15	5.53	3.96	2.55	2.45
空隙率 (体積%)	10.7	11.5	12.4	17.6	22.8	30.6	50.3	68	69.2
熱処理	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り
複合体強度	極めて良好	極めて良好	極めて良好	良好	良好	良好	良好	不十分	構造非形成
圧力 (psi/Mpa)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)	5分後の水量 (ml)
0/0	0	0	0	0	0	2	76	>100	NA
5/0.034	0	1	1	2	5	12	>100	>100	NA
10/0.069	0	2	3	5	13	55	>100	>100	NA
20/0.138	0	3	6	8	34	>100	>100	>100	NA
透過性	非透過	良好	良好	良好	優秀	優秀	優秀	優秀	NA

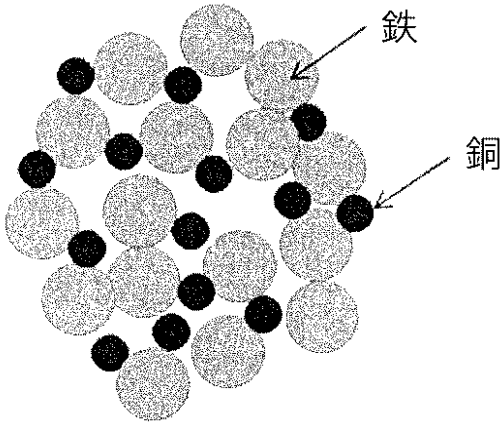
10

20

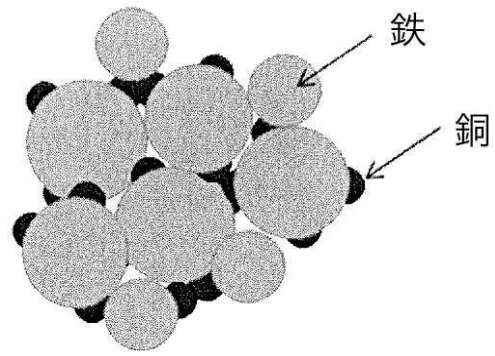
30

40

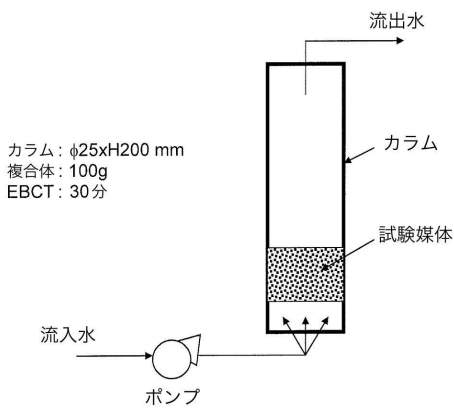
【図2】



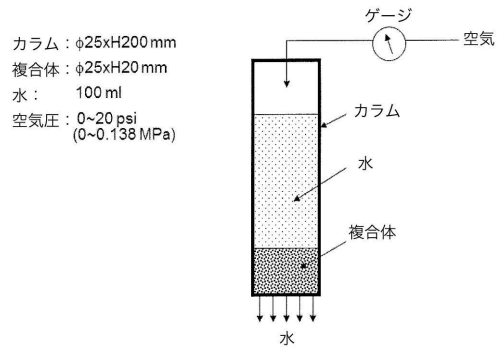
【図3】



【図1】



【図4】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 2 F 1/50 5 2 0 P  
C 0 2 F 1/50 5 4 0 D  
C 0 2 F 1/50 5 6 0 Z  
C 0 2 F 1/58 L  
C 0 2 F 1/58 P

(72)発明者 ラック、シドニー  
アメリカ合衆国、ニュージャージー、チェリー ヒル、ソーンヒル ロード 26

審査官 手島 理

(56)参考文献 特開2010-017219(JP,A)  
特開2001-009475(JP,A)  
特開昭59-166210(JP,A)  
特開2007-136406(JP,A)  
特開平10-085531(JP,A)  
特開2009-072742(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 2 F 1 / 0 0 - 1 / 7 8  
C 2 2 C 3 8 / 1 6