



(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 I426944 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 02 月 21 日

(21)申請案號：099126153

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 05 日

(51)Int. Cl. : **B01D15/20 (2006.01)****C02F1/58 (2006.01)****B22F3/02 (2006.01)****C02F101/10 (2006.01)**

(30)優先權：2009/08/05 瑞典

0950579-3

(71)申請人：好根那公司 (瑞典) HOGANAS AB (PUBL) (SE)

瑞典

(72)發明人：胡柏 HU, BO (CA)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2003/0083195A1

WO 2006/072944A2

審查人員：林春佳

申請專利範圍項數：37 項 圖式數：8 共 0 頁

(54)名稱

可滲透性多孔複合物

PERMEABLE POROUS COMPOSITE

(57)摘要

本發明係關於一種用於處理受污染流體之多孔且可滲透性複合物，其特徵為該複合物包括鐵顆粒本體及 0.01 至 10 重量%分佈並鎖定於該鐵本體之孔及腔中的至少一種功能性成份。本發明亦係關於一種製造用於水處理之可滲透性多孔複合物之方法。本發明亦係關於一種如前述任何技術方案之可滲透性多孔複合物於減少流體中污染物含量之用途，其中該流體可通過該可滲透性複合物。

The present invention relates to a porous and permeable composite for treatment of contaminated fluids characterized in that said composite comprises a body of iron particles and 0.01-10% by weight of at least one functional ingredient distributed and locked in the pores and cavities of the iron body. The present invention also relates to methods of making a permeable porous composite for water treatment. The present invention also relates to use of a permeable porous composite according to any preceding claims for reducing the content of contaminants in a fluid, wherein said fluid is allowed to pass through the permeable composite.

(無元件符號說明)

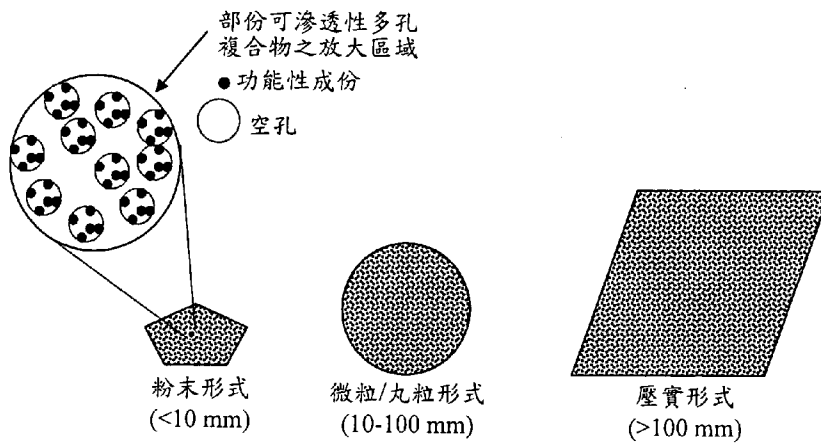
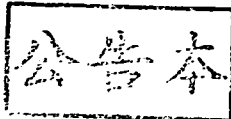


圖 1



# 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： 99126153

B01D 15/20 (2006.01)

※申請日： 99. 8. 5

※IPC 分類：G02F 02/58 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

B22P 3/02 (2006.01)

可滲透性多孔複合物

C02F 101/10 (2006.01)

PERMEABLE POROUS COMPOSITE

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種用於處理受污染流體之多孔且可滲透性複合物，其特徵為該複合物包括鐵顆粒本體及0.01至10重量%分佈並鎖定於該鐵本體之孔及腔中的至少一種功能性成份。本發明亦係關於一種製造用於水處理之可滲透性多孔複合物之方法。本發明亦係關於一種如前述任何技術方案之可滲透性多孔複合物於減少流體中污染物含量之用途，其中該流體可通過該可滲透性複合物。

## 三、英文發明摘要：

The present invention relates to a porous and permeable composite for treatment of contaminated fluids characterized in that said composite comprises a body of iron particles and 0.01-10% by weight of at least one functional ingredient distributed and locked in the pores and cavities of the iron body. The present invention also relates to methods of making a permeable porous composite for water treatment. The present invention also relates to use of a permeable porous composite according to any preceding claims for reducing the content of contaminants in a fluid, wherein said fluid is allowed to pass through the permeable composite.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含鐵顆粒及至少一種功能性成份之複合物。該等功能性成份之顆粒係良好地分佈於可滲透性多孔鐵本體中。本發明亦係關於製造該複合物之方法，及該複合物於純化流體之用途。該複合物可藉由使用粉末冶金學方法製造成粉末形式、丸粒形式及各種其他形式。

### 【先前技術】

不同水源中之毒性無機/有機物質必需在該水進入飲用水系統或釋放至接受者之前減少至規定的水平以下。

硝酸鹽( $\text{NO}_3^-$ )係存在於農業活動大量進行的區域中之地下水中最常見的無機污染物。硝酸鹽通常來自用於農耕及園藝中以對植物及灌木提供營養物之肥料。

可自該等活動產生之其他污染物係磷酸鹽( $\text{PO}_4^{3-}$ )及微量的殺蟲劑(諸如草脫淨(atrazine))。肥料之累積係一個問題，因為其會穿過土壤並污染地下水系統。淺水井及深水井都會受到影響。

毒性金屬(諸如砷(As)、鉻(Cr)(其氧化態+6( $\text{Cr}^{\text{VI}}$ ))被認為係最有毒)、鉛(Pb)、汞(Hg)、鎘(Cd)、硒(Se)等)、其他物質(如氯化烴)及其他有機物質(有時以總有機碳(TOC)測量)，係自天然來源或自工業或農業活動產生。

為達到飲用水中污染物之可接受水平，目前使用若干方法。

反滲透係基於滲透之方法。此包括水自薄膜的一面至另

一面之選擇性移動。反滲透之一主要缺點係會產生大量污染廢水，其可多達流入水之50至90%。隨著時間推移，由於鐵、鹽及細菌累積於薄膜表面上，薄膜孔會出現堵塞。此不僅會影響反滲透系統之性能，並且亦會引起水的細菌污染。此技術亦相當消耗能量。

亦使用蒸餾方法。硝酸鹽及其他礦物質會殘留濃縮於煮沸槽中。此方法之缺點包括能量的消耗量(為將水煮沸)、有限容量及要經常維修。

離子交換方法係經由珠狀球形樹脂材料(離子交換樹脂)滲透水。水中之離子與固定於珠粒上之其他離子進行交換。兩種最常見的離子交換方法係軟化及去離子化。離子交換技術亦產生需要沈積之危險的鹽水廢棄物。去離子(DI)系統可有效地移除離子，但其不能有效地移除大部份有機物或微生物。微生物會黏附至樹脂上，從而為快速的細菌生長及隨後的熱原產生提供培養介質。此技術具有低起始資本投資，但高的長期操作成本。

美國專利公開案第2007/0241063A1號闡述一種用包含鐵、碳及氧之鐵粉末微粒處理受揮發性有機化合物污染的水之方法。US2007/0241063A1中之碳的添加至鐵粉末微粒係在霧化製程期間進行，且未經受任何混合製程。此在粉末冶金學領域中通常被稱為「預合金」製程。

美國專利第5534154號闡述一種藉由使包含存於溶液中之污染物之水通過一處理材料(其包括與金屬顆粒物理混合的吸附性材料之顆粒)之可滲透性體來處理污染水之程

序。專利中所提及之鐵金屬顆粒係一般呈固體微粒形式之鐵填充物。該程序需要負Eh電壓，其因此需要排氧。

US6827757闡述一種以磁鐵礦-鐵為主，具有0.05至10  $\mu\text{m}$ 的相當小平均粒度之複合物。

EP1273371A2闡述一種適用於在包括鐵粉末顆粒及無機化合物之媒介中藉由使鹵化煙去鹵化而重調節所選媒介之鐵粉末。該無機化合物應具有相當低的電阻率，其較佳係選自由Ca、Ti、V及Cr組成之群。該等無機化合物應存在於各顆粒之至少一部份表面上。

#### 【發明內容】

本發明之一目標係提供一種包括適用於流體(尤其係液體，諸如水)之污染物純化的鐵本體之可滲透性多孔複合物。該等複合物可應用於流體處理中，諸如飲用水處理、廢水處理(諸如都市及工業廢水處理)亦及用於土壤修復。此外，該可滲透性多孔複合物具有呈其自由形式且良好地分佈及鎖定於鐵本體之孔中之功能性成份。術語「鎖定於」係指功能性成份顆粒以一種不會在純化製程期間藉由該流體自該鐵本體移除之方式黏附至鐵本體上之作用。本發明之另一目標係提供一種製造以鐵為主的複合物的方法。

本發明之又另一目標係提供一種在無危險廢棄產物產生下自污染物純化液體(諸如水)之方法。

本發明之又另一較佳目標係提供一種用於減少水(尤其係待用作飲用水之水)中之硝酸鹽之產品及方法。

本發明係關於一種用於處理受污染流體之多孔且可滲透性複合物，其特徵為該複合物包括鐵顆粒本體及分佈並鎖定於該鐵本體之孔及腔中之0.01至10重量%的至少一種功能性成份。鐵顆粒本體係指呈原始態之顆粒體或該等鐵顆粒已經形成為不同形狀(鐵本體)。

一種可滲透性多孔複合物包括0.01重量%至10重量%的至少一種功能性成份，該功能性成份較佳選自由含碳化合物、含鈣化合物、含鈉化合物、含鐵化合物、含鈦化合物及含鋁化合物組成之群；該含碳化合物較佳係選自石墨、活性碳(AC)及焦炭；該含鐵化合物係選自硫酸鐵或硫酸亞鐵、氧化鐵及氫氧化鐵；該含鈦化合物係二氧化鈦；及該含鋁化合物係選自氧化鋁、活性氧化鋁及矽酸鋁，諸如沸石；該含鈉化合物係蘇打；該含鈣化合物係石灰；該功能性成份較佳係選自石墨、活性碳、焦炭、活性氧化鋁及沸石之群，最佳係選自石墨、活性碳、焦炭之群。亦可視需要選擇未提及之其他功能性成份，其視待處理之污染物而定。所有功能性成份應鎖定及良好地分佈於可滲透性多孔鐵本體中。

本發明亦係關於一種製造(例如)用於水處理之可滲透性多孔複合物之方法。可使用常用的粉末冶金技術將該複合物製造成不同的形式，諸如粉末、碎片、薄片、塊或丸粒。

一種製造用於處理受污染流體之多孔且可滲透性複合物之方法包括以下步驟：使呈現為鐵本體之鐵顆粒與以0.01

至10重量%之量存在的至少一種功能性成份機械混合，直至功能性成份藉由機械力分佈至鐵本體中並經鎖定為止；在300至1200°C之間的溫度下於惰性或還原氛圍下，視需要熱處理含或不含該至少一種功能性成份之鐵本體；視需要將含或不含該至少一種功能性成份之鐵本體壓實成一具有等於或小於7.0 g/cm<sup>3</sup>的生胚密度之壓實體；及/或視需要篩選該含或不含該至少一種功能性成份之鐵本體，其中該等步驟可以視需要之順序實施。

本發明亦係關於一種如任何先前技術方案之可滲透性多孔複合物於減少流體中污染物含量之用途，其中使該流體通過該可滲透性複合物。該流體可為含水流體，較佳為地下水、河水、工業廢水、城市廢水及/或地表水。該流體可在根據本發明之純化處理後用作飲用水。該等污染物可係選自由硝酸鹽、亞硝酸鹽、重金屬(諸如As、Pb、Hg、Cd、Se、Cr及六價Cr)、其他毒性無機物質及毒性有機化合物；或其組合組成之群；較佳為硝酸鹽及/或亞硝酸鹽。

### 【實施方式】

根據本發明之可滲透性及多孔複合物包括多孔性鐵與0.01至10重量%，較佳為0.05至8重量%，較佳為0.1至5重量%的至少一種功能性成份之混合物，該功能性成份可選自焦炭、石墨、活性碳、氧化鐵、氫氧化鐵、二氧化鈦、氧化鋁、活性氧化鋁、沸石、石灰、蘇打、硫酸鐵或硫酸亞鐵，較佳係選自焦炭、石墨、活性碳、活性氧化鋁及沸石之群。根據可滲透性多孔鐵之孔及腔大小，在本發明之

某些實施例中，功能性成份可具有小於20  $\mu\text{m}$ ，較佳小於10  $\mu\text{m}$ 的粒度，在其他實施例中，該功能性成份之粒度可小於10  $\mu\text{m}$ ，較佳小於5  $\mu\text{m}$ 。該粒度係高於約0.02  $\mu\text{m}$ 。

如文中所揭示使用詞「可滲透性」意指一種經構造以使得其可尤其經液體或氣體滲透或滲入之複合物或鐵粉或體。如文中所揭示使用詞「多孔」意指一種經構造以使得其可經由孔或空隙通過氣體或液體之複合物或鐵粉或體。因此，根據本發明之可滲透性及多孔複合物包括位於該複合物之孔及腔中之至少一種功能性成份。該複合物之鐵部份，鐵本體，可由鐵粉或其本身為多孔之鐵顆粒製成。或者，鐵本體(多孔且可滲透性鐵結構)係使用鐵粉或顆粒之壓實及/或加熱及視需要篩選製成。

將鐵顆粒或粉末與功能性成份混合，從而產生根據本發明之複合物。此外，可在壓實及/或熱處理之前將鐵粉與功能性成份混合，繼而視需要將其篩選至所需大小。或者，可在與功能性成份混合之前，將鐵粉壓實及/或熱處理，繼而視需要將其篩選至所需大小。

所有功能性成份皆應鎖定及良好地分佈於可滲透性多孔鐵本體或鐵結構中。該功能性成份係呈自由形式，即仍呈其原始態，及因此不會以任何方式改變(如合金化或塗佈至鐵本體)。除自功能性成份之吸附容量及多孔鐵之氧化還原能力獲得組合技術效果外，當將多孔鐵與鎖定於鐵孔中之功能性成份組合時，獲得協同作用。術語功能性成份應意指一種添加劑，其主要功能係藉由提供與鐵顆粒之協

同作用來促進流體之純化。此協同作用因新穎可滲透性多孔複合物對於移除多重污染物(例如與水結合之硝酸鹽及砷)之異常的高效率而明顯。相對於諸如習知離子交換之方法，根據本發明之減少流體中污染物之方法的另一優勢係該方法不會產生危險的廢棄物。

在一實施例中，較佳使用具有介於10 mm與10  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於5 mm與20  $\mu\text{m}$ 之間及最佳介於2 mm與45  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之多孔鐵粉顆粒。亦可使用更細的鐵粉，及在此等情況下，可藉由已知方法，諸如壓實及篩選、熱處理及篩選、或壓實、熱處理及篩選，將其轉化成更粗的多孔顆粒。用於此等情況下之鐵粉可具有介於2 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於1 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，及較佳為0.5 mm與1  $\mu\text{m}$ 之粒度範圍。平均粒度太小會使鐵顆粒之氧化速度增加至過高水平，其意謂加工效率之損失。根據應用，即待處理之流體類型及污染物類型，可選擇不同的鐵粉及不同的功能性成份以獲得最佳效率。為減少飲用水中之硝酸鹽含量，已經證實化學還原鐵粉係本發明之一較佳實施例。

較佳地，鐵粉具有大於90%鐵，較佳大於95%的Fe含量。所使用之鐵粉顆粒可直接源自熔融鐵之霧化(即氣體霧化及熔融鐵之水霧化)、氧化鐵之化學還原(諸如氧化鐵之CO還原或H<sub>2</sub>還原)及其後與功能性成份混合並視需要接著其他方法步驟(諸如壓實、熱處理、篩選或其組合)。

所使用之鐵顆粒或鐵粉可為具有介於10 mm與10  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於5 mm與20  $\mu\text{m}$ 之間及最佳介於2 mm與45  $\mu\text{m}$

之間之粒度範圍之鐵顆粒，但不限於此等粒度。若鐵顆粒欲經受壓實及/或加熱，則可使用更小的粒度，例如介於2 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於1 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，及較佳為0.5 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間。此外，在另一實施例中，該鐵顆粒較佳為多孔鐵顆粒，即該等顆粒本身係多孔。

功能性成份係以0.01重量%至10重量%，較佳0.05至8%，較佳0.1至5重量%之至少一種功能性成份之量添加至鐵本體，即鐵顆粒或鐵顆粒結構中。功能性成份之粒度可小於20  $\mu\text{m}$ ，較佳小於10  $\mu\text{m}$ ，及在某些情況下亦較佳小於5  $\mu\text{m}$ ，例如較佳為0.01至20  $\mu\text{m}$ ，較佳為0.01 至10  $\mu\text{m}$ ，較佳為0.02至10  $\mu\text{m}$ ，較佳為0.02至5  $\mu\text{m}$ 。

鐵粉或顆粒與至少一種功能性成份之混合係藉由機械混合以迫使小功能性顆粒進入可滲透性鐵顆粒結構之內部孔隙度中並變得鎖定於該結構中之方式進行。

所揭示材料之壓實係在1000 MPa以下，較佳600 MPa以下，例如10至1000 MPa或20至600 MPa的壓力下完成，以達到約或小於7.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之壓實密度，從而形成所需的形狀，諸如塊、微粒或丸粒。壓實密度較佳係在2.5至7.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之間，較佳為4至6  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，其取決於所用鐵粉之類型。若存在功能性成份，則壓實製程迫使自由的更小的功能性成份顆粒鎖定於鐵本體內部中。具有不規則形狀及多孔結構之鐵粉可對可滲透性多孔複合物提供高生胚強度，藉此允許可促進更高可滲透性之更低的密度。

需要熱處理以獲得根據本發明之多孔且可滲透性複合物

之實施例將包括 1200°C 以下，1000°C 以下，或 800°C 以下之溫度，其視用於還原或惰性氛圍中之鐵粉類型及功能性成份而定。熱處理溫度為 300°C 以上，較佳為 400°C 以上。令人感興趣的溫度範圍尤其係 300 至 1200°C，400 至 1200°C，300 至 1000°C，400 至 1000°C，300 至 800°C，400 至 800°C，300 至 700°C，400 至 700°C，300 至 600°C，400 至 600°C，300 至 500°C 及 400 至 500°C。根據本發明之熱處理會引起鐵顆粒之間的結合，即所謂的熱結合。若存在功能性成份，則亦應選擇熱處理溫度，以使功能性成份保持其原始態，例如不會擴散至鐵結構中。此外，熱處理製程迫使自由的更小的功能性成份顆粒變得鎖定於可滲透性多孔鐵本體內。

在添加至少一種功能性成份之前，將所揭示之鐵材料篩選成顆粒，較佳產生介於 10 mm 與 10  $\mu$ m 之間，較佳介於 5 mm 與 20  $\mu$ m 之間及最佳介於 2 mm 至 45  $\mu$ m 之間之粒度範圍。

混合步驟可在常用混合機(諸如 Z 型刀片(Z-blade)混合機、錐形混合機、螺條式混合機或高速混合機)中進行一段介於 0.5 分鐘至 8 小時，較佳為 1 分鐘至 5 小時或 30 分鐘至 3 小時之時間。壓實可在任何適宜的壓實裝置(諸如一般的單軸壓製機)中在 1000 MPa 以下的壓力下或在高速壓實機器中進行。熱處理可在分批烘箱或連續篩網帶式熔爐中於 300 至 1200°C 的溫度下進行介於 5 分鐘至 24 小時之間，例如 30 分鐘至 18 小時，1 至 12 h，2 至 8 h 之時間。篩選或輕輕地研磨可在任何適宜的裝置中進行，從而得到介於 10 mm 至

10  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於5 mm至20  $\mu\text{m}$ 之間及最佳介於2 mm至45  $\mu\text{m}$ 之間的粒度。

(1) 在本發明之一實施例中，將具有介於10 mm至10  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之化學還原多孔鐵顆粒與至少一種功能性成份機械混合。功能性成份之粒度可小於10  $\mu\text{m}$ ，較佳小於5  $\mu\text{m}$ 。機械混合係以迫使小顆粒進入多孔鐵顆粒(諸如海綿狀還原鐵粉)之內部孔隙度中並變得鎖定於該結構中之方式進行。

(2) 在本發明之另一實施例中，根據粒度、鐵粉類型及功能性成份，在還原或惰性氛圍中，使具有介於2 mm至1  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於1 mm至1  $\mu\text{m}$ 之間，及較佳為0.5 mm至1  $\mu\text{m}$ 之粒度範圍之鐵粉顆粒在300至1200°C下經受熱處理。在熱處理之後，將所得粉末篩選成具有所需大小的多孔鐵粉。隨後將經熱處理及篩選之粉末與0.01至10重量%的至少一種功能性成份機械混合。功能性成份之粒度可小於10  $\mu\text{m}$ ，較佳小於5  $\mu\text{m}$ 。機械混合係以迫使小功能性顆粒進入鐵顆粒之內部孔隙度中並變得鎖定於該結構中之方式進行。

(3) 在又另一實施例中，使具有介於10  $\mu\text{m}$ 至10 mm之粒度範圍之鐵顆粒與0.01至10重量%之至少一種功能性成份混合。功能性成份之粒度係小於20  $\mu\text{m}$ ，較佳小於10  $\mu\text{m}$ 。該混合物係在1000 MPa以下，較佳在600 MPa以下的壓力下經受壓實，以根據所用鐵粉類型達到介於2.5至7.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ ，較佳4至6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之間的壓實密度，以及達成所需形狀，諸如塊、微粒或丸粒。或者，可將該經壓實複合物篩

選成所需大小。壓實製程迫使自由的較小功能性顆粒鎖定於多孔鐵本體內部。具有無規形狀及多孔結構之鐵粉可對可滲透性多孔複合物提供高生胚強度，藉此允許可促進更高可滲透性之更低密度。

(4) 在又另一實施例中，使具有介於10 mm與10  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於5 mm與20 $\mu\text{m}$ 之間及最佳介於2 mm與45  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之鐵顆粒與0.01重量%至10重量%，較佳為0.1至5重量%的至少一種功能性成份混合。該功能性成份之粒度係小於20  $\mu\text{m}$ ，較佳小於10  $\mu\text{m}$ 。使該混合物在300至1200°C下於還原或惰性氛圍中經受熱處理。在熱處理之後，將所得粉餅篩選成所需大小。熱處理製程迫使自由的較小顆粒鎖定於多孔鐵粉內部。

(5) 在又另一實施例中，使具有介於10 mm與10  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之鐵顆粒與0.01重量%至10重量%的至少一種功能性成份混合。功能性成份之粒度係小於20  $\mu\text{m}$ ，較佳小於10  $\mu\text{m}$ 。使該混合物在1000 MPa以下的壓力下經受粉末壓實，以達到小於7.0 g/cm<sup>3</sup>之壓實密度，從而形成所需形狀，諸如塊、微粒或丸粒。該壓實製程迫使自由的較小顆粒鎖定於鐵本體之內。隨後根據粒度、鐵粉類型及所用功能性成份，將該壓實物在300至1200°C下，在還原或惰性氛圍中經受熱處理。亦應選擇熱處理溫度，以使功能性成份保持其原始態，例如不會擴散至鐵結構中。或者，可將經壓實及熱處理的複合物篩選成所需大小。

(6) 在一替代實施例中，使具有介於2 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，

較佳介於1 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，及較佳為0.5 mm與1  $\mu\text{m}$ 之粒度範圍之鐵顆粒在1000 MPa以下的壓力下經受壓實，以根據所用鐵粉類型達到介於2.5至7.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之間，或4至6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之間的壓實密度，從而形成所需的形狀，諸如塊、微粒或丸粒。隨後將壓實體篩選成具有介於10 mm與10  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之顆粒。將所篩選的材料與0.01%至10重量%的至少一種功能性成份機械混合。該功能性成份之粒度可小於10  $\mu\text{m}$ ，較佳小於5  $\mu\text{m}$ 。機械混合係以迫使小功能性顆粒進入多孔鐵顆粒之內部孔隙度中並變得鎖定於該結構中之方式進行。

(7) 在一替代性實施例中，使具有介於2 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於1 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間，及較佳為0.5 mm與1  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之鐵顆粒在1000 MPa以下的壓力下經受壓實，以根據所用鐵粉類型達成介於2.5至7.0  $\text{g}/\text{cm}^3$ 或4至6  $\text{g}/\text{cm}^3$ 之間的壓實密度，從而形成所需形狀，諸如塊、微粒或丸粒。根據粒度、鐵粉類型及所用功能性成份，使壓實體在還原或惰性氛圍中於300至1200°C下經受熱處理。隨後將經熱處理之材料篩選成具有介於10 mm與10  $\mu\text{m}$ 之間，較佳介於5 mm與20  $\mu\text{m}$ 之間，及最佳介於2 mm與45  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之顆粒。將經篩選的材料與0.01%至10重量%的至少一種功能性成份機械混合。該功能性成份之粒度可小於10  $\mu\text{m}$ ，較佳小於5  $\mu\text{m}$ 。機械混合係以迫使小功能性顆粒進入多孔鐵顆粒之內部孔隙度中並變得鎖定於該結構中之方式進行。

在又另一實施例中，一種產生多孔且可滲透性複合物之方法涉及使具有大小在45  $\mu\text{m}$ 至850  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍且具有至少90重量%的鐵粉之Fe含量之H<sub>2</sub>-還原鐵粉(多孔顆粒)與選自石墨及/或活性碳之功能性成份機械混合，其中該功能性成份係鎖定於多孔鐵顆粒之孔中。該複合物包括多孔顆粒之H<sub>2</sub>-還原鐵粉體，其具有大小在45  $\mu\text{m}$ 至850  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍且具有至少90重量%鐵粉之Fe含量，及該功能性成份係選自石墨及/或活性碳。

在本發明之另一實施例中，揭示一種減少流體中污染物含量之方法，其包括獲得如上述之可滲透性多孔複合物之步驟及使受污染流體通過該可滲透性複合物，藉此減少污染物之含量。

可將可滲透性多孔複合物置於一連接至待處理流體之供應系統之容器內部。該等容器可串聯或並聯放置及連接至包含用於減少流體中有害物質含量的其他已知物質之另外的容器。如根據BET(Brunauer, Emmett and Teller, 1938)測得，根據本發明之複合物較佳具有0.2以上，較佳為0.5以上及最佳為1 m<sup>2</sup>/g以上的比表面積。

不管實施例為何，根據本發明之可滲透性多孔複合物應具有11至68%，較佳23至50%的表述為孔隙度的滲透性。

在本發明之一實施例中，可滲透性多孔複合物係由多孔鐵及0.01重量%至10重量%，較佳0.1至5重量%的至少一種功能性成份之混合物所組成。

本發明之一實施例係將該複合物應用至飲用水處理、廢

水(都市及工業)處理及土壤修復。根據本發明之可滲透性多孔複合物係經設計用於硝酸鹽及亞硝酸鹽及毒性無機及有機污染物之最佳處理。

在將根據本發明之可滲透性多孔複合物用於水處理時，不會產生直接危險的廢棄產物。

所產生的副產物(即用過的多孔複合物)可用於其他工業中，例如作為鋼鐵工業之原材料。根據本發明之複合物經證實在水處理期間，在移除硝酸鹽及其他污染物中具有更大及更一致的性能，並且不會產生直接危險的廢棄物。

#### 實例

以下材料係用作功能性材料；

表 1

| 名稱     | 主要成份<br>重量%                   | 平均粒度<br>D50, $\mu\text{m}$ | 比表面積<br>(BET) $\text{m}^2/\text{g}$ |
|--------|-------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| 活性碳，AC | 95.4% C                       | 3.8                        | 680                                 |
| 石墨A    | 99.4% C                       | 2.71                       | 250                                 |
| 石墨B    | 99.0% C                       | 5.5                        | 10                                  |
| 氧化鐵    | 99.1% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 0.75                       | 5                                   |

所用功能性成份

#### 實例 1

使用來自 Martinsberg(PA, USA)之天然形成水-地下水之樣品。化學分析顯示於表 2 中。該測試係藉由將水泵至一具有測試材料之管柱中而進行，如圖 2 所示。空床接觸時間(EBCT)係 25 分鐘。在某一時間間隔之後分析流出水的污染物。在 0 小時時污染物含量等於未經處理水(流入水)中之含量。

表 2

|                |      |
|----------------|------|
| 硝酸鹽(以N計)[mg/l] | 22.7 |
| pH             | 7.33 |
| 鹼度[mg/l]       | 220  |
| 酸度[mg/l]       | <1.0 |
| 總硬度[mg/l]      | 531  |
| 導電性[mS/cm]     | 2680 |

將不同材料作為可滲透性材料測試其減少溶液中硝酸鹽濃度之能力。測試以下材料：

材料1：市售活性碳微粒，AC，0.6×2.4 mm大小，根據BET方法測得具有600 m<sup>2</sup>/g比表面積。

材料2：市售固體無孔霧化鐵粉末，具有小於200 μm的粒度，具有溶於鐵基質中小於0.1重量%的含碳量，及根據BET方法測得具有小於0.1 m<sup>2</sup>/g的比表面積。

材料3：市售固體無孔鐵聚集物，具有溶於鐵基質中之3重量%的含碳量，及根據BET方法測得具有1.2 m<sup>2</sup>/g的比表面積及0.3×5 mm之大小。

材料4：根據本發明之可滲透性多孔複合物，其根據BET方法測得具有2.7 m<sup>2</sup>/g的比表面積。該複合物係藉由使石墨A與具有介於10至850 μm之間的粒度，約250 μm的平均粒度之多孔氫還原鐵粉末混合30分鐘的時間，直至石墨被迫進入該鐵粉末之孔中為止而產生。該複合物中石墨A之量係該複合物的1重量%。

材料5：根據本發明之可滲透性多孔複合物，其根據BET方法測得具有6.7 m<sup>2</sup>/g的比表面積。該複合物係藉由

使活性氧化鋁與具有介於10至850  $\mu\text{m}$ 之間的粒度，約250  $\mu\text{m}$ 的平均粒度之多孔氫還原鐵粉末混合30分鐘的時間，直至氧化鋁被迫進入該鐵粉末之孔中為止而產生。該複合物中活性氧化鋁之量係該複合物的4重量%。

材料6：根據本發明之可滲透性多孔複合物，其根據BET方法測得具有2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面積。該複合物係藉由使沸石與具有介於10至850  $\mu\text{m}$ 之間的粒度，約250  $\mu\text{m}$ 的平均粒度之多孔氫還原鐵粉末混合30分鐘的時間，直至沸石被迫進入該鐵粉末之孔中為止而產生。該複合物中沸石之量係該複合物的4重量%。

針對各材料連續進行測試72小時的時間。下表顯示各材料流出物中硝酸根離子之濃度。硝酸鹽之濃度係藉由離子選擇性電極測量及以 $\text{mg/l}$ 計之含氮量表示。

表 3

| 小時 | 材料1-<br>比較例 |         | 材料2-<br>比較例 |         | 材料3-<br>比較例 |         | 材料4-<br>根據本發明<br>之可滲透性<br>多孔複合物<br>(石墨A) |         | 材料5-<br>根據本發明之<br>可滲透性多孔<br>複合物(活性<br>氧化鋁) |         | 材料6-<br>根據本發明<br>之可滲透性<br>多孔複合物<br>(沸石) |         |
|----|-------------|---------|-------------|---------|-------------|---------|------------------------------------------|---------|--------------------------------------------|---------|-----------------------------------------|---------|
|    | mg/l        | 減少<br>% | mg/l        | 減少<br>% | mg/l        | 減少<br>% | mg/l                                     | 減少<br>% | mg/l                                       | 減少<br>% | mg/l                                    | 減少<br>% |
| 0  | 22.4        | 0       | 22.4        | 0       | 22.4        | 0       | 22.4                                     | 0       | 22.6                                       | 0       | 22.6                                    | 0       |
| 3  | 12.3        | 45.1    | 21.0        | 6.3     | 22.8        | 0       | 3.6                                      | 83.9    | 16.8                                       | 25.7    | 21.3                                    | 5.8     |
| 6  | 15.6        | 30.4    | 22.5        | 0       | 22.4        | 0       | 1.9                                      | 91.5    | 13.1                                       | 42.0    | 19.7                                    | 12.8    |
| 9  | 18.4        | 17.9    | 22.9        | 0       | 22.0        | 1.8     | 1.2                                      | 94.6    | 12.4                                       | 45.1    | 12.3                                    | 45.6    |
| 12 | 20.2        | 4.6     | 22.6        | 0       | 22.1        | 1.3     | 0.9                                      | 96.0    | 3.6                                        | 84.1    | 7.6                                     | 66.5    |
| 24 | 21.3        | 4.9     | 21.7        | 3.1     | 21.8        | 2.7     | 1.2                                      | 94.6    | 2.6                                        | 88.3    | 6.5                                     | 71.3    |
| 28 | 22.1        | 1.3     | 22.4        | 0       | 20.4        | 8.9     | 0.9                                      | 96.0    | 2.2                                        | 90.1    | 5.0                                     | 77.8    |
| 32 | 21.5        | 4.1     | 21.4        | 4.5     | 20.0        | 10.7    | 0.7                                      | 96.9    | 1.8                                        | 91.9    | 2.9                                     | 87.2    |
| 48 | 22.4        | 0       | 22.3        | 0.4     | 19.2        | 14.3    | 0.9                                      | 96.0    | 2.0                                        | 91.3    | 2.2                                     | 90.1    |
| 52 | 22.4        | 0       | 21.6        | 3.6     | 16.7        | 25.4    | 1.1                                      | 95.1    | 1.7                                        | 92.5    | 2.0                                     | 91.3    |
| 56 | 22.4        | 0       | 21.9        | 2.2     | 16.3        | 27.2    | 1.9                                      | 91.5    | 1.7                                        | 92.5    | 1.9                                     | 91.8    |
| 72 | 22.4        | 0       | 22.0        | 1.8     | 13.0        | 41.9    | 1.8                                      | 92.0    | 1.8                                        | 91.9    | 1.8                                     | 91.9    |

自以上表3中可知，根據本發明之可滲透性多孔複合物能夠在整個測試期間減少硝酸鹽含量及在運行的3至48小時之間減少90%以上，其取決於所用的功能性成份。材料1在多至9小時減少約18至45%的硝酸鹽濃度。材料2顯示幾乎無任何減少作用及材料3在測試期間減少小於50%的硝酸鹽含量及僅在一段較長的時間之後開始工作。

## 實例2

根據實例1中所述方法測試根據本發明之各種可滲透性多孔複合物的硝酸鹽減少能力。所使用的水係取自相同來源。該等可滲透性多孔複合物係藉由使不同的功能性成份與藉由氫還原氧化鐵而獲得，且具有介於10至850  $\mu\text{m}$ 之間的粒度，約250  $\mu\text{m}$ 的平均粒度之多孔鐵粉混合30分鐘的時間，直至功能性成份良好地分佈並鎖定於可滲透性多孔鐵之孔中為止而製備得。

在複合物1中，使用1重量%的AC作為功能性成份。根據BET測得複合物1之比表面積係5.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

在複合物2中，使用2重量%的AC作為功能性成份。根據BET測得複合物2之比表面積係12.8  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

在複合物3中，使用1重量%的石墨A作為功能性成份。根據BET測得複合物3之比表面積係2.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

在複合物4中，使用2重量%的石墨B及3重量%的氧化鐵 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 作為功能性成份。根據BET測得複合物4之比表面積係0.6  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

硝酸鹽的濃度係藉由離子選擇性電極測量及以 $\text{mg/l}$ 計之

含氮量表示。

表 4

| 小時 | 根據本發明之<br>複合物1 |      | 根據本發明之<br>複合物2 |      | 根據本發明之<br>複合物3 |      | 根據本發明之<br>複合物4 |      |
|----|----------------|------|----------------|------|----------------|------|----------------|------|
|    | N<br>mg/l      | 減少%  | N<br>mg/l      | 減少%  | N<br>mg/l      | 減少%  | N<br>mg/l      | 減少%  |
| 0  | 22.4           | 0    | 22.4           | 0    | 22.4           | 0    | 22.7           | 0    |
| 3  | 13.1           | 41.5 | 12.0           | 46.4 | 13.6           | 39.3 | 21.4           | 5.7  |
| 6  | 11.8           | 47.3 | 9.8            | 56.3 | 1.9            | 91.5 | 20.4           | 10.1 |
| 9  | 7.8            | 65.2 | 5.7            | 74.6 | 1.2            | 94.6 | 19.6           | 13.7 |
| 12 | 1.7            | 92.4 | 1.3            | 94.2 | 0.9            | 96.0 | 17.6           | 22.5 |
| 24 | 1.6            | 92.9 | 1.0            | 95.5 | 1.2            | 94.6 | 9.6            | 57.7 |
| 28 | 2.2            | 90.2 | 1.5            | 93.3 | 0.9            | 96.0 | 7.3            | 67.8 |
| 32 | 2.2            | 90.2 | 1.2            | 94.6 | 0.7            | 96.6 | 6.5            | 71.4 |
| 48 | 2.5            | 88.8 | 1.0            | 95.5 | 0.9            | 96.0 | 4.1            | 81.9 |
| 52 | 2.1            | 90.6 | 0.9            | 96.0 | 1.1            | 95.1 | 4.1            | 81.9 |
| 56 | 2.2            | 90.2 | 1.7            | 92.4 | 1.9            | 91.5 | 6.3            | 72.2 |
| 72 | 1.3            | 94.2 | 1.0            | 95.5 | 1.8            | 92.0 | 9.1            | 59.9 |

自表4中可知，可滲透性多孔複合物1至3在9至12小時之後具有移除90%以上的硝酸鹽之能力。複合物4在測試32小時及高至56小時之後減少約70%水平的硝酸鹽含量。

### 實例3

此實例顯示根據本發明之可滲透性多孔複合物減少地下水中多重污染物之能力。該測試係根據實例1進行，除在測試之前將砷As、磷酸根 $\text{PO}_4^{3-}$ 、及六價鉻 $\text{Cr}^{\text{VI}}$ 摻至水中外。

可滲透性材料係用於實例2中之可滲透性多孔複合物No. 2。

硝酸鹽的濃度係藉由離子選擇性電極測量及以mg/l計之含氮量表示。磷酸根及六價Cr之濃度係用比色法測量，及砷濃度係藉由原子吸收分析儀(AAS)測量。磷酸根之濃度係以P mg/l表示。As及Cr之濃度亦係以mg/l表示。

表 5

| 小時 | 硝酸鹽         |      | As mg/l |      | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> |      | Cr <sup>VI</sup> |      |
|----|-------------|------|---------|------|-------------------------------|------|------------------|------|
|    | (N)<br>mg/l | 減少%  | mg/l    | 減少%  | (P)<br>mg/l                   | 減少%  | mg/l             | 減少%  |
| 0  | 23.1        | 0    | 1.260   | 0    | 0.285                         | 0    | 0.273            | 0    |
| 3  | 5.01        | 78.3 | 0.007   | 99.4 | 0.064                         | 77.5 | 0.031            | 88.6 |
| 6  | 2.30        | 90.0 | 0.007   | 99.4 | 0.053                         | 81.4 | 0.021            | 92.3 |
| 9  | 1.44        | 93.8 | 0.002   | 99.8 | 0.053                         | 81.4 | 0.027            | 90.1 |
| 12 | 1.46        | 93.7 | 0.003   | 99.8 | 0.048                         | 83.2 | 0.023            | 91.6 |
| 24 | 0.49        | 97.9 | 0.006   | 99.5 | 0.058                         | 89.6 | 0.013            | 95.2 |
| 28 | 0.61        | 97.4 | 0.009   | 99.3 | 0.061                         | 78.6 | 0.012            | 95.6 |
| 32 | 0.80        | 96.5 | 0.008   | 99.4 | 0.059                         | 79.3 | 0.011            | 96.0 |
| 48 | 1.00        | 95.7 | 0.007   | 99.4 | 0.073                         | 74.4 | 0.014            | 94.9 |

自表5可知，根據本發明之可滲透性多孔複合物具有移除多重污染物之組合的能力。

#### 實例 4

此實例顯示，相較於實例1中之材料3，根據本發明之可滲透性多孔複合物(實例2中之複合物2)減少地下水中之多重污染物之能力。

根據實例1進行測試，除在測試之前將砷As摻至水中外。

硝酸鹽的濃度係藉由離子選擇性電極測量及以mg/l計之含氮量表示及砷的濃度係藉由AAS測量。

表 6

| 小時 | 無孔鐵粉+3%石墨-比較例  |      |            |      | 複合物2-根據本發明     |      |            |      |
|----|----------------|------|------------|------|----------------|------|------------|------|
|    | 硝酸鹽(N)<br>mg/l | 減少%  | As<br>mg/l | 減少%  | 硝酸鹽(N)<br>mg/l | 減少%  | As<br>mg/l | 減少%  |
| 0  | 22.5           | 0    | 5.300      | 0    | 23.0           | 0    | 5.400      | 0    |
| 3  | 21.1           | 6.2  | 0.022      | 99.6 | 3.9            | 83.0 | 0.014      | 99.7 |
| 6  | 20.8           | 7.6  | 0.013      | 99.8 | 3.0            | 87.0 | 0.007      | 99.9 |
| 9  | 21.1           | 6.2  | 0.020      | 99.6 | 4.5            | 80.4 | 0.083      | 98.5 |
| 12 | 22.5           | 0    | 0.033      | 99.4 | 3.6            | 84.3 | 0.024      | 99.6 |
| 24 | 18.1           | 19.6 | 0.458      | 91.4 | 3.0            | 87.0 | 0.019      | 99.6 |
| 28 | 22.0           | 2.2  | 0.460      | 91.3 | 2.7            | 88.3 | 0.011      | 99.8 |

自表6中可明顯得知，根據本發明之可滲透性多孔複合物，相較於比較例而言，最終具有較高的移除砷之能力。在24小時之後，比較材料減少As之能力下降，然而此趨勢

在根據本發明之複合物中並未發現。本發明材料移除硝酸鹽之能力為約80至90%，然而具有溶於鐵基質中3重量%含碳量之無孔鐵粉將硝酸鹽移除至一有限程度。

#### 實例 5

此實例顯示如何測定根據本發明之可滲透性多孔複合物之鎖定程度。

將多孔鐵粉分別與不同的功能性成份(2重量% AC、1重量%石墨A及2重量%石墨B)混合20分鐘。於可滲透性多孔複合物上進行標準篩析及在不同部份中測量含碳量。當較細的功能性成份良好地分佈並鎖定於多孔鐵之孔中時，不同部份中之功能性成份之相對含量應盡可能地接近該等部份中總材料之百分比。藉由將功能性材料之含量分成功能性成份之總含量的篩選間隔，可獲得分佈及鎖定程度之測量。為達到功能性成份之充分的分佈及鎖定，此測量，對於包含大於5重量%的可滲透性多孔複合物之間隔而言相對分佈應在1.50至0.50之間。此外，更細部份(低於0.075 mm)中功能性材料之量應不超過功能性材料總量之30%，較佳不超過20%。

所用多孔鐵粉具有最小97重量%的含Fe量、低於0.1重量%的含碳量、 $1.3 \text{ g/cm}^3$ 的表觀密度。46.8重量%係在0.250 mm以上，30.9重量%係在0.150 mm以上，13.8重量%係在0.075 mm以上及剩下的8.5重量%係在0.075 mm以下。

下表7顯示不同可滲透性多孔複合物之篩析亦及在不同篩選部份中之含碳量。

表 7

|           | 添加2% AC         |          |                 |            | 添加1%石墨A         |          |                 |            | 添加1% 石墨B        |          |                 |            |
|-----------|-----------------|----------|-----------------|------------|-----------------|----------|-----------------|------------|-----------------|----------|-----------------|------------|
|           | 組合物<br>之重量<br>% | C重量<br>% | 部份中<br>C分佈<br>% | C之相<br>對分佈 | 組合物<br>之重量<br>% | C重量<br>% | 部份中<br>C分佈<br>% | C之相<br>對分佈 | 組合物<br>之重量<br>% | C重量<br>% | 部份中<br>C分佈<br>% | C之相<br>對分佈 |
| 總計        | 100             | 1.91     | 100.0           | 1          | 100             | 0.98     | 100             | 1          | 100             | 1.99     | 100.0           | 1          |
| +0.250 mm | 48.6            | 1.59     | 40.5            | 0.83       | 47.6            | 0.88     | 42.7            | 0.89       | 47.3            | 1.55     | 36.9            | 0.78       |
| +0.150 mm | 28.5            | 2.06     | 30.7            | 1.08       | 27.7            | 0.96     | 27.2            | 0.98       | 29.4            | 2.23     | 32.9            | 1.12       |
| +0.075 mm | 14.2            | 2.36     | 17.5            | 1.23       | 14.2            | 1.15     | 16.8            | 1.18       | 14.9            | 2.54     | 19.0            | 1.28       |
| -0.075 mm | 8.7             | 2.48     | 11.3            | 1.30       | 10.5            | 1.24     | 13.3            | 1.27       | 8.4             | 2.65     | 11.2            | 1.33       |

### 實例 6-可滲透性多孔複合物之製備

此實例顯示不同類型的鐵粉可如何根據製備方法用於製造可滲透性多孔複合物。應選擇所用鐵粉及製造方法，以使得可滲透性多孔複合物具有小於 20 重量%在 75  $\mu\text{m}$  以下，較佳小於 10 重量%在 75  $\mu\text{m}$  以下，因為較細的多孔鐵顆粒會容易地經由水流動而被帶走。使用 2% 的 AC 作為功能性成份。

不同類型的可滲透性多孔複合物係藉由以下方法製備：

- (1) 將鐵粉壓實成 TRS(橫向斷裂強度)棒，繼而篩選、輕輕地研磨成所需大小，之後與功能性成份混合，-CSM
- (2) 將鐵粉壓實成 TRS 棒，繼而在氮氣氛圍中進行熱處理，之後篩選、研磨成所需大小，之後與功能性成份混合，-CHSM
- (3) 使功能性成份與鐵粉混合，將該混合物壓實成 TRS 棒，繼而篩選、輕輕地研磨成所需大小，-MCS
- (4) 使功能性成份與鐵粉混合，將該混合物壓實成 TRS 棒，繼而在氮氣氛圍中進行熱處理，之後篩選、研磨成所需大小，-MCHS

在壓實之後，測量生胚密度、孔隙度及生胚強度。在熱處理之後亦測量生胚強度。此後，將樣品篩選成所需大小，測量所獲得經篩選粉末之粒度分佈及表觀密度。

生胚密度(GD)係藉由將樣品之重量除以計算體積而測定。

生胚強度(GS)，表示所製造複合物的多孔結構之強度，

係根據 ASTM B 312-ISO 3995 測定。

孔隙度係基於材料之生胚密度測量及比密度(無孔隙度之密度)而測定。

表觀密度(AD)係使用 Hall 流量計測定。比表面積(SSA)係根據 BET 方法測定。

表 8：不同類型複合物之製備及其在硝酸鹽減少中之效率

| 方法步驟         | 製造方法                        | 1-CSM     | 3-MCS     | 2-CHSM    | 4-MCHS    | 2-CHSM    | 4-MCHS    | 2-CHSM    | 4-MCHS    |
|--------------|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 鐵原料          | 鐵粉                          | 多孔        | 多孔        | 多孔        | 多孔        | 多孔        | 多孔        | 無孔        | 無孔        |
|              | Fe %                        | 最少97      | 最少97      | 最少97      | 最少97      | 最少98      | 最少98      | 最少99      | 最少99      |
|              | C %                         | 最大0.1     | 最大0.1     | 最大0.1     | 最大0.1     | 最大0.1     | 最大0.1     | 最大0.1     | 最大0.1     |
|              | AD g/cm <sup>3</sup>        | 1.3       | 1.3       | 1.8       | 1.8       | 2.4       | 2.4       | 3         | 3         |
|              | +0.850 mm wt%               | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | +0.250 mm wt%               | 46.8      | 46.8      | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         | 0         |
|              | +0.150 mm wt%               | 30.9      | 30.9      | 4.9       | 4.9       | 1.3       | 1.3       | 7.6       | 7.6       |
|              | +0.075mm wt%                | 13.8      | 13.8      | 50.2      | 50.2      | 45.3      | 45.3      | 37.2      | 37.2      |
|              | -0.075 mm wt%               | 8.5       | 8.5       | 44.9      | 44.9      | 53.4      | 53.4      | 55.2      | 55.2      |
|              | SSA m <sup>2</sup> /g       | 0.23      | 0.23      | 0.2       | 0.2       | 0.12      | 0.12      | 0.05      | 0.05      |
| 混合方法         | % AC                        | 0         | 2         | 0         | 2         | 0         | 2         | 0         | 0         |
|              | 最少時間                        | 0         | 20        | 0         | 20        | 0         | 20        | 0         | 20        |
| 壓實-方法<br>&材料 | 壓實壓力<br>psi/MPa             | 25000/172 | 25000/172 | 30000/206 | 30000/206 | 30000/206 | 30000/206 | 30000/206 | 30000/206 |
|              | GD g/cm <sup>3</sup>        | 4.68      | 4.42      | 4.96      | 4.86      | 5.42      | 5.35      | 5.76      | 5.70      |
|              | 孔隙度%                        | 40.5      | 43.8      | 37.0      | 38.2      | 31.1      | 32.0      | 26.8      | 27.6      |
|              | GS<br>psi/N/mm <sup>2</sup> | 4300/30.1 | 3810/26.7 | 1500/10.5 | 1100/7.7  | 1600/11.2 | 580/4.1   | 900/6.3   | 580/4.1   |

| 熱處理-方<br>法&材料                        | 溫度℃                   | 21      | 21      | 538       | 900       | 538       | 900     | 538       | 900     |
|--------------------------------------|-----------------------|---------|---------|-----------|-----------|-----------|---------|-----------|---------|
| 熱處理之<br>後GS<br>psi/N/mm <sup>2</sup> |                       | 4300/30 | 3810/26 | 3960/27.7 | 4660/32.6 | 3120/21.8 | 990/6.9 | 2890/20.2 | 930/6.5 |
| 篩選法                                  | 研磨                    | 是       | 是       | 是         | 是         | 是         | 是       | 是         | 是       |
| 混合方法                                 | %AC                   | 2       | 0       | 2         | 0         | 2         | 0       | 2         | 0       |
|                                      | 時間 分鐘                 | 20      | 0       | 20        | 0         | 20        | 0       | 20        | 0       |
|                                      | 複合物                   | 多孔      | 多孔      | 多孔        | 多孔        | 多孔        | 多孔      | 多孔        | 多孔      |
|                                      | %C                    | 2       | 2       | 2         | 2         | 2         | 2       | 2         | 2       |
|                                      | AD g/cm <sup>3</sup>  | 1.29    | 1.37    | 1.56      | 1.48      | 1.98      | 1.88    | 2.78      | 2.88    |
|                                      | +0.250 mm<br>wt%      | 72      | 68      | 73.4      | 91.1      | 51.9      | 63.7    | 66.2      | 56      |
|                                      | +0.150 mm<br>wt%      | 14.1    | 17.2    | 3.3       | 1.9       | 5.4       | 8.1     | 6         | 10.2    |
|                                      | +0.075 mm<br>wt%      | 12.4    | 10.3    | 15.8      | 5         | 29.9      | 22.6    | 18.6      | 23.7    |
|                                      | -0.075 mm<br>wt%      | 1.5     | 4.5     | 7.5       | 2         | 12.3      | 5.6     | 9.2       | 10.1    |
|                                      | SSA m <sup>2</sup> /g | 12.8    | 12.8    | 12.8      | 12.8      | 12.8      | 12.8    | 12.8      | 12.8    |
| 硝酸鹽(N) mg/l                          |                       |         |         |           |           |           |         |           |         |
| 效率測試<br>(硝酸鹽減<br>少)                  | 小時                    |         |         |           |           |           |         |           |         |
|                                      | 0                     | 22.4    | 22.4    | 22.4      | 22.4      | 22.4      | 22.4    | 22.4      | 22.4    |
|                                      | 6                     | 9.6     | 10.1    | 12.2      | 10.5      | 9.8       | 11.0    | 13.5      | 12.7    |
|                                      | 12                    | 1.7     | 2.3     | 1.5       | 1.6       | 2.0       | 2.1     | 2.5       | 2.4     |
|                                      | 24                    | 1.2     | 1.0     | 1.1       | 1.2       | 0.9       | 1.5     | 1.4       | 1.6     |

表8顯示根據本發明之可滲透性多孔複合物可根據不同的方法製備。

例如，可將無孔鐵粉轉化成具有25%以上的孔隙度之可滲透性多孔複合物，以對受污染流體或液體提供充分的可滲透性。例如，亦可將無孔鐵粉轉化成多孔鐵粉或結構。

亦可使用更細的鐵粉於製造具有實質上小於20重量%小於75  $\mu\text{m}$ 的粒度分佈之可滲透性多孔複合物。若大於20重量%的可滲透性多孔複合物係小於75  $\mu\text{m}$ ，則該複合物將較無效，因更細的部份易被液體帶走。

為在處理之後不崩解，據信壓實材料之生胚強度應超過500 psi，實例6之所有實例皆滿足此標準。

#### 實例7

此實例顯示如何測量可滲透性多孔複合物之所要求之最小孔隙度。測試適用於製造可滲透性多孔複合物之三種不同的鐵粉，及兩種不同的根據本發明之可滲透性多孔複合物。測試裝置係如圖3。

將鐵粉及複合物壓實成不同的生胚密度。根據先前所揭示之實施例(3)製造可滲透性多孔複合物。

將待測試之材料置於管柱中及使水通過。在5分鐘之後以ml水測定滲透過該測試材料的水量。

下表9顯示可滲透性多孔複合物之孔隙度需大於約11%。此係藉由測試1及2而證實。在9.7%的孔隙度下，在任何施加壓力下皆無水通過該複合物(測試2)。在12.8%的孔隙度下，在5 psi(0.03 MPa)的最小壓力下水通過該複合

物，因此孔隙度必須在約11%以上。

表 9

|        |                       | 測試1      | 測試2      | 測試3      | 測試4      | 測試5      | 測試6      |
|--------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 鐵粉     |                       | 無孔       | 無孔       | 多孔       | 多孔       | 多孔       | 多孔       |
|        | Fe %                  | 最小99     | 最小99     | 最小98     | 最小97     | 最小97     | 最小97     |
|        | C %                   | 最大0.1    | 最大0.1    | 最大0.1    | 最大0.1    | 最大0.1    | 最大0.1    |
|        | AD g/cm <sup>3</sup>  | 3        | 3        | 2.4      | 1.3      | 1.3      | 1.3      |
|        | +0.850 mm wt%         | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
|        | +0.250 mm wt%         | 0        | 0        | 0        | 46.8     | 46.8     | 46.8     |
|        | +0.150 mm wt%         | 7.6      | 7.6      | 1.3      | 30.9     | 30.9     | 30.9     |
|        | +0.075mm wt%          | 37.2     | 37.2     | 45.3     | 13.8     | 13.8     | 13.8     |
|        | -0.075 mm wt%         | 55.2     | 55.2     | 53.4     | 8.5      | 8.5      | 8.5      |
|        | SSA m <sup>2</sup> /g | 0.05     | 0.05     | 0.12     | 0.23     | 0.23     | 0.23     |
| 壓實材料   | 混合                    | 無        | 無        | 無        | 無        | 1% AC    | 1%石墨A    |
|        | 密度，g/cm <sup>3</sup>  | 6.86     | 7.11     | 5.96     | 4.77     | 4.94     | 5.00     |
|        | 孔隙度，%                 | 12.8     | 9.7      | 24.3     | 39.4     | 37.2     | 36.5     |
| 可滲透性測試 | 時間，分鐘                 | 5.0      | 5.0      | 5.0      | 5.0      | 5.0      | 5.0      |
|        |                       |          |          |          |          |          |          |
|        | 氣壓，psi/MPa            | 5分鐘後之ml水 | 5分鐘後之ml水 | 5分鐘後之ml水 | 5分鐘後之ml水 | 5分鐘後之ml水 | 5分鐘後之ml水 |
|        | 0/0                   | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
|        | 5/0.034               | 1        | 0        | 3        | 2        | 2        | 2        |
|        | 10/0.069              | 2        | 0        | 5        | 4        | 4        | 4        |
|        | 20/0.138              | 3        | 0        | 11       | 9        | 6        | 7        |

### 【圖式簡單說明】

圖 1 顯示根據本發明之可滲透性多孔複合物及該複合物可製成的不同形狀之示意圖；

圖 2 顯示用於評估根據本發明之可滲透性多孔複合物之性能的管柱之示意圖；

圖 3 顯示用於評估根據本發明之可滲透性多孔複合物的滲透性之設備之示意圖。使用最低的氣壓以幫助水克服該複合物上水的表面張力，從而測定最大(最小)可滲透密度(孔隙度)。將該複合物壓實成不同的密度(孔隙度)。在壓

力或無壓力下依時間測量通過該複合物的水量；

圖4係根據本發明之製造方法之實例；

圖5係多孔鐵顆粒之圖像；

圖6係實心鐵顆粒之圖像；及

圖7係顯示呈自由形式且通過機械混合製程鎖定於多孔鐵顆粒之孔中的功能性成份(此處為活性碳(AC)顆粒)之圖像。該多孔鐵顆粒結構具有比所放入之AC顆粒更淺的顏色。

#### 【主要元件符號說明】

- |    |      |
|----|------|
| 1  | 流入物  |
| 2  | 泵    |
| 3  | 管柱   |
| 4  | 測試介質 |
| 5  | 流出物  |
| 6  | 管柱   |
| 7  | 複合物  |
| 8  | 水    |
| 9  | 空氣   |
| 10 | 水    |

## 七、申請專利範圍：

|     |   |    |        |
|-----|---|----|--------|
| 年   | 月 | 日  | 修(更)正本 |
| 102 | 9 | 25 |        |

1. 一種用於處理受污染流體之多孔且可滲透性複合物，其特徵為該複合物包括鐵顆粒本體及0.01至10重量%呈自由形式且分佈並鎖定於該鐵本體之孔及腔中之至少一種功能性成份，該功能性成份係選自由含碳化合物、含鈣化合物、含鈉化合物、含鐵化合物、含鈦化合物及含鋁化合物組成之群，

其中該等鐵顆粒具有介於10  $\mu\text{m}$ 至10 mm之間的粒度範圍。

2. 如請求項1之複合物，其中該等鐵粉顆粒具有介於20  $\mu\text{m}$ 至5 mm之間的粒度範圍。
3. 如請求項2之複合物，其中該等鐵粉顆粒具有介於45  $\mu\text{m}$ 至2 mm之間的粒度範圍。
4. 如請求項1之複合物，其中該等鐵粉顆粒具有介於1  $\mu\text{m}$ 至2 mm的粒度範圍。
5. 如請求項4之複合物，其中該等鐵粉顆粒具有介於1  $\mu\text{m}$ 至1 mm的粒度範圍。
6. 如請求項5之複合物，其中該等鐵粉顆粒具有介於1  $\mu\text{m}$ 至0.5 mm的粒度範圍。
7. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該含碳化合物係選自石墨、活性碳及焦炭；該含鐵化合物係選自硫酸鐵或硫酸亞鐵、氧化鐵及氫氧化鐵；該含鈦化合物係二氧化鈦；該含鈉化合物係蘇打；該含鈣化合物係石灰；及該含鋁化合物係選自氧化鋁及矽酸鋁。

8. 如請求項7之複合物，其中該含鋁化合物係沸石。
9. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該功能性成份係選自石墨、活性碳、焦炭、活性氧化鋁及沸石之群。
10. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該至少一種功能性成份具有20  $\mu\text{m}$ 以下之粒度。
11. 如請求項10之複合物，其中該至少一種功能性成份具有0.01至20  $\mu\text{m}$ 之粒度。
12. 如請求項11之複合物，其中該至少一種功能性成份具有0.01至10  $\mu\text{m}$ 之粒度。
13. 如請求項12之複合物，其中該至少一種功能性成份具有0.02至10  $\mu\text{m}$ 之粒度。
14. 如請求項13之複合物，其中該至少一種功能性成份具有0.02至5  $\mu\text{m}$ 之粒度。
15. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該等鐵顆粒具有多於90%鐵之Fe含量，及/或該鐵粉係自氧化鐵之化學還原或熔融鐵之霧化製得。
16. 如請求項15之複合物，其中該等鐵顆粒具有多於95%鐵之Fe含量。
17. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該複合物經BET測量，具有0.2  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上的比表面積。
18. 如請求項17之複合物，其中該複合物經BET測量，具有0.5  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上的比表面積。
19. 如請求項18之複合物，其中該複合物經BET測量，具有1  $\text{m}^2/\text{g}$ 以上的比表面積。

20. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該至少一種功能性成份之總量係在0.05至8重量%之間。
21. 如請求項20之複合物，其中該至少一種功能性成份之總量係在0.1至5重量%之間。
22. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該鐵顆粒係多孔的。
23. 如請求項1至6中任一項之複合物，其中該複合物包括多孔顆粒之H<sub>2</sub>-還原鐵粉體，其具有大小在45 μm至850 μm之間的粒度範圍及具有該鐵粉之至少90重量%的含Fe量，及該功能性成份係選自石墨及/或活性碳。
24. 一種製造用於處理受污染流體之多孔且可滲透性複合物之方法，其包括以下步驟：

使具有介於10 μm至10 mm之間之粒度範圍之鐵顆粒(呈現為鐵本體)與呈自由形式且以0.01至10重量%之量存在的至少一種功能性成份機械混合，直至該等功能性成份藉由機械力分佈至鐵本體中並鎖定為止，該功能性成份係選自由含碳化合物、含鈣化合物、含鈉化合物、含鐵化合物、含鈦化合物及含鋁化合物組成之群；

視需要在300至1200°C之間的溫度下於惰性或還原氛圍下熱處理含或不含該至少一種功能性成份之鐵本體；

視需要將含或不含該至少一種功能性成份之鐵本體壓實成一具有等於或小於7.0 g/cm<sup>3</sup>的生胚密度之壓實體；及/或

視需要篩選該含或不含該至少一種功能性成份之鐵本體，

其中該等步驟可以視需要之順序實施。

25. 如請求項24之方法，其中該視需要之壓實係在1000 MPa以下的壓力下完成。
26. 如請求項25之方法，其中該視需要之壓實係在600 MPa以下的壓力下完成。
27. 如請求項25之方法，其中該視需要之壓實係在10至1000 MPa的壓力下完成。
28. 如請求項26之方法，其中該視需要之壓實係在20至600 MPa的壓力下完成。
29. 如請求項24至28中任一項之方法，其中該視需要之熱處理係在300至1200°C下實施。
30. 如請求項24至28中任一項之方法，其中該等鐵顆粒係具有大小在45  $\mu\text{m}$ 至850  $\mu\text{m}$ 之間之粒度範圍之H<sub>2</sub>-還原多孔鐵粉，及其具有該鐵粉之至少90重量%的Fe含量，其係與選自石墨及/或活性碳之功能性成份機械混合，其中該功能性成份係鎖定於多孔鐵顆粒之孔中。
31. 一種如請求項1至23中任一項之複合物於減少流體中污染物含量之用途，其中使該流體通過該可滲透性複合物。
32. 一種如請求項1至23中任一項之複合物於減少流體中污染物含量之用途，其中該流體係含水流體。
33. 如請求項32之用途，其中該流體係地下水、河水、工業廢水、城市廢水及/或地表水。
34. 一種如請求項1至23中任一項之複合物於減少污染物之

含量之用途，其中該污染物係選自由硝酸鹽、亞硝酸鹽、重金屬、其他毒性無機物及毒性有機化合物所組成之群；或其組合。

35. 如請求項34之用途，其中該重金屬係選自由As、Pb、Hg、Cd、Se、Cr及六價Cr所組成之群。
36. 如請求項34之用途，其係用於減少硝酸鹽及/或亞硝酸鹽的污染物之含量。
37. 一種如請求項1至23中任一項之複合物之用途，其中該流體係要用作飲用水。

八、圖式：

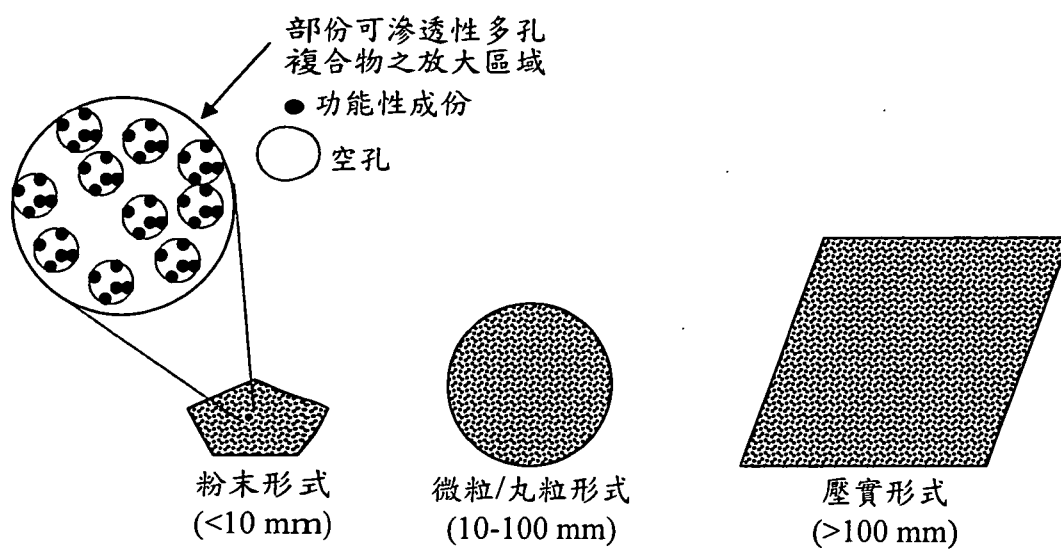


圖 1

管柱：  $\phi 25 \times H200$  mm  
複合物：100g  
EBCT：30 min

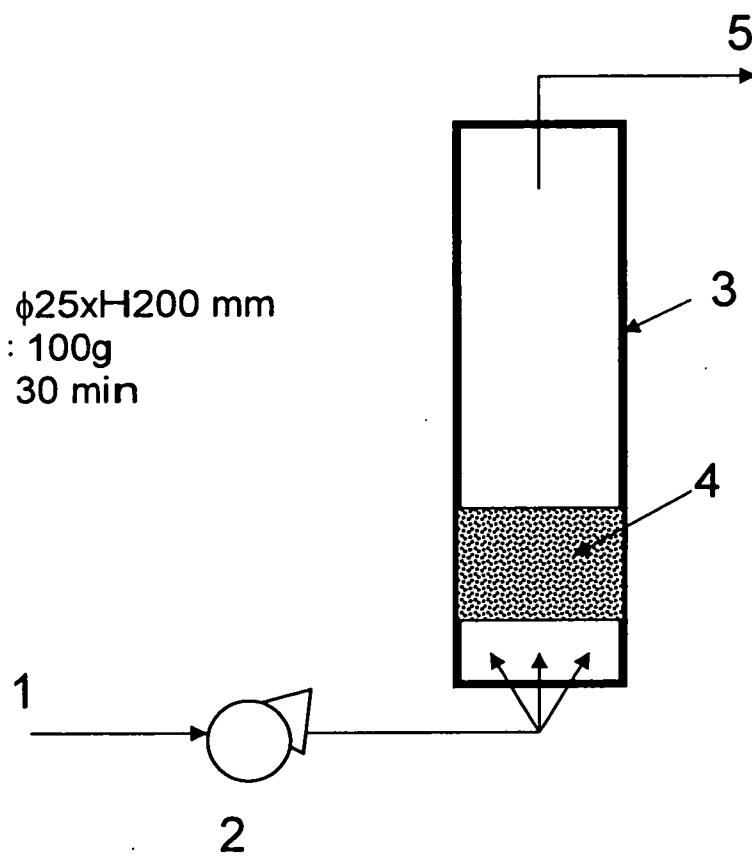


圖 2

管柱：  $\phi 25 \times H200$  mm  
 複合物：  $\phi 25 \times H20$  mm  
 水： 100 ml  
 氣壓： 1, 0.035, 0.069 及  
 0.138 MPa

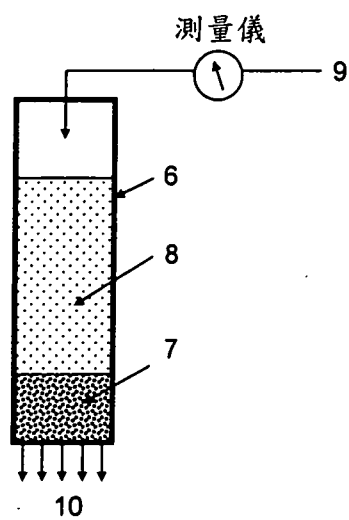


圖 3

根據本發明之實施例之實例

| 方法  | 方法步驟                                                                                                                                                                                                                                                                              |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) | <p>混合</p> <p>[化學還原Fe-粉末(10 mm-10 <math>\mu</math>m)+<br/>功能性成份(&lt;20 <math>\mu</math>m, 較佳&lt;10 <math>\mu</math>m)]</p>                                                                                                                                                         |
| (2) | <p>熱處理</p> <p>[Fe-粉末(2 mm-1 <math>\mu</math>m, 較佳為1 mm-1 <math>\mu</math>m, 最佳為0.5 mm-1 <math>\mu</math>m),<br/>300-1200°C]</p> <p>↓</p> <p>篩選</p> <p>[至較粗的多孔粉末]</p> <p>↓</p> <p>混合</p> <p>[多孔Fe-粉末+功能性成份(&lt;10 <math>\mu</math>m, 較佳&lt;5 <math>\mu</math>m)]</p>               |
| (3) | <p>混合</p> <p>[Fe-粉末(10 mm-10 <math>\mu</math>m)+功能性成份(&lt;20 <math>\mu</math>m, 較佳&lt;10 <math>\mu</math>m)]</p> <p>↓</p> <p>壓實</p> <p>[&lt;1000 MPa, 較佳&lt;600 MPa至壓實體(塊、微粒、丸粒)<br/>(2.5-7 g/cm<sup>3</sup>, 較佳4-6 g/cm<sup>3</sup>)]</p> <p>↓</p> <p>篩選(視需要)</p> <p>[至所需大小]</p> |
| (4) | <p>混合</p> <p>[Fe-粉末(10 mm-10 <math>\mu</math>m, 較佳5 mm-20 <math>\mu</math>m, 最佳2 mm-45 <math>\mu</math>m)+<br/>功能性成份(&lt;20 <math>\mu</math>m, 較佳&lt;10 <math>\mu</math>m)]</p> <p>↓</p> <p>熱處理</p> <p>[300-1200°C]</p> <p>↓</p> <p>篩選(視需要)</p> <p>[至所需大小]</p>                    |

圖 4

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (5) | <p>混合<br/>[Fe-粉末(10 mm-10 <math>\mu</math>m) + 功能性成份(&lt;20 <math>\mu</math>m , 較佳&lt;10 <math>\mu</math>m)]</p> <p>↓</p> <p>壓實<br/>[&lt;1000 MPa , 較佳&lt;600 MPa至壓實體(塊、微粒、丸粒)&lt;7 g/cm<sup>3</sup>]</p> <p>↓</p> <p>熱處理<br/>[300-1200°C]</p> <p>↓</p> <p>篩選(視需要)<br/>[至所需大小]</p>                                                                                                                                                          |
| (6) | <p>壓實<br/>[Fe-粉末(2 mm-1 <math>\mu</math>m , 較佳1 mm-1 <math>\mu</math>m , 最佳0.5 mm-1 <math>\mu</math>m), &lt;1000 MPa至壓實體(塊、微粒、丸粒)(2.5-7 g/cm<sup>3</sup> , 或4-6 g/cm<sup>3</sup>)]</p> <p>↓</p> <p>篩選<br/>至10 mm-10 <math>\mu</math>m顆粒</p> <p>↓</p> <p>混合<br/>[經篩選材料+功能性成份(&lt;10 <math>\mu</math>m , 較佳&lt;5 <math>\mu</math>m)]</p>                                                                                                      |
| (7) | <p>壓實<br/>[Fe-粉末(2 mm-1 <math>\mu</math>m , 較佳1 mm-1 <math>\mu</math>m , 最佳0.5 mm-1 <math>\mu</math>m), &lt;1000 MPa至壓實體 (塊、微粒、丸粒) (2.5-7 g/cm<sup>3</sup> , 或4-6 g/cm<sup>3</sup>)]</p> <p>↓</p> <p>熱處理<br/>[300-1200°C]</p> <p>↓</p> <p>篩選<br/>[至顆粒10 mm-10 <math>\mu</math>m , 較佳5 mm-20 <math>\mu</math>m , 最佳2 mm-45 <math>\mu</math>m]</p> <p>↓</p> <p>混合<br/>[經篩選材料+功能性成份(&lt;10 <math>\mu</math>m , 較佳&lt;5 <math>\mu</math>m)]</p> |

圖 4(續)

多孔鐵顆粒

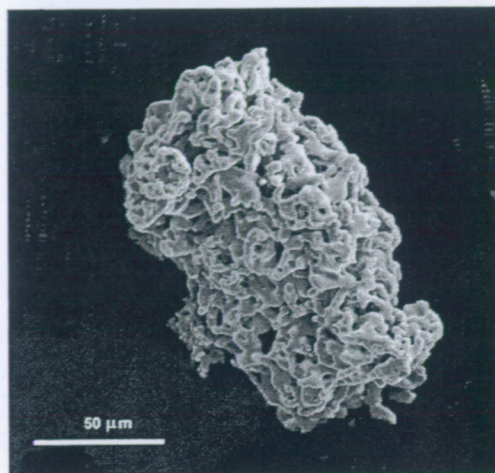


圖 5

實心鐵顆粒

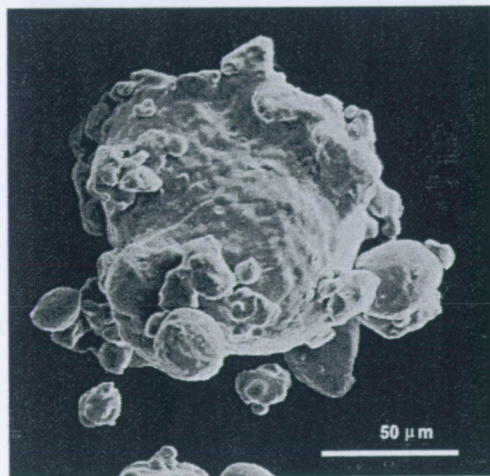


圖 6

呈自由形式且經由機械混合方法鎖定至多孔鐵顆粒  
之孔中的功能性成份(此處為活性碳(AC)顆粒)

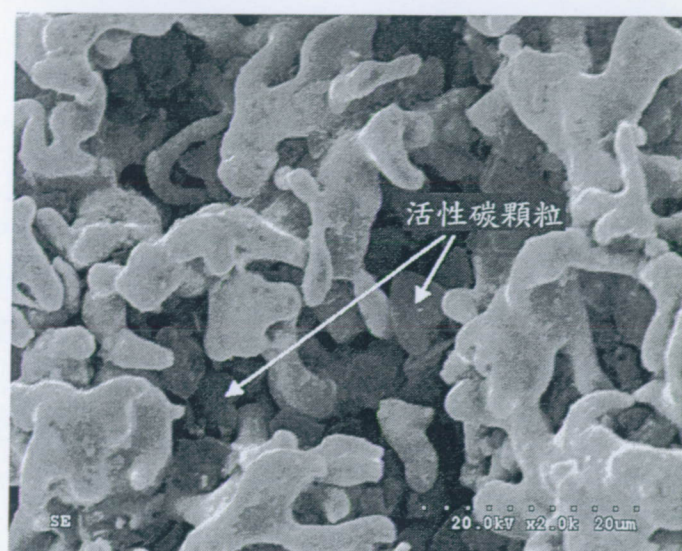


圖 7