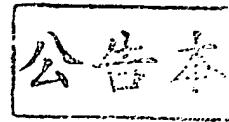


發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96121622

※申請日期：96年06月14日

※IPC分類：C01G 47/02, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 水處理組成物的製造方法

(英) Methods of making water treatment compositions

23/09, (2006.01)

15/00, (2006.01)

49/06, (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 因法麥特公司

(英) INFRAMAT CORPORATION

代表人：(中) 1. 大衛 萊斯納

(英) 1. REISNER, DAVID E.

地址：(中) 美國康乃狄克州法明頓貝特森公園路七十四號

(英) 74 Batterson Park Road, Farmington, CT 06032, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

2. 姓名：(中) 休士頓大學

(英) THE UNIVERSITY OF HOUSTON

代表人：(中) 1. 丹尼斯 克里福德

(英) 1. CLIFFORD, DENNIS A.

地址：(中) 美國德州休士頓卡虹街四八〇〇號東古倫大樓三一六室

(英) 4800 Calhoun Street, E. Cullen Building, Room 316, Houston, TX 77204-2015, U.S.A.

國籍：(中英) 美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 陳惠敏

(英) CHEN, HUIMIN

國籍：(中) 大陸地區

(英) CHINA

2. 姓名：(中) 丹尼斯 克里福德

(英) CLIFFORD, DENNIS A.

國籍：(中) 美國

(英) U.S.A.

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 美國 ; 2006/06/14 ; 60/813,434 有主張優先權
2. 美國 ; 2006/10/16 ; 11/581,504 有主張優先權

九、發明說明

相關申請案之交叉參考

本申請案宣稱 2006 年 6 月 14 日提出申請之美國暫時專利申請號 60/813,434 的權益；且本申請案亦為 2006 年 10 月 16 日提出申請之美國專利申請號 11/581,504 的部分接續案並宣稱其優先權，該案宣稱 2005 年 10 月 14 日提出申請之美國暫時專利申請號 60/726,924 的權益，其等均藉由參考方式全部納於本文中。

聯邦政府贊助研究之說明

依據空軍飛機測試中心契約號 F04611-03-M-1007 和 FA9300-04-C-0033，美國政府對本揭示擁有特定權利。

【發明所屬之技術領域】

本案之揭示係一般性地有關於水處理。特別言之，本案之揭示係有關於一種製造水處理組成物的方法。

【先前技術】

廢水和天然水（例如地表水或地下水）可包含多種自然和人為來源的已溶解無機物質。為了保護公共衛生和環境品質，對於在飲用水中之這些物質和排放至天然水源的法令限制已有設定。在許多地點，這些物質的法令限制設立在非常低的水平，例如每公升約 2 至約 50 微克（ $\mu\text{g/L}$ ）。

目前之水處理方法，例如粒狀鐵介質吸附、修飾之凝結/過濾、逆滲透超過濾、陰離子交換、經活化之氧化鋁吸附、修飾之石灰軟化、倒極式電透析、及氧化/過濾，為使用於大市政區水處理設備中具成本效益者。然而，由於這些污染物管制量的進一步降低，這些方法中之多數便變得無法勝任。此外，這些水處理方法對於使用於小型水處理系統（例如服務 25-10,000 人的社區者）和使用點式或總進水點式（例如使用於私有井）並非永遠具成本效益。

因此對於改良之水處理組成物和製造彼組成物之方法仍有所需求。

【發明內容】

簡要概要

本案揭示一種獨特水處理組成物之製造方法。在一個具體實例中，一種用於水處理之經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物的製造方法包含：將金屬前驅物溶液和摻雜劑前驅物溶液置於含有水之反應容器中以形成淤漿物；及由該淤漿物沈澱出經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物。

在另一個具體實例中，一種用於處理水之奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物的製造方法包含：將金屬鹽溶液和摻雜劑前驅物溶液置於含有水之反應容器中以形成淤漿物；加熱該淤漿物；使該奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物由該淤漿物中沈澱出；清洗該奈米結構

化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物；及乾燥該奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物。

在又一個具體實例中，一種奈米複合材料水處理組成物的形成方法包含：形成包含氧化組份和吸收或吸附（吸收/吸附）組份的淤漿物，其中氧化組份和吸收/吸附組份之一或二者為經奈米結構化；及噴霧乾燥該淤漿物以形成奈米複合材料顆粒。

在另一個具體實例中，一種水過濾介質之形成方法包含：將氧化組份和吸收組份之奈米複合材料與多孔基體（例如活性碳、氧化鋁或矽膠）組合，其中該氧化組份和吸收組份之一或二者為經奈米結構化。此外亦揭示一種以前述方法製成的水過濾介質。

上述者和其他特徵將藉由下列之詳細敘述和隨附內容例舉說明。

【實施方式】

水處理組成物和彼之製造與使用方法將述及。水處理組成物係為同時包含氧化組份和吸收或吸附（吸收/吸附）組份之複合材料。氧化組份具有可藉由將電子由另一物質移除而將該另一物質氧化的能力。吸收係為原子、分子、或離子進入本體相，例如氣體、液體、或固體相，的現象。吸附則為原子、分子、或離子佔據於表面而非材料體積的現象。因此，吸收組份具有將原子、分子、或離子吸收至其本體體積的能力，而吸附組份具有將原子、分子、

200 μm 之粒子的顆粒或附聚物。水處理組成物可包含例如佔該組成物總體積之約 60 體積%，尤其為大於約 90 體積%之顆粒或附聚物。

氧化或吸收/吸附組份，例如奈米結構化金屬氧化物或金屬氫氧化物，可使用下列方法被摻雜。首先，將金屬前驅物溶液和摻雜劑前驅物溶液分散於水中以形成淤漿物。適當金屬前驅物的例子非限制性地包括，鐵鹽、錳鹽、鋯氧鹽、鈦氧鹽和包含上述鹽類至少其一的組合。適當摻雜劑前驅物的例子非限制性地包括，鎳鹽、錳鹽或包含上述鹽類至少其一的組合。接著，淤漿物可在約 30 $^{\circ}\text{C}$ 至約 200 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度下加熱。進一步地，可將例如鹼金屬氫氧化物的鹼加至淤漿物中以增加其 pH。鹼金屬氫氧化物可為，例如氫氧化鈉、氫氧化銨、或包含上述氫氧化物之至少其一的組合。結果該淤漿物加熱後，經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物由該淤漿物中沈澱出。然後清洗該沈澱物並於清洗之前或期間過濾。其可另藉由將其置於約 100 $^{\circ}\text{C}$ 至約 300 $^{\circ}\text{C}$ 溫度下乾燥。

奈米複合材料可藉由下示之方法形成：包括於液體介質中分散依此合成之粉末（亦即經摻雜或未經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物）、加入黏合劑、噴霧乾燥以形成珠粒、及後熱處理以移除無需之物種。在水性液體介質中，黏合劑可包括，例如可購得之聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、羧基甲基纖維素（CMC）、或其他水溶性聚合物的乳化物，較佳為懸浮於去離子水中。在這情況

下，黏合劑的存在量可為以淤漿物的總重量計，由約 0.5 重量%至約 5 重量%。

在形成包含奈米結構化材料之淤漿物之後，該淤漿物在熱空氣中噴霧乾燥以形成較大顆粒或凝聚化奈米粒子。雖可使用多種適當的非反應性氣體或彼等混合物，氮或氫仍為較佳者。該淤漿物被噴霧乾燥的溫度可為，例如約 150°C 至約 350°C，尤其約 150°C 至約 250°C。這些附聚物可另選擇性地施予高溫熱處理以移除黏合劑，例如在約 350°C 至約 500°C 之溫度。

所欲者為該水處理組成物為整體地高孔性，令接受處理的水可簡易地穿透且在處理期間污染物被吸收/吸附。為使水處理組成物依據示範之具體實例達到高的孔隙度，氧化組份和吸收/吸附組份之一或二者可由奈米粒子附聚物轉換成如示於圖 1 之以隨機、互相連接之開放組織組合之「奈米纖維」，該組合通常稱為「鳥巢」結構。該轉換的詳細敘述可參見 Xiao 等人之美國專利號 6,162,530，其藉由參考方式納於本文。如於本文中所用者，「奈米纖維」一詞意為具有直徑低於約 250nm、尤其為低於約 50nm、且更尤其為約 5 至約 10nm 之纖維。這些奈米纖維可具有縱橫比（長度/直徑比）大於約 10，且它們可相互隔開約 0.5 至約 200nm，更尤其為相互距離約 5 至約 50nm。該水處理組成物的孔隙度可為，例如大於約 60 體積%，尤其是大於約 80 體積%。為達到水處理組成物高孔隙度的另一個方案為使用上述之摻雜技術在材料合成期間摻雜金屬氧

化物或氫氧化物。

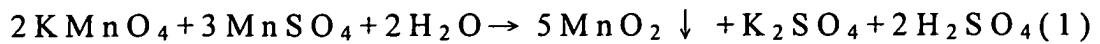
在一個示範具體實例中，水處理組成物可置於例如活性碳、氧化鋁或矽膠之多孔基體上。將水處理組成物承載於多孔基體上的一種示範方法可為濕式受體浸漬方法。或者，該水處理組成物可加至水過濾裝置，例如含有活性碳之碳塊過濾筒，以移除氯和有機物質，使該水對消費者而言較無異味。例如，碳塊過濾筒可藉由將氧化組份和吸收組份之奈米複合材料與活性碳粉和用於將奈米合材料顆粒黏合至活性碳粉的黏合劑組合而形成。然後將所得到的混合物藉由例如壓縮模製而整形成為過濾筒形狀。。

此類水處理組成物可有用於將污染物由水中移除。特定污染物的例子非限制性地包括，砷、鉛、鉻、汞和包含前述污染物之至少其一的組合。使用任何於本文所揭示的水處理組成物之方法通常包括將水與水處理組成物接觸且由水中至少部分地將污染物移除。在一個示範具體實例中，至少部分移除污染物包括氧化該污染物且吸收/吸附經氧化之污染物。將污染物吸附至水處理組成物上通常是藉由配位體交換而產生。有利者為，因為這些污染物強力地結合至水處理介質，該介質一旦消耗掉便可作為無害廢棄物棄置於垃圾掩埋場。

本發明之揭示將藉由下列非限制性實施例進一步說明。

實施例 1：二氧化錳奈米纖維之合成及鑑定

MnO_2 藉由過錳酸鉀 (KMnO_4) 在酸性條件下依反應 (1) 氧化硫酸錳 (MnSO_4) 而合成。



反應時間和溫度經由調整以控制材料的結晶性、形態學、和觸媒活性。示於圖 1 之示意性說明顯示 MnO_2 奈米粒子附聚物逐漸轉型成爲一團互相連接的奈米纖維。這些轉型可藉由調整反應時間及 / 或溫度而控制。一般相信 MnO_2 在成核和成長階段比其他階段更具活性。

MnO_2 之 X 射線粉末繞射 (XRD) 圖案係藉由裝備有 2.2 千瓦 (kW) 銅 X 射線管的 Bruker D5005 或 D8 繞射儀而得到。該設備在 40 千伏 (kV) 和 20 毫安培 (mA) 藉由每分鐘 5 度 ($^\circ/\text{min}$) 的增量步進式掃描運轉。XRD 分析 (示於圖 2) 揭示合成溫度對結晶性具有巨大影響力。在攝氏 70 度 ($^\circ\text{C}$) 合成而得之 MnO_2 材料比在室溫 (約 23°C) 合成而得者具有更佳之結晶性。與 $\langle 020 \rangle$ 方向有關之峰比所有的其他峰更窄，此說明結晶性係沿著 $\langle 020 \rangle$ 方向延長。除此之外，此峰的寬度與纖維長度有關。詳言之，此峰越寬，則纖維越短。顯然地，在室溫合成之 MnO_2 其 $\langle 020 \rangle$ 峰遠比在 70°C 合成者爲寬，表示於室溫合成的 MnO_2 具有較短的纖維長度。

依此合成之 MnO_2 奈米纖維的比表面積 (SSA)、總孔體積、微孔體積、和中孔尺寸分佈係於使用 BET 方法之由 QuantaChrome 儀器公司出售的 NOVA4200e 表面積和孔尺寸分析儀分析。 MnO_2 試樣的 SSA 和孔分析列於表 1。

孔隙藉由直徑分類成微孔 (<20 埃 (\AA))、中孔 (20 至 500 \AA) 和巨孔 (>500 \AA)。在室溫合成之 MnO_2 相較於在 70°C 合成之 MnO_2 具有較高的 SSA，儘管其總孔體積較低。此意味其具有較小的粒子尺寸，包含微孔，或兼具兩者。示於表 1 的結果可確認在室溫合成之 MnO_2 包含微孔，其於 $259 \text{ m}^2/\text{g}$ SSA 中提供每克約 75 平方公尺 (m^2/g)。這二種材料的中孔尺寸分佈示於圖 3。

表 1. BET 表面積及孔隙分析

MnO_2	SSA (m^2/g)	總孔體積 (cc/g)	微孔體積 (cc/g)	微孔面積 (m^2/g)	中孔尺寸分佈
室溫	259	0.29	0.04	75	峰係於 18 \AA
70°C	190	0.39	0	0	峰係於 20 及 93 \AA

於室溫合成的 MnO_2 顯現出具有孔半徑峰約 17 \AA 之單一孔尺寸分佈。相對地，在 70°C 合成之 MnO_2 顯現出具有孔半徑峰分別在約 20 \AA 和約 93 \AA 之雙峰模式孔尺寸分佈。該 93 \AA 峰遠寬於 20 \AA 峰；其涵蓋約 50 \AA 至約 300 \AA 的孔半徑。在此範圍內之大多數孔隙為在粒子之間形成的粒子間空隙。理論上，微孔和中孔均可使水中之砷物種進入，因為砷離子的半徑，例如 AsO_4^{3-} 具有 $r=0.47 \text{ \AA}$ 及 H_3AsO_3 具有 $r=0.69 \text{ \AA}$ ，遠小於所觀察到之微孔和中孔尺寸。

高解析掃描式電子顯微鏡 (HR-SEM) 影像係使用 JEOL 890 inlens SEM 於 10 千-電子伏特 (KeV) 下得到。 MnO_2 的 HR-SEM 影像示於圖 4。於室溫合成的 MnO_2 顯現

出具有尖刺球之形態學，而在 70°C 合成的 MnO_2 顯現出奈米纖維形態學。基於圖 1，於室溫合成的 MnO_2 顯現仍在成長階段。這與 XRD 結果一致，其中於室溫合成之 MnO_2 具有較短的纖維長度。

亦觀察到於 MnO_2 尖刺球內形成的粒子間空隙在寬度上為約 50 Å 至約 300 Å。這與孔尺寸分佈結果一致。

噴霧乾燥技術被使用於重組 MnO_2 奈米纖維以得到約 250 微米的粒子尺寸。該方法包含下示之步驟：

- (1) 將依此合成之 MnO_2 奈米纖維分散於去離子水中
- (2) 加入約 2 wt% 之 PVA 結合劑
- (3) 噴霧乾燥以形成附聚物
- (4) 後熱處理以移除不要之物種

該噴霧乾燥方法係使用 16 ft. 之工業噴霧乾燥機施行。此設備每小時有能力處理 100 磅之材料。經重組粉末的尺寸、形狀和密度係為淤漿物進料速率、乾燥溫度、粉末出口溫度、及霧化氣體速率的函數。在噴霧乾燥之後，將粉末過篩。

該經重組之 MnO_2 粒子之光學和掃描式電子顯微鏡影像示於圖 5。在圖 5 (a) 中之光學顯微鏡影像顯示經重組 MnO_2 粒子實質為球體並具有大於或等於約 150 微米之直徑。在圖 5 (b) 中經重組奈米纖維 MnO_2 粒子之 SEM 影像顯示每個球體包含數百個具有尺寸範圍為由次微米至數微米之附聚物粒子。經由增倍放大，如示於 5 (c) 之 SEM 影像，其顯示每個附聚物包含複數個 MnO_2 尖刺球，

並有巨孔於束體之間且中孔於尖刺球之間。

實施例 2：MnO₂ 用於水處理的評估

在此實施例中，依據實施例 1 合成的 MnO₂ 奈米纖維與可購得產品相較，評估其等將 As(III) 氧化至 As(V) 的效率。該比較係在各種不同實驗條件下，使用快速小規模管柱測試 (RSSCT) 進行。使用吸附等溫線測試，MnO₂ 奈米纖維亦用以評估由飲用水中移除 As(V) 和 Pb(II) 的效果。

於所有評估實驗中，係使用組成述於表 2 的所謂「測試水」(challenge water)。其係與國立衛生基金會 (National Sanitation Foundation, NSF) 用於評估使用點設備 (point-of-use devices) 移除砷之效果所用國際標準 53 測試水具有相同的陰離子組成。其中之鈣和鎂濃度被降低使該水得到更長期的穩定性，原因在於該 NSF 水只能穩定約 24 至約 48 小時，然而本文之等溫線測試之施行需大於或相等約 48 小時。下列的試藥級鹽類被用於製備測試水：NaNO₃、NaHCO₃、Na₂HPO₄、H₂O、NaF、Na₂SiO₃·9H₂O、MgSO₄·7H₂O 和 CaCl₂·2H₂O。於 As(III) 氧化測試中之干擾性 Fe²⁺ 離子係由硫酸亞鐵銨 (EM Science) 導入。Mn²⁺ 和 S²⁻ 係分別由 MnSO₄·H₂O 和 Na₂S·9H₂O 製備。

表 2. 測試水組成

陽離子	meq/L	mg/L	陰離子	meq/L	mg/L
Na ⁺	3.604	82.9	HCO ₃ ⁻	2.0	122.0
Ca ²⁺	0.36	7.21	SO ₄ ²⁻	1.0	48.0
Mg ²⁺	0.26	3.16	Cl ⁻	0.36	12.8
			NO ₃ ⁻ -N	0.143	2.0
			F ⁻	0.053	1.0
			PO ₄ ³⁻ -P	0.0013	0.04
			酸鹽作為 SiO ₂	0.66	20.0
總量	4.224	93.27		4.224	205.8

藉由蒸發評估總溶解固體 (TDS) = 287 mg/L 。

meq/L = 每升之毫當量數

mg/L = 每升之毫克數

低量和高量的溶解氧 (DO) 均在 As (III) 氧化測試期間的測試水中使用。低-DO，亦即 O₂ 低於約 80 份每十億份 (ppb)，測試水係藉由將 N₂ 注入測試水 1.5 小時製備而得。高-DO 測試水之製備係將空氣注入水 15 分鐘至溶解之氧飽和濃度為約 8.3 mg/L。將 As (III) 摻加至測試水內，然後摻加入新製備之 Fe²⁺、Mn²⁺、或 S²⁻ 溶液。在實驗期間，測試水的 pH 藉由加入稀釋的 HCl 和 NaOH 溶液而調整成約 6.5 至 8.5 的範圍。

對於 As (III) 之氧化測試，RSSCT 被用於評估 MnO₂ 奈米纖維將 As (III) 氧化至 As (V) 的效率。這些測試係在各種不同實驗條件下進行，包括各種 pH、空床接觸時間 (EBCT)、低/高溶解氧 (DO)、和有或無干擾還原劑 (Fe²⁺、Mn²⁺、或 S²⁻) 。

需注意者為 MnO_2 奈米纖維並不直接使用於管柱測試，此係由於彼等之小粒子尺寸（約 $10\mu\text{m}$ ）會致使在已充填床中造成極高的壓力降。為達成合理的 RSSCT 流速， MnO_2 奈米纖維利用於實施例 1 所述之噴霧乾燥技術顆粒化而形成更大、但多孔的粒子。顆粒化、多孔的 MnO_2 粒子（具有約 125 至約 180 微米（ μm ）之直徑）被裝填至具有總體積 1.0mL 之 1.0 公分內部直徑之玻璃管柱。然後將該管柱以去離子水回洗以去除細粒。

As (III) 氧化測試是藉由在控制之流速下，將含有 As (III) 之低-DO 測試水泵經管柱而進行。對於流出液之鑑定，收集得自 RSSCT 的 10-mL 流出液試樣並以 EDTA-HAc 保存。在流出液中的 As (III) 濃度藉由氫化物生成原子吸收光譜儀 (HG-AAS) 分析。

對於 As (V) 和 Pb (II) 之吸附等溫線測試，一種 2 天的濕式淤漿物等溫線步驟被使用在吸附等溫線測試。首先，吸附劑經過一組 200 和 325 網孔篩子篩濾。在這二種篩子之間收集到之粉末，亦即具有約 45 至約 $75\mu\text{m}$ 之間的粒子尺寸，被用於製備具有粉末含量為 1.00 g/L 之懸浮液。劇烈攪拌該懸浮液使粉末維持懸浮。該劇烈攪拌懸浮液之預定等份液被吸取至 150-mL 瓶內製成適當之吸附濃度而用於平衡吸附測試。然後，摻加 As (V) 和 Pb (II) 之合成水 100-mL 等份液被加至每個瓶內。所測試之吸附劑介質劑量為每 100 mL 摻加 As (V) 或 Pb (II) 之合成水中具有 0、0.25、0.5、1、2、和 5 mg MnO_2 。配製劑量之

瓶和空白試驗（不含吸附劑）被置於有蓋之木盒並在周圍溫度（約 23℃）以每分鐘 15 轉（rpm）旋轉 2 天以達到吸附平衡。經由測試，達到平衡的合理要求為 48 小時內。平衡之後，由每個瓶內收集 10-mL 水試樣並經 0.2 μ m 之過濾盤微濾以移除所有的懸浮粒子（吸附劑介質）。該水試樣在分析前以濃 HNO₃ 保存。於水試樣中的酸濃度為約 1%（v/v）。對於 As（V）吸附等溫線測試，測試水被摻加 200 μ g/L 之 As（V）。在經保存水試樣中的砷濃度亦藉由 HGAAS 測量。吸附於介質上之砷質量係由經平衡試樣中之溶解砷濃度與空白試驗（未含吸附劑）的差值測定。對於 Pb（II）吸附等溫線測試，測試水被摻加 500 μ g/L 之 Pb（II），且在經保存水試樣中的 Pb（II）濃度係藉由經感應偶合電漿質譜儀（ICP-MS）測量。吸附於介質上之鉛質量係由經平衡試樣中之溶解鉛濃度與空白試驗（未含吸附劑）的差值測定。

砷分析係使用組合 Perkin-Elmer FIAS-100 單元之 Perkin-Elmer（Zeeman 5000 型）原子吸收光譜儀（AAS）進行，其係由氫化物生成而測定 As（III）和 As（總和）。砷燈係為以外部電源在 8 瓦特（W）操作的無電極放電燈（EDL）。為測定總合砷，水試樣以每升 HCl 溶液 2 莫耳（Molar）之 L-半胱胺酸處理而將 As（V）還原至 As（III）並藉由 HGAAS 測定。對於在存有 As（V）時測定 As（III），則載體 HCl 溶液係以 pH 在約 5.0 之 2 莫耳（M）檸檬酸/檸檬酸鹽緩衝溶液取代。三氫化砷（AsH₃）係

使用在 0.05 wt% NaOH 中之 0.2 wt% 四氫硼酸鈉生成。在這些條件下，As (V) 並未轉換成 AsH₃ 且未在 As (III) 測定時干擾。As (V) 可由 As (總和) 與 As (III) 之間的差值計算而得。偵測底限 (DL) 對 As (總和) 為 0.04 μg/L 且 As (III) 為 0.096 μg/L。

高 -DO 之短期 As (III) 氧化測試之進行係以習知 FILOX-R 之商用 MnO₂ 與奈米孔洞 MnO₂，在三種不同 EBCT (2.0、1.0、和 0.50 分鐘) 及二種 pH (8.3 和 6.5) 下將 As (III) 氧化成 As (V) 以比較這兩種 MnO₂ 之效率。FILOX-R 與奈米纖維 MnO₂ 顆粒均將 As (III) 完全氧化成 As (V)。在這些測試條件下未觀察到顯著的差異表現。

在短期、低 -DO 實驗中，另再降低 EBCT 至約 0.125 分鐘以區別兩種介質的氧化效率。表 3 係為對 pH 8.3 和 7.5 且未存有任何干擾還原劑之低 -DO 測試水在不同 EBCT 時比較 FILOX-R 與顆粒化奈米纖維 MnO₂ 介質之效果。這兩種介質在 EBCT 高達約 0.25 分鐘時並未有顯著不同之氧化表現，但在 EBCT 為 0.125 分鐘時對 As (III) 氧化速率有明顯的差異。顆粒化奈米纖維 MnO₂ 介質在將 As (III) 快速氧化成 As (V) 時比 FILOX-R 更具效率。兩種介質在較高之 pH 均顯示出比較低 pH 更佳之效果；在兩種 pH 下，顆粒化奈米纖維 MnO₂ 介質之氧化效率比 FILOX-R 更佳。

基於在低和高 -DO 之短期實驗，結論為對兩種介質，

在 EBCT 高達 0.5 分鐘時 DO 在氧化效率上並未有顯著效果。

表 3. FILOX-R 與 Inframat 介質在低-DO 時之 As(III)

氧化表現			
測試水 pH	EBCT	As (III) 氧化百分率	
		FILOX-R	MnO ₂ 顆粒
8.3	0.5	100	100
	0.25	98	100
	0.125	79	94
7.5	0.125	71	75

施行使用干擾還原劑之長期實驗。為研究干擾還原劑（除了硫化物外）對氧化表現的影響考慮使用超過 2100 之床體積（BV）之進行長度。在存有硫化物下，會生成砷的硫化物以及許多水溶性硫代亞砷酸鹽物種，且無法準確地區別 As (III) 與 As (V)。該游離 As (III) 之有效性會隨時間而降低。因此在存有硫化物時，僅施行短期實驗以觀察硫化物對顆粒化奈米孔洞材料與 FILOX-R 之氧化效率的效果。

當 2.0 mg/L 之 Fe (II) 作為干擾還原劑存在於進料中時，對奈米纖維 MnO₂ 顆粒會有短暫時間降低 As (III) 之氧化作用，然後效率緩慢地降低至約 1200 BV。在約 1200 BV 之後，氧化能力為實質地一定。對於 FILOX-R，最初高達約 240 BV 時 Fe (II) 對 As (III) 氧化作用並無效果，但在約 240 BV 之後氧化效率逐漸地降低至約 2160

BV。對 pH 約 7.5 且 EBCT 為 0.125 分鐘的結果示於圖 6，其明顯說明在存有 Fe (II) 時奈米纖維 MnO₂ 更勝於 FILOX-R。

在 pH 約 7.5 且 EBCT 為 0.125 分鐘下研究以 2.0 mg/L 之 Mn (II) 作為干擾還原劑對兩種介質之 As (III) 氧化效率上的影響。所得結果示於圖 7。如圖 7 所示，由起始至約 120 BV，奈米纖維 MnO₂ 顆粒與 FILOX-R 的氧化效率稍微增加然後隨著所處理 BV 之增加而稍微地降低。該實驗結果顯示對奈米纖維 MnO₂ 比對 FILOX-R 稍微有利。

當 As (III) 與硫化物同時以無氧性水不可溶性硫化物和可溶性硫化物存在時，可形成複合物。先前已測試，在缺氧條件下存有硫化物時，As (III) 會依據溶液之 pH 和 As (III) 與 S²⁻ 的濃度而形成不可溶性 As₂S₃ 和可溶性硫代亞砷酸鹽物種。因此，在含有硫化物和 As (III) 之水中，預期會有 As (III) 之膠質和陰離子形式，致使無法適用目前之 As (III) / (V) 分析方法。在這些水中，將 As (III) 氧化至 As (V) 並無法使用以未存有硫化物時研究 As (III) 氧化作用的 EDTA-HAc 保存分析方法準確地測得。因此，差示-pH 氫化物生成分析方法被用於克服在存有硫化物時 As (III / V) 保存-分析方法的分析性問題。

於 2.0 mg/L 之硫化物、pH 約 7.5、且 EBCT 為約 0.125 分鐘下，特定時間階段之奈米孔洞性 MnO₂ 和 FILOX-R 的氧化效率經由計算而得並於圖 8 比較。結果顯

示兩者的氧化效率均隨著 BV 增加而降低。結果亦顯示在存有硫化物時，FILOX-R 稍優於奈米纖維 MnO_2 顆粒。

MnO_2 由測試水中吸附 $\text{As}(\text{V})$ 的能力係使用批次等溫線測試評估。奈米孔洞 MnO_2 與以鐵為基礎之商用砷吸附劑，GFH，之 MnO_2 之 $\text{As}(\text{V})$ 吸附等溫線示於圖 9。如同於圖 9 的數據所示，當更高劑量之吸附劑加入，更多的砷被移除，造成更低的殘餘（平衡）砷濃度。吸附能力藉由吸附平衡之前和之後的砷濃度差除以所加入吸附劑計算而得。在製作等溫線之後，數據符合 Freundlich（弗氏）公式（2）：

$$q_e = K C_e^{1/n}, \quad (2)$$

其中

K = 弗氏常數，說明吸附劑之吸附能力（ $\text{L}/\mu\text{g}$ ）；

C_e = 平均濃度（ $\mu\text{g}/\text{L}$ ）；

q_e = 每吸附劑質量所吸附之砷質量（ mg/g ）；且

n = 實驗常數，說明吸附劑之吸附強度。

MnO_2 對 $\text{As}(\text{V})$ 之吸附能力夠可觀，但仍未如 GFH 高。 MnO_2 對由 $\text{As}(\text{III})$ 至 $\text{As}(\text{V})$ 是一種良好的氧化劑但並未被預期具有良好的 $\text{As}(\text{V})$ 吸附能力。於 MnO_2 奈米纖維中所發現之對 $\text{As}(\text{V})$ 異常高之吸附能力感信是與其高表面積有關。

最後，將使用批次等溫線測試評估 MnO_2 由測試水中吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 的能力。對於奈米纖維 MnO_2 之 $\text{Pb}(\text{II})$ 吸附等溫線示於圖 10。該材料對 $\text{Pb}(\text{II})$ 之吸附能力（

在 $50\mu\text{g/L}$ 之 $\text{Pb}(\text{II})$ 為 $90\mu\text{g/g}$) 遠高於 $\text{As}(\text{V})$ (在 50mg/L 之 $\text{As}(\text{V})$ 為 $4.5\mu\text{g/g}$)。事實上由於 MnO_2 之低的零電荷點 (PZC)，以 MnO_2 為基礎之介質被預期吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 更多於 $\text{As}(\text{V})$ 。 MnO_2 的 PZC 接近 pH 3.0。當 MnO_2 浸泡於水性溶液中，其發展成負電荷表面，其有益於吸附在水中之正電荷物種，例如 $\text{Pb}(\text{II})$ 。

由本實施例的實驗，結論為該奈米纖維 MnO_2 不僅在 $\text{As}(\text{III})$ 轉換成 $\text{As}(\text{V})$ 時具有高效率，亦對 $\text{As}(\text{V})$ 和 $\text{Pb}(\text{II})$ 具有相當高的吸附能力。

實施例 3：氧化鐵之合成及鑑定

Fe_2O_3 之合成係藉由將在燒杯中的 100mL 水預熱至約 90°C 。 6M NaOH 溶液與 100mL 之 2M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液共沈澱在仍持續加熱及攪拌之熱水中。沈澱物的 pH 被控制在約 7.5。沈澱物在約 90°C 下持續地迴流 6 小時。然後將沈澱物過濾，以水清洗，而且在約 100°C 的烤箱中乾燥。經乾燥材料被研磨成為粉末以用於進一步測試。

此材料之 SSA 與孔隙分析係使用如實施例 1 中所述的 BET 方法進行。此材料的 SSA 為約 $154\text{m}^2/\text{g}$ ，及總孔體積為約 $0.21\text{cm}^3/\text{g}$ 。XRD 分析顯示此材料具有 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 結構。此材料的 PZC 在 pH 約 8.4。圖 11 為顯示約 100 至約 1000nm 附聚物之 SEM 影像，其包含具有平均尺寸為約 20nm 之 Fe_2O_3 粒子。

實施例 4：經摻雜之氧化鐵和經摻雜之氧化錳的合成及鑑定

經 Mn 摻雜之 Fe_2O_3 係依據實施例 3 的方法製得，除了其中 8.73 g 之 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解於 30 毫升水並在沈澱進行之前與 100 mL 之 2M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合。摻雜顯著地改變該材料之性質。此材料的 SSA 為約 $259 \text{ m}^2/\text{g}$ 且總孔體積為約 $0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。XRD 分析顯示此材料具有鐵水合物的結構。此材料的 PZC 在 pH 約 7.1。圖 12 為顯示更小附聚物之 SEM 影像，其包含具有平均尺寸為約 20 nm 之經 Mn 摻雜之 Fe_2O_3 粒子。該更小之附聚物尺寸與更高之總孔體積一致。

經 La 摻雜之 Fe_2O_3 係依據實施例 3 的方法製得，除了其中 LaCl_3 溶解於水並在沈澱進行之前與 100 mL 之 2M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合。此材料的 SSA 為約 $174 \text{ m}^2/\text{g}$ 且總孔體積為約 $0.41 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。XRD 分析顯示此材料具有赤鐵礦的結構。此材料的 PZC 在 pH 約 8.8。圖 12 為顯示更小附聚物之 SEM 影像，其包含具有平均尺寸為約 20 nm 之 Fe_2O_3 粒子。圖 13 為經 La 摻雜之 Fe_2O_3 的 SEM 影像。相似於經 Mn 摻雜之 Fe_2O_3 試樣，該附聚物顯著地比未經摻雜之 Fe_2O_3 試樣更小。其平均粒子尺寸為約 20 nm。

經摻雜 Fe 之 MnO_2 係依據實施例 1 的方法製得，除了其中使用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 作為前驅物並同時與 MnSO_4 和 KMnO_4 加至含有熱水的燒杯中。此材料的 SSA 為約 $503 \text{ m}^2/\text{g}$ 且總孔體積為約 $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。XRD 分析顯示摻雜降低

了 MnO_2 結構之結晶性。此材料的 PZC 大於 pH 3.0 (此 pH 3.0 係實施例 1 之未經摻雜之 MnO_2 的 PZC)。

實施例 5：以鐵和以錳為基礎之奈米複合材料水處理介質

使用本文中所述之鐵氧化物和錳氧化物 (兩者均未經摻雜和經摻雜) 製備各種不同複合物。一般步驟包含將 1600g 之鐵氧化物組成 (經摻雜或未經摻雜) 分散於 1L 之水中。然後，將約 400g 之奈米纖維錳氧化物組成 (經摻雜或未經摻雜) 加至該鐵氧化物懸浮液並使用高能量機械攪拌機混合。總淤漿物重量約 2wt.% 之結合劑被加入並混合。將淤漿物噴霧乾燥以形成具有至多 $425\mu\text{m}$ 粒子尺寸之奈米複合材料顆粒。大部份粒子之尺寸係於 75 至 $150\mu\text{m}$ 範圍內。表 4 列出奈米複合材料顆粒的物理性質。該奈米複合材料顆粒含有以顆粒總重量計 80 wt.% 之 Fe_2O_3 和 20 wt.% 之 MnO_2 。

表 4. Fe_2O_3 - MnO_2 奈米複合材料顆粒之物理性質

試樣	SSA (m^2/g)	孔隙度 (%)	堆積密度 (g/ml)	零電荷點 (PZC)
Fe_2O_3 - MnO_2 顆粒	242	67	0.51	6.48

由示於表 4 之數據可知， Fe_2O_3 - MnO_2 顆粒具有極高表面積且為高孔隙。這些性質有益於介質之吸附能力和動力學。

對多種不同試樣實行 RSSCT。第一個實驗係使用複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (試樣號 072105-B) 介質在 pH 7.5 時研究 As (III) 之氧化和吸附效率。第二個實驗係使用 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (072105-B) 介質在 pH 6.5、7.5、和 8.5 時測定 As (V) 之貫穿曲線，且其然後與可購得之基準，GFH，之 As (V) 貫穿曲線比較。第三個實驗係使用經摻雜 Mn 之 Fe_2O_3 (072105-A) 介質在 pH 7.5 時測定 As (V) 之貫穿曲線。

爲了這些 RSSCT，使用含有 4 cm^3 介質 (60x40 網孔) 之 1 cm 內部直徑玻璃管柱，該介質係被小心地置於管柱內。亦就 GHF 製備相似的玻璃管柱。使用蠕動馬達將進料溶液以約 8 mL/min (約 0.5 分鐘之 EBCT) 之流動速率通過管柱。對含砷測試水分析在流出液和進料溶液內之總和砷或 As (III)。當鑑定時，所有試樣均以濃 HNO_3 (1 mL/L) 或 EDTA-乙酸 (1.34 mM EDTA 和 87 mM 乙酸) 保存。在不同 pH 下使用 As (V) 和 As (III) 施行 RSSCT。表 5 顯示 RSSCT 之實驗條件。

表 5. 就砷進行 RSSCT 之實驗條件。

實驗號	pH	於進料溶液中之 As	EBCT (min)	介質
1	7.5	As(III)	0.5	Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ (072105-B)
2	6.5	As(V)	0.5	Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ (072105-B)和 GFH
3	7.5	As(V)	0.5	Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ (072105-B)和 GFH
4	8.5	As(V)	0.5	Fe ₂ O ₃ -MnO ₂ (072105-B)和 GFH
5	6.5	As(V)	0.5	GFH
6	7.5	As(V)	0.5	GFH
7	8.5	As(V)	0.5	GFH
8	7.5	As(V)	0.5	Fe ₂ O ₃ (072105-A)

進行 RSSCT 以研究 As (III) 之氧化和砷之吸附，其係使用複合材料 Fe₂O₃-MnO₂ (072105-B) 介質在 pH 約 7.5 及 EBCT 約 0.5 分鐘。砷之 RSSCT 貫穿曲線示於圖 15，其說明在 pH 7.5 時複合材料顯著地氧化 As (III)。流出液中之 As (III) 濃度在經 EDTA-HA 保存之後接著以差示 pH HG-AAS 測量。在約 25,000 BV 時在流出液中之 As (V) 濃度為約 5 μg/L。在流出液中之 As (總和) 與 As (III) 之間的差值亦被測得。As (總和) 與 As (V) 貫穿曲線在 10 μg/L 時，在使用複合材料 Fe₂O₃-MnO₂ 介質且於 pH 約 7.5 時分別具有約 14500 和約 15300 BV。由此研究所得之結論為該複合材料 Fe₂O₃-MnO₂ 介質對 As (III) 氧化和 As (V) 吸附非常有效率。於實施例 2 中顯示 MnO₂ 介質可效率地氧化 As (III)。此種含有實施例 2 之 MnO₂ 的複合材料則可有效地氧化 As (III) 及 Fe₂O₃ 且可有效地吸附 As (V)。

接著，使用複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (072105-B) 介質和 GFH 在三種不同 pH 且 EBCT 為 0.5 分鐘時進行 RSSCT (於表 4 中之實驗 2-7)。每十億 50 份 ($\mu\text{g/L}$) 之 As(V) 被用於所有實驗以評估複合材料介質與 GFH 之有效性。對於複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (072105-B) 介質在 pH 約 6.5、約 7.5、和約 8.5 時之 As(V) 吸附等溫線示於圖 14。該管柱之砷貫穿曲線示於圖 16、17、和 18，其分別為 pH 約 6.5、約 7.5、和約 8.5。這些數據顯示砷貫穿曲線係與 pH 相關，且在所有之三種 pH 中，複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 在 $10\mu\text{g/L}$ 之 As(V) 貫穿曲線顯著地優於 GFH。在 pH 約 6.5 時，兩種介質的表現比更高之 pH 更好。對於複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 在 pH 約 6.5、約 7.5、和約 8.5 時之 As(V) 貫穿曲線分別為約 25300、約 16200、和約 9900 BV。相對地，就 GFH 而言，在 $10\mu\text{g/L}$ 之 As(V) 貫穿值分別為約 15800、約 10800、和約 6400 BV。由此數據可結論出複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (072105-B) 介質顯著地優於可購得之 GFH 介質。

已有文件證明 As(V) 比 As(III) 可更有效地移除。因此，重要的是比較複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ (072105-B) 介質對於純 As(V) 進料相較於對純 As(III) 進料之砷移除效率。圖 19 說明在 pH 約 7.5 與 EBCT 約 0.5 分鐘時對 As(III) 和 As(V) 兩者之貫穿曲線。圖 19 指出該複合材料在移除 As(III) 和 As(V) 的效率幾乎相同。這意為當純 As(III) 給料至管柱時，複合材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}$

MnO₂ 介質在吸附 As (V) 之前極佳地完成將 As (III) 氧化至 As (V) 的工作。該複合材料的一項有利特徵為當砷是以 As (III) 存在於水中時並不需要氧化前處理步驟。有利者為，這將使預處理步驟期間所生成副產物的量減少。

於實施例 3 和 4 所製得之以 Fe 為基礎的介質亦被使用於研究砷的移除效率。使用以 Fe 為基礎的介質 (072105-A) 在 pH 約 7.5 且 EBCT 約 0.5 分鐘時進行 RSSCT，並與複合材料 Fe₂O₃-MnO₂ 介質 (070521-B) 和 GFH 比較。結果示於圖 20，其指出只有以 Fe 為基礎的介質 (072105-A) 之表現顯著地優於 GFH。此外，只有以 Fe 為基礎的介質相較於 Fe₂O₃-MnO₂ 介質 (070521-B) 亦有相似的表現。

最後，對複合材料 Fe₂O₃-MnO₂ 介質取得 Pb (II) 吸附等溫線和貫穿曲線，其中係使用摻加 500 μg/L Pb²⁺ 之 NSF 53 測試水。在 pH 約 6.5、約 7.5、和約 8.5 時之二天吸附等溫線示於圖 21。該數據指出介質具有高 Pb (II) 吸附能力。最大的吸附能力是在 pH 約 8.5 時得到，且最小者在 pH 約 6.5。所預期者為 Pb (II) 吸附與 pH 相關，因為 Pb (II) 在水中為陽離子物種且其可在介質表面上交換質子。使用複合材料 Fe₂O₃-MnO₂ (072105-B) 介質在 pH 約 7.5 的 Pb (II) 貫穿係使用摻加 200 ppb Pb (II) 之 NSF 53 測試水進行。結果示於圖 22。其顯示即使在約 60,000 BV 之測試長度之後未有貫穿的跡象，表示該介

質將 Pb (II) 由水中移除為高度地有效。

實施例 6：碳塊過濾筒的製造

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 複合材料顆粒使用壓縮模製方法被再加工成爲用於過濾水之碳塊過濾筒。每個碳塊介質包含以筒總重量計算之 65 wt.% 活性碳、15 wt.% 複合材料顆粒、和 20 wt.% 結合劑。細微粉末化之活性碳粉和複合材料顆粒被結合在一起而形成完全均勻、固體形狀以確保具多重吸附功能和動力效率。該筒被設計成徑向由外向內之方向流動，造成低壓力降、高流速和提高的雜質留存能力。

實施例 7：氫氧化鋯和氫氧化鈦之合成及鑑定

氫氧化鋯、氫氧化鈦、及彼等經摻雜之形式之合成係藉由如上文實施例 1、3、及 4 中所述之適當鹽之前驅物與苛性鹼溶液共沈澱作用。使用於合成氫氧化鋯和氫氧化鈦的鹽類分別爲 ZrOCl_2 和 TiOSO_4 。摻雜劑係由與 ZrOCl_2 或 TiOSO_4 溶液均質性混合之相對應鹽類前驅物導入。爲達到穩定和可控制的反應條件，前驅物被同時地加至劇烈攪拌之水中。兩種溶液的流速經由調整使所生成氫氧化物淤漿物的 pH 在自始至終的反應中維持在目標值。然後氫氧化物被過濾且以去離子水完全清洗以移除不必要的副產物，及最後在 120°C 的烤箱中乾燥隔夜。

氫氧化鋯、氫氧化鈦、及彼等經摻雜之形式之 SSA 和總孔體積數據列於表 6。經摻雜的氫氧化物相較於其未經

摻雜之對應物具有顯著更高的表面積。以鈦為基礎的介質比以鋯為基礎的介質顯現出顯著高之 SSA。以鈦為基礎的材料之總孔體積亦高於以鋯為基礎的材料，此表示以鈦為基礎的介質比以鋯為基礎的介質更具多孔性。

表 6. BET、SSA、和孔隙分析結果

試樣ID	物質敘述	SSA (m ² /g)	孔體積 (cm ³ /g)	微孔體積 (cm ³ /g)	得自微孔之表面積(cm ² /g)
I-1052-050304	氫氧化鋯	71	0.06	0.02	47
I-1052-92804	經摻雜Mn之氫氧化鋯	197	0.20	0.06	92
120904	經摻雜Fe之氫氧化鋯	197	0.16	0.06	130
I-1052-80504	氫氧化鈦	306	0.19	0.12	238
I-1052-092404A	經摻雜Mn之氫氧化鈦	447	0.47	0.1	178
120204A	經摻雜Fe之氫氧化鈦	370	0.36	0.04	76

數據顯示未經摻雜之 Ti(OH)₄ 具有相當量之微孔（大於約 60%），其賦予約 78% 的總表面積。摻雜錳顯著地增加 Ti(OH)₄ 的總孔體積，然而微孔體積由約 0.12 cm³/g 稍微降低至約 0.10 cm³/g。此結果表示摻雜會產生顯著量的中孔，造成更高的 SSA。相較於 Ti(OH)₄，Zr(OH)₄ 為較少孔隙性；但如同 Ti(OH)₄，孔隙度在經摻雜時會顯著地增加。簡而言之，顯現出摻雜對這些材料能有效地增加孔體積。

經發現，氫氧化鋯和氫氧化鈦粉末之 PZC 分別在 pH 約 8.08 和約 8.15。這些材料以 Mn 摻雜可分別使 PZC 稍微增加至 pH 約 8.50 和約 8.24。當這些材料與 pH 值低於彼等 PZC 的水溶液接觸時，這些材料的表面發展成正電荷

並促使吸附在水中之負電荷物種，例如 H_2AsO_4^- 、 HAsO_4^{2-} 、和 AsO_4^{3-} 。飲用水的 pH 為 7.5 左右。因此，這兩種材料被預期能由飲用水中迅速地吸附 H_2AsO_4^- 、和 HAsO_4^{2-} 。

由這些試樣之 XRD 分析顯示，依此合成之氫氧化鈦為非晶形，但在 600°C 熱處理約 2 小時後轉型成 TiO_2 的銳鈦礦結構類型。粉末 XRD 圖案示於圖 23。同樣地，如於圖 24 之 XRD 圖案所示，依此合成之氫氧化鋇為非晶形。

未經摻雜之氫氧化鋇、經摻雜 Mn 之氫氧化鋇、和經摻雜 Mn 之氫氧化鈦之 SEM 影像分別示於圖 25、26、和 27。為了易於比較，這些影像以相同之放大倍率顯示。圖 25 指出氫氧化鋇粒子具有約 20 nm 的平均尺寸，其會附聚而形成粒子之間的中孔和巨孔。經摻雜 Mn 之氫氧化鋇的附聚作用示於圖 26，其相較於未經摻雜之試樣顯現出較低程度，因此造成較高的總孔體積。對此試樣觀察到粒子尺寸並未改變。最後，經摻雜 Mn 之氫氧化鈦具有約 10 nm 之平均粒子尺寸。如於圖 27 所示之附聚物並未如孔分析結果所示地多孔隙。這是由於該材料具有大量小於約 2 nm 之微孔，其並無法在 SEM 影像中看見。

實施例 8：以鈦-和以鋇-為基礎組份的評估

在此實施例中，吸附等溫線測試用作篩選測試，以找出各組中具有最高 As(V) 吸附能力之以鈦為基礎和以鋇為基礎的介質。所選用之介質進一步評估在各種不同 pH

和競爭離子影響下對 $As(V)$ 吸附之表現。最後，進行快速小規模管柱測試以比較所選用介質以及可購得基準，GFO，之 $As(V)$ 貫穿。

依此合成粉末之粒子尺寸為約 10 微米直徑，其無法直接應用於管柱測試。這些奈米規格之粉末經重組成爲多孔性球形粒子，其具有平均粒子尺寸為約 200 微米直徑。

包括奈米孔洞 $Zr(OH)_4$ 和 $Ti(OH)_4$ 及彼等經摻雜形式的六種不同材料，使用如上文實施例 2 和 5 中所述之 2 天等溫線測試在 pH 7.5，於摻加 200 $\mu g/L$ $As(V)$ 的 NSF 測試水中進行檢測。鋯試樣和鈦試樣在 2 天等溫線測試中的材料劑量和結果分別列於表 7 和 8。

表 7. 在 2 天等溫線測試中以 Zr 爲基礎之材料的劑量和結果

劑量 (mg/L)	試樣 ID	Ce	qe	試樣 ID	Ce	qe	試樣 ID	Ce	qe
0	Z-A-0	189.58	0.00	Z-B-0	192.04	0.00	Z-C-0	200.47	0.00
10	Z-A-1	143.10	4.65	Z-B-1	183.94	0.81	Z-C-1	179.33	2.11
20	Z-A-2	83.24	5.32	Z-B-2	170.92	1.06	Z-C-2	153.89	2.33
40	Z-A-4	48.13	3.54	Z-B-4	138.79	1.33	Z-C-4	110.61	2.25
80	Z-A-8	9.40	2.25	Z-B-8	110.29	1.02	Z-C-8	51.51	1.86
100	Z-A-10	6.76	1.83	Z-B-10	88.24	1.04	Z-C-10	36.05	1.64

試樣 ID：Z=鋯化合物；A=經摻雜 Mn，B=未經摻雜，及 C=經摻雜 Fe；且數字表示劑量。

表 8. 在 2 天等溫線測試中以 Ti 為基礎之材料的劑量
和結果

劑量 (mg/L)	試樣 ID	Ce	qe	試樣 ID	Ce	qe	試樣 ID	Ce	qe
0	T-A-0	194.94	0	T-B-0	196.55	0.00	T-C-0	200.58	0.00
10	T-A-1	180.88	1.40	T-B-1	190.12	0.64	T-C-1	191.93	0.86
20	T-A-2	163.21	1.59	T-B-2	179.28	0.86	T-C-2	175.35	1.26
40	T-A-4	112.13	2.07	T-B-4	143.53	1.33	T-C-4	145.80	1.37
80	T-A-8	60.66	1.68	T-B-8	113.48	1.04	T-C-8	93.98	1.33
100	T-A-10	40.44	1.54	T-B-10	87.98	1.09	T-C-10	83.71	1.17

試樣 ID：T=鈦化合物；A=經摻雜 Mn，B=未經摻雜，及
C=經摻雜 Fe；且數字表示劑量。

由以鈦為基礎之介質的 As(V) 吸附等溫線，可清楚得知經摻雜 Mn 之鈦試樣具有最高的吸附能力，接著為經摻雜 Fe 之介質。未經摻雜之介質具有最低的吸附能力。經摻雜 Mn 之以鈦為基礎之介質如同它們的鈦對應物，係優於經摻雜 Fe 和未經摻雜之以鈦為基礎之介質。因此，選用經摻雜 Mn 之以 Zr 為基礎和經摻雜 Mn 之以 Ti 為基礎的介質，在各種不同 pH 和於競爭離子影響下進一步評估。

這些介質由測試水吸附砷(V)的能力是使用批次等溫線測試評估。在發展出該等溫線之後，數據符合於上文所示之弗氏公式(2)。該 As(V) 吸附等溫線實驗係使用一般背景離子在三種不同 pH 之溶液中進行。

圖 28 係為以 Zr 為基礎之材料的 2 天 As(V) 吸附等溫線。圖 29 顯示以 Ti 為基礎的材料在 pH 約 6.5、約 7.5

和約 8.5 時之 As (V) 吸附能力。用於比較之用，GFO 在此三種不同 pH 之 2 天 As (V) 吸附等溫線示於圖 30。由數據指出，這三種材料的 As (V) 吸附能力在 pH 約 6.5 最高，在 pH 約 7.5 和約 8.5 時砷吸附性逐漸減少。若不管 pH，GFO 在所有吸附劑中顯示出最高的 As (V) 吸附能力。以 Zr 為基礎的材料在所有 pH 中比以 Ti 為基礎的材料顯示出較高能力。

使用 NSF 測試水的批次等溫線測試的進行係在不同的 pH，於經摻雜 Mn 的以 Zr-和以 Ti-為基礎的介質使用各種不同濃度之競爭離子，包括矽酸根 (5 和 20 mg/L) 和磷酸根 (0 和 40 μ g/L) 。

首先，二天吸附等溫線使用含有 40 μ g/L 磷酸根 (P) 的測試水表現。這些結果與未含有磷酸根 (P=0 μ g/L) 的測試水比較。對於 GFO，磷酸根對於 GFO 之 As (V) 吸附能力並未顯著影響。雖然在未含有磷酸根時得到稍微佳的吸附能力，但是仍無法明確說明在測試濃度下，當存有矽酸根和其他背景離子時磷酸根離子與 As (V) 競爭吸附部位。經摻雜 Mn 的以 Zr-和以 Ti-為基礎的介質依循相似的形態。亦即，在含有矽酸根和其他背景離子的測試水中，存有與未存有磷酸根離子之間並無顯著吸收上的差異。實驗結果的概要示於表 8，由之可總結存有磷酸根並未降低吸附劑的吸附能力。

表 8. 介質在 $C_e=50\mu\text{g/L}$ 時之 As(V) 移除能力比較

介質	pH=6.5		pH=7.5		pH=8.5	
	P=0 $\mu\text{g/L}$	P=40 $\mu\text{g/L}$	P=0 $\mu\text{g/L}$	P=40 $\mu\text{g/L}$	P=0 $\mu\text{g/L}$	P=40 $\mu\text{g/L}$
GFO	9.32	8.35	8.7	7.22	6.35	5.59
以Zr為基礎	6.86	7.1	3.95	4.12	3.08	2.3
以Ti為基礎	2.37	2.19	1.9	1.67	1.61	1.43

然後，實驗之施行係使用具有標準矽酸根濃度（約 20.0mg/L ）和低矽酸根濃度（約 5.0mg/L ）的測試水，研究 pH 約 6.5 至約 8.5 時矽酸根對 GFO、以 Zr 為基礎和以 Ti 為基礎之介質之吸附能力的影響。數據簡述於表 9。每種材料在較低之矽酸根濃度時表現更佳（亦即吸附更多 As(V) ）。在較高之矽酸根濃度時，矽酸根與 As(V) 離子對吸附劑的部位產生競爭。在 pH 約 6.5 且矽酸根濃度約 5.0mg/L 時，以 Zr 為基礎的介質顯現出比 GFO 稍微高的 As(V) 吸附能力。矽酸根之存在使以 Zr 為基礎之材料的吸附能力大幅降低。在所有的其他條件下，以 Zr 為基礎之介質的 As(V) 吸附能力遠高於以 Ti 為基礎之介質。

表 9. 在 $C_e=50\mu\text{g/L}$ 並具有矽酸根 5 和 20mg/L 時 As (V) 移除能力 (以 $\mu\text{g As (V) / mg}$ 表示) 的比較

介質	pH=6.5		pH=7.5		pH=8.5	
	Si=5.0 mg/L	Si=20.0 mg/L	Si=5.0 mg/L	Si=20.0 mg/L	Si=5.0 mg/L	Si=20.0 mg/L
GFO	9.79	8.35	8.1	7.22	7.2	5.59
以Zr為基礎	10.1	7.1	7.09	4.12	5.2	2.3
以Ti為基礎	3.46	2.19	2.57	1.67	2.29	1.43

進行 RSSCT 以測定在 pH 約 7.5 時 As (V) 對以 Zr 為基礎的介質和基準介質，GFO，之相對貫穿曲線。該 RSSCT 係依上文實施例 2 和 5 中所述者進行。GFO 和以 Zr 為基礎的介質之 As (V) 貫穿曲線示於圖 31。以 Zr 為基礎的介質在約 6,000 BV 達到約 10mg/l 之 MCL 貫穿曲線，然而 GFO 在約 16,000 BV 後僅達到約 40% 之 MCL。

如於本文中所使用者，「一」並未表示數量的限制，而是表示存有所提及項目之至少其一。而且，所有範圍的端點表示相同組份或性質係包含該端點並可獨立地組合（例如，「至高約 25 wt.%，或更尤其為約 5 wt.% 至約 20 wt.%」係包括諸端點以及「約 5 wt.% 至約 25 wt.%」範圍的所有中間值等等）。本說明書內之「一個具體實例」、「另一個具體實例」、「又一個具體實例」等意指與該具體實例有關而述及的特定元素（例如特徵、結構、及/或性質）係包括於在本文中述及之至少一個具體實例中，並存在或未存在於其他具體實例中。除此之外，可理解者為所述之元素可用任何的適當方式組合至各種不同具體實例

中。除非另外定義，於本文中所使用的技術和科學名詞係與熟悉本發明所屬技藝者所習知之意義相同。

在本發明揭示已參考例舉實施例完成敘述之餘，熟於此藝者應理解者為可做的各種不同改變且可用彼等元素替換之等同物均未偏離本發明揭示之範圍。除此之外，為適合本發明所揭示技術之特定情況或材料，所做的許多修飾並未偏離其基本範圍。因此意圖將本發明揭示不限制在作為教示執行本發明揭示之最佳模式的特定具體實例，而是本發明揭示係包括符合隨附申請專利範圍的所有具體實例。

【圖式簡單說明】

現在參照用以示範具體實施之圖示，其中同類元素以相似之數目標示：

圖 1 係以示意圖說明 MnO_2 奈米粒子附聚物轉型成大量相互連接的奈米纖維，其係由 (a) 奈米粒子開始，然後 (b) 晶胚奈米纖維之成核作用，接著 (c) 經轉型之長纖維，(d) 纖維束，及最後 (e) 完全發展之鳥巢式超構造，其亦以掃描式電子顯微鏡 (SEM) 影像示於 (f)；

圖 2 係說明二種不同 MnO_2 試樣之 X 射線粉末繞射圖案；

圖 3 係作圖說明合成之溫度對 MnO_2 中孔尺寸分佈的效果，

圖 4 係說明 MnO_2 在 (a) 室溫和 (b) 70°C 合成之高

解析掃描式電子顯微鏡 (HR-SEM) 影像；

圖 5 係說明 (a) 具有粒子尺寸大於 150 微米之重組 MnO_2 粒子的光學顯微鏡影像，及 (b) 和 (c) 重組奈米纖維狀 MnO_2 粒子的 SEM 影像；

圖 6 係作圖說明在 pH 約 7.5 以 $\text{Fe}(\text{II})$ 作為干擾還原劑時於低溶解氧測試水中的 $\text{As}(\text{III})$ 氧化作用；

圖 7 係作圖說明在 pH 約 7.5 以 $\text{Mn}(\text{II})$ 作為干擾還原劑時於低溶解氧測試水中的 $\text{As}(\text{III})$ 氧化作用；

圖 8 係作圖說明在 pH 約 7.5 以硫化物作為干擾還原劑時於低溶解氧測試水中的 $\text{As}(\text{III})$ 氧化作用；

圖 9 係作圖說明 MnO_2 對 $\text{As}(\text{V})$ 亦具有顯著之吸附能力；

圖 10 係作圖說明 $\text{Pb}(\text{II})$ 在 MnO_2 上之吸附等溫線

；

圖 11 係奈米結構化 Fe_2O_3 試樣的 SEM 影像；

圖 12 係奈米結構化經 Mn 摻雜之 Fe_2O_3 試樣的 SEM 影像；

圖 13 係奈米結構化經 La 摻雜之 Fe_2O_3 試樣的 SEM 影像；

圖 14 係作圖說明在各種不同 pH 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質之 $\text{As}(\text{V})$ 吸附等溫線；

圖 15 係作圖說明使用 pH 約 7.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質時總和砷、 $\text{As}(\text{III})$ 、及 $\text{As}(\text{V})$ 的貫穿曲線

；

圖 16 係作圖說明對於 pH 約 6.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質及 GFH 之 As (V) 貫穿曲線 ;

圖 17 係作圖說明對於 pH 約 7.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質及 GFH 之 As (V) 貫穿曲線 ;

圖 18 係作圖說明對於 pH 約 8.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質及 GFH 之 As (V) 貫穿曲線 ;

圖 19 係作圖說明對於 pH 約 7.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質之 As (III) 與 As (V) 貫穿曲線 ;

圖 20 係作圖說明對於 pH 約 7.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質、 Fe_2O_3 、及 GFH 之 As (III) 與 As (V) 貫穿曲線 ;

圖 21 係作圖說明在各種不同 pH 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質時 Pb (II) 之吸附等溫線 ;

圖 22 係作圖說明對於 pH 約 7.5 之複合材料 Fe_2O_3 - MnO_2 介質之 Pb (II) 貫穿曲線 ;

圖 23 係說明經合成 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 試樣和經熱處理 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 試樣之 X 射線粉末繞射圖案 ;

圖 24 係說明經合成 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 試樣之 X 射線粉末繞射圖案 ;

圖 25 係奈米結構化 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 試樣的 SEM 影像 ;

圖 26 係奈米結構化經摻雜 Mn 之 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 試樣的 SEM 影像 ;

圖 27 係奈米結構化經摻雜 Mn 之 $\text{Ti}(\text{OH})_4$ 試樣的 SEM 影像 ;

圖 28 係作圖說明在各種不同 pH 值之經摻雜 Mn 以 Zr 為基礎吸附劑之 As (V) 吸附等溫線；

圖 29 係作圖說明在各種不同 pH 值之經摻雜 Mn 以 Ti 為基礎吸附劑之 As (V) 吸附等溫線；

圖 30 係作圖說明在各種不同 pH 值之商用吸附劑、顆粒氧化鐵 (GFO) 之 As (V) 吸附等溫線；且

圖 31 係作圖說明對於 pH 約 7.5 之經摻雜 Mn 以 Ti 為基礎吸附劑及 GFO 之 As (V) 貫穿曲線。

五、中文發明摘要

發明之名稱：水處理組成物的製造方法

本發明提供一種獨特水處理組成物之製造方法。在一個具體實例中，一種用於水處理之經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物的製造方法包含：將金屬前驅物溶液和摻雜劑前驅物溶液置於含有水之反應容器中以形成淤漿物；及由該淤漿物沈澱出經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

METHODS OF MAKING WATER TREATMENT COMPOSITIONS

Methods of making unique water treatment compositions are provided. In one embodiment, a method of making a doped metal oxide or hydroxide for treating water comprises: disposing a metal precursor solution and a dopant precursor solution in a reaction vessel comprising water to form a slurry; and precipitating the doped metal oxide or hydroxide from the slurry.

圖 1

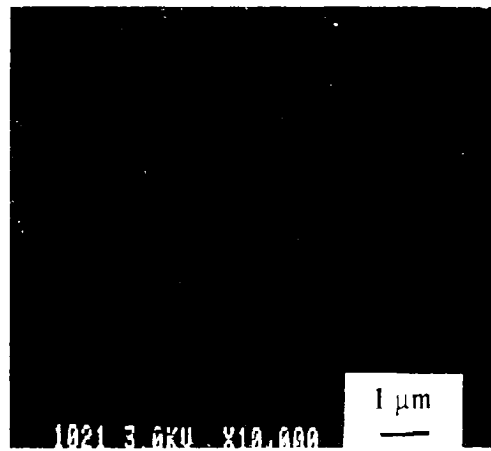
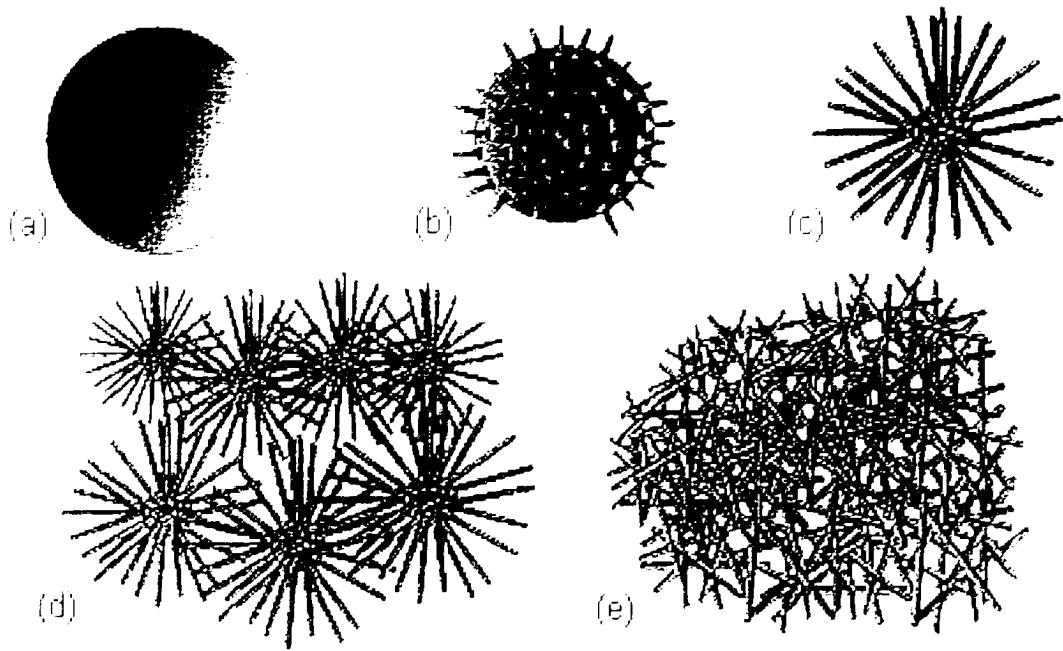


圖 2

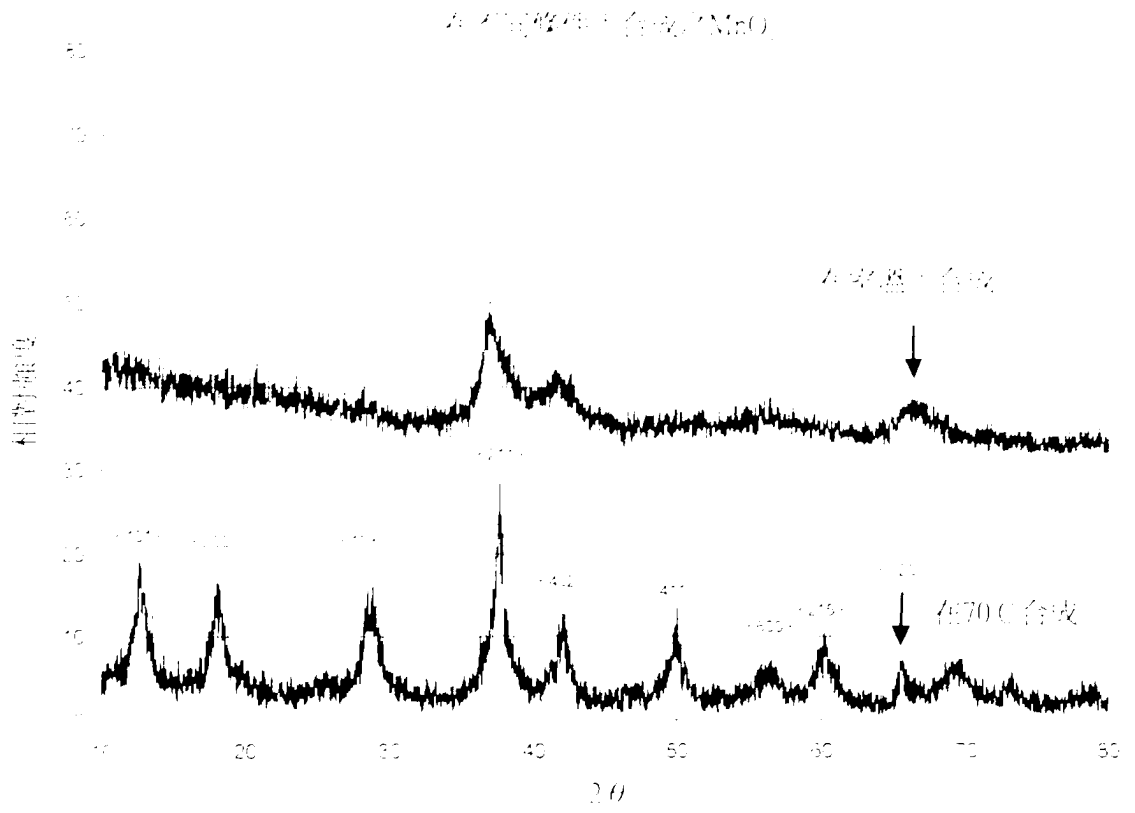


圖 3

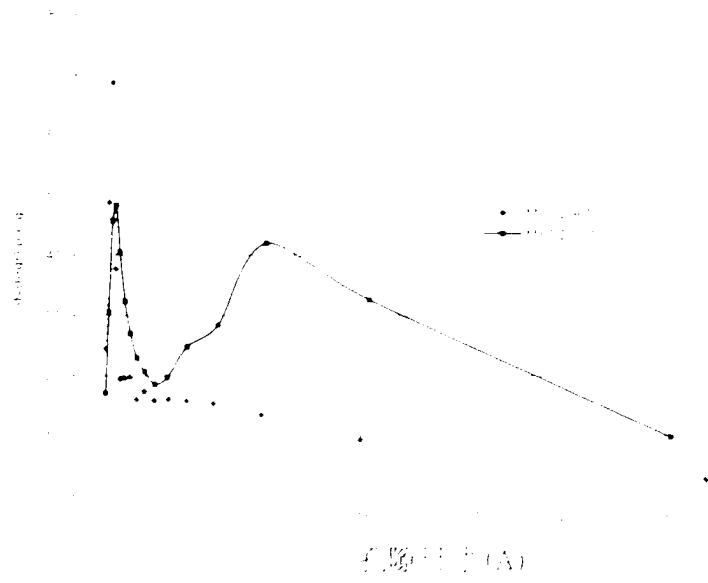
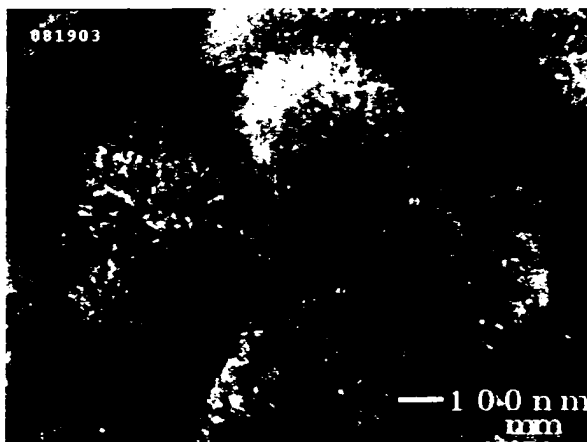
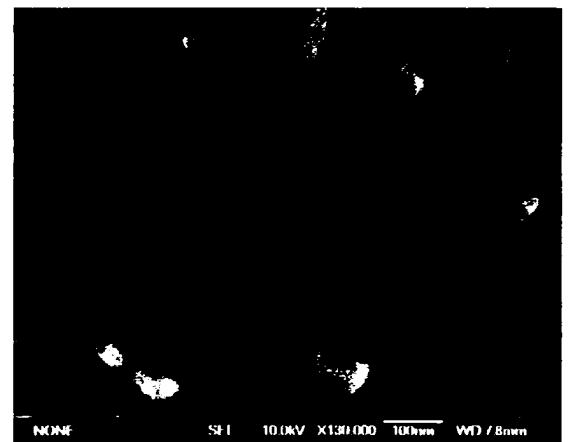


圖 4



(a)



(b)

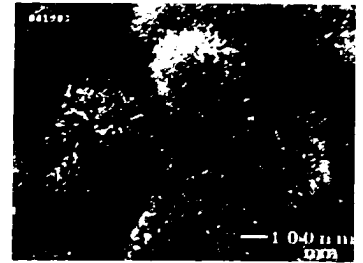
圖5



(a)



(b)



(c)

圖6

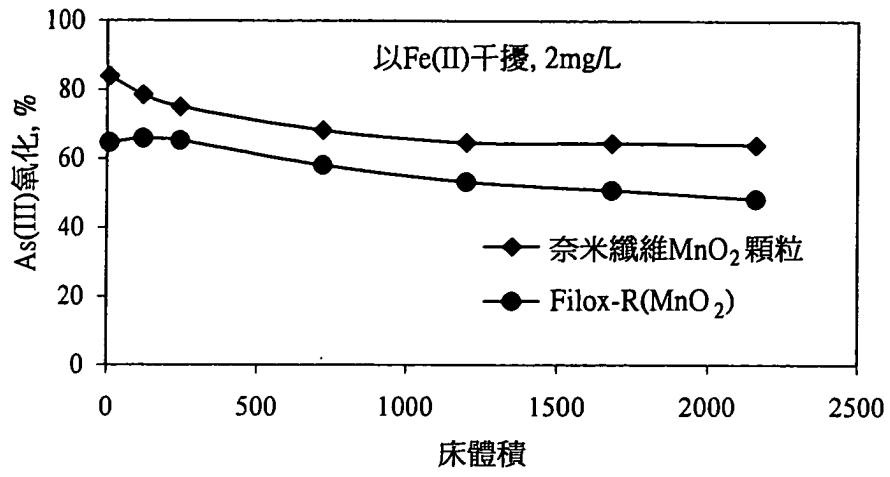


圖7

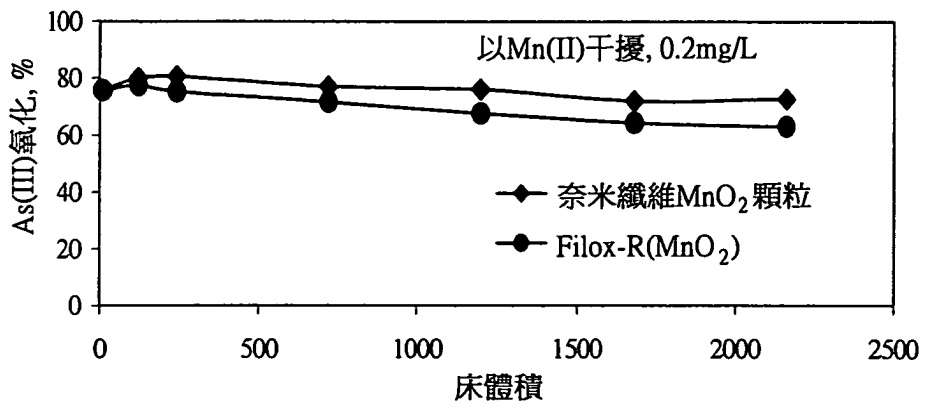


圖 8

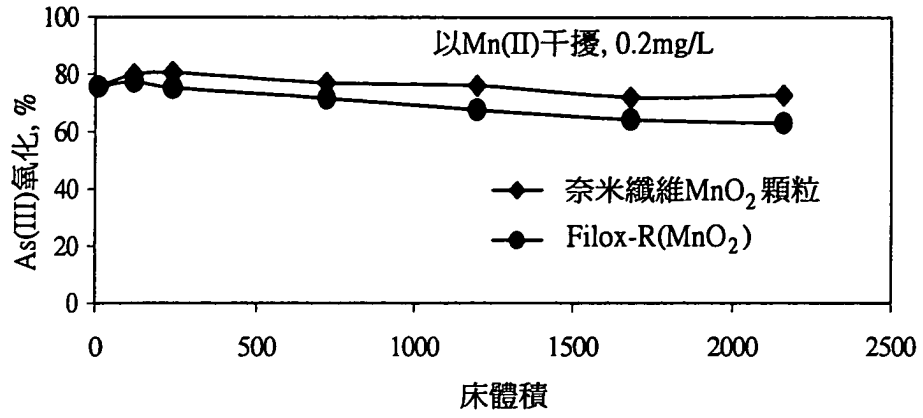


圖 9

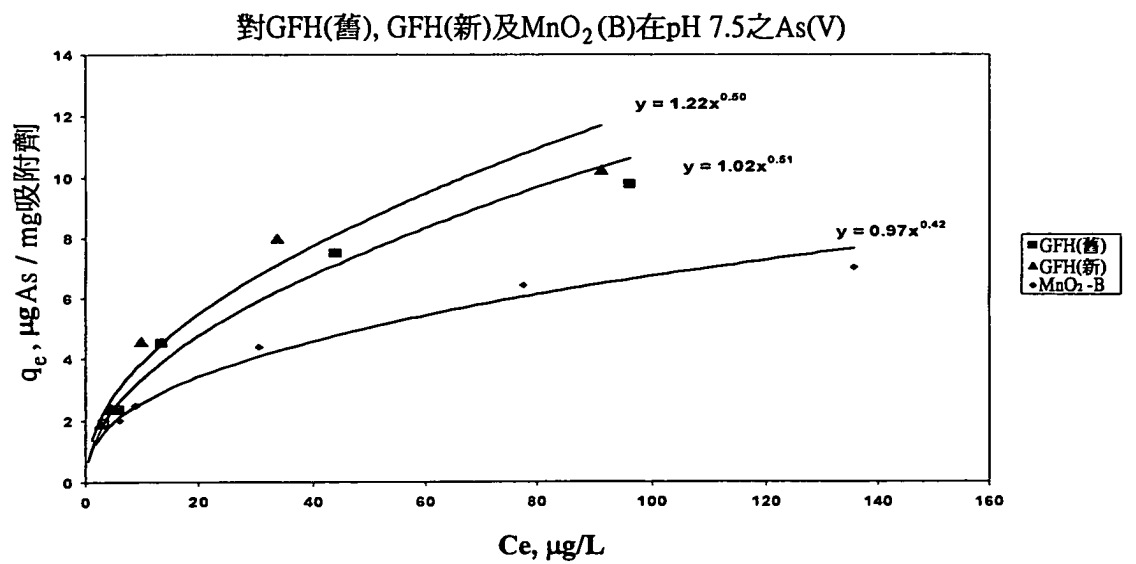


圖 10

Pb(II)在Fe-MnO₂上之吸收等溫線

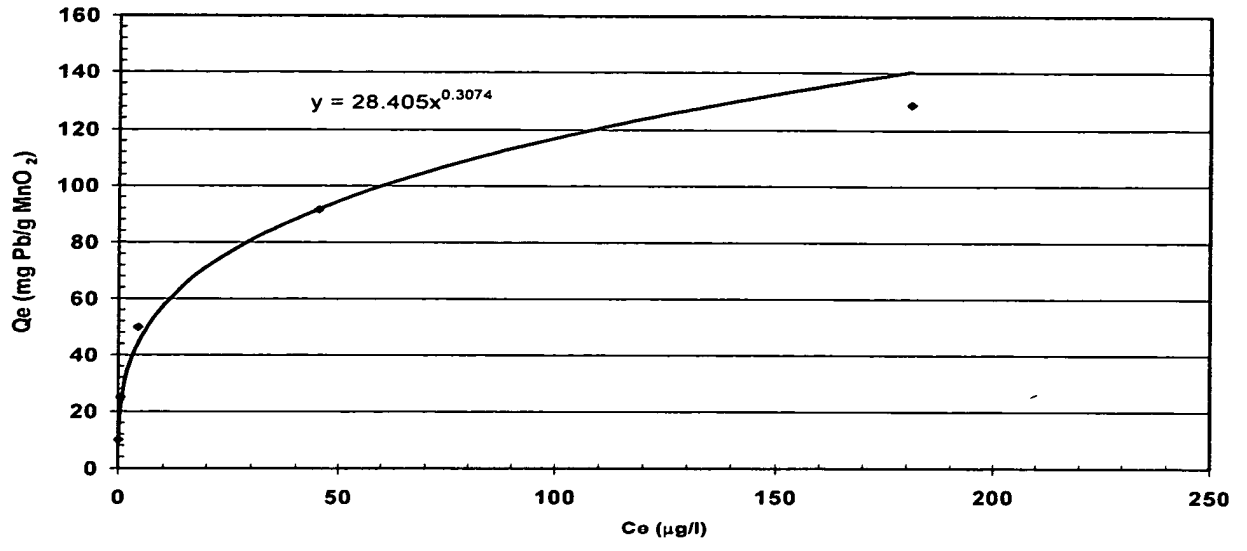


圖 11

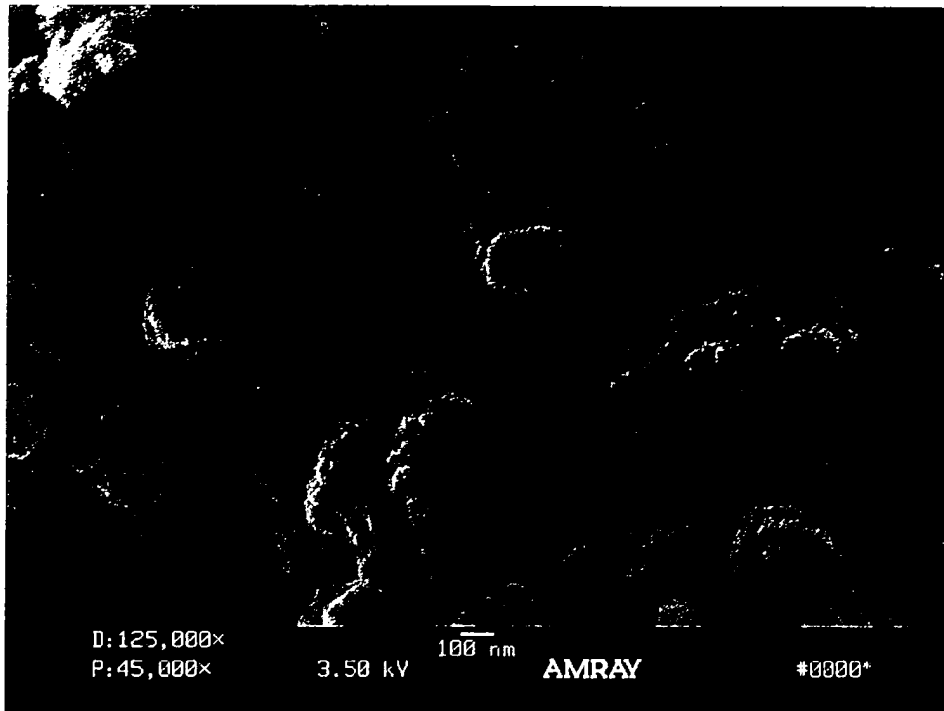


圖 12

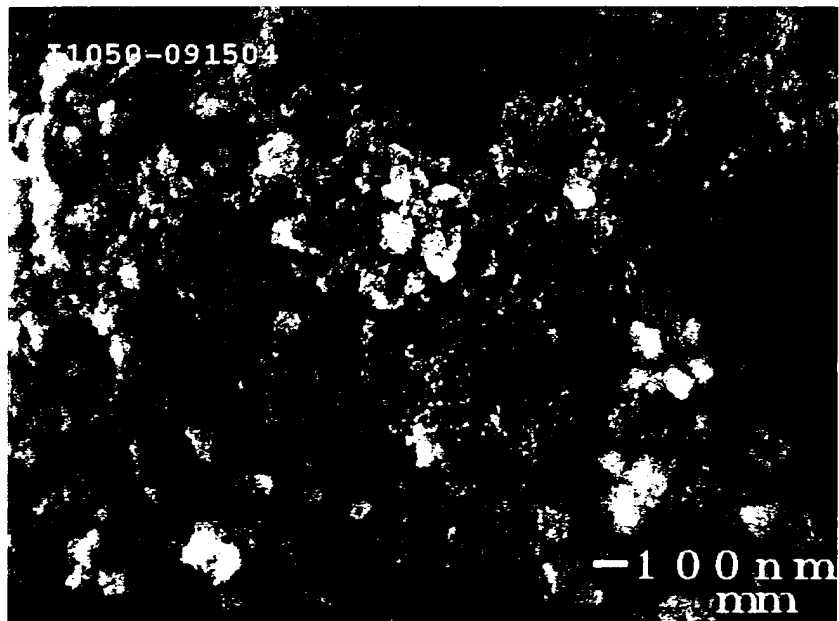


圖 13

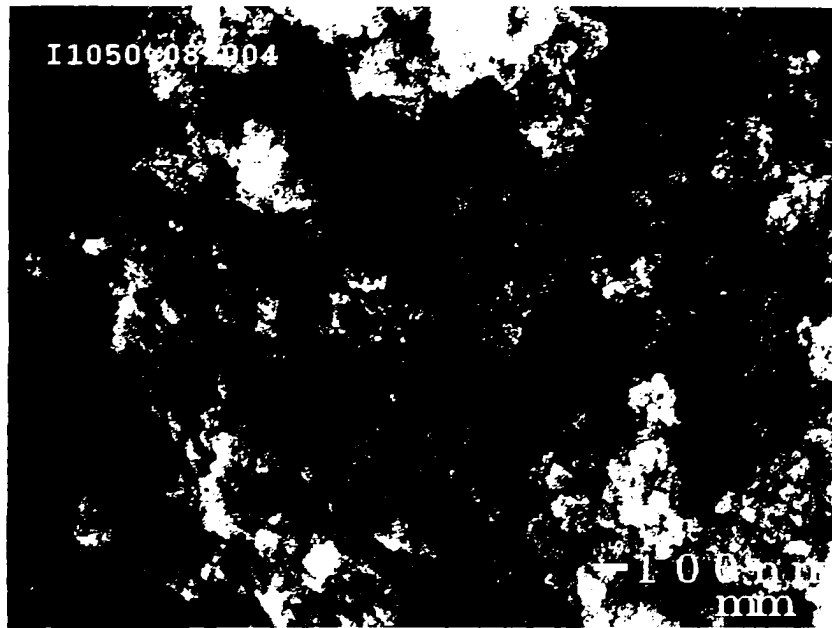


圖 14

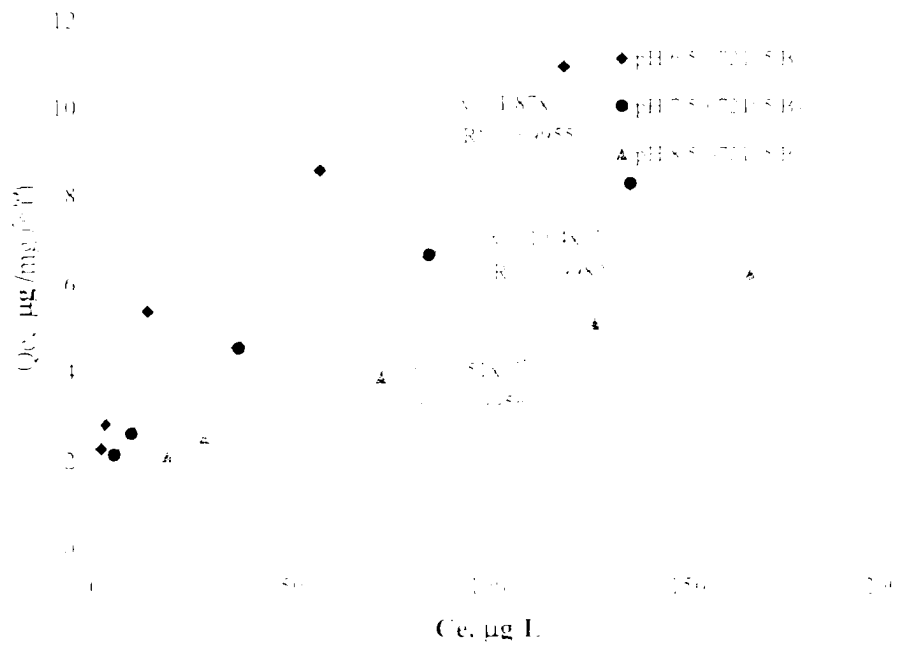


圖 15

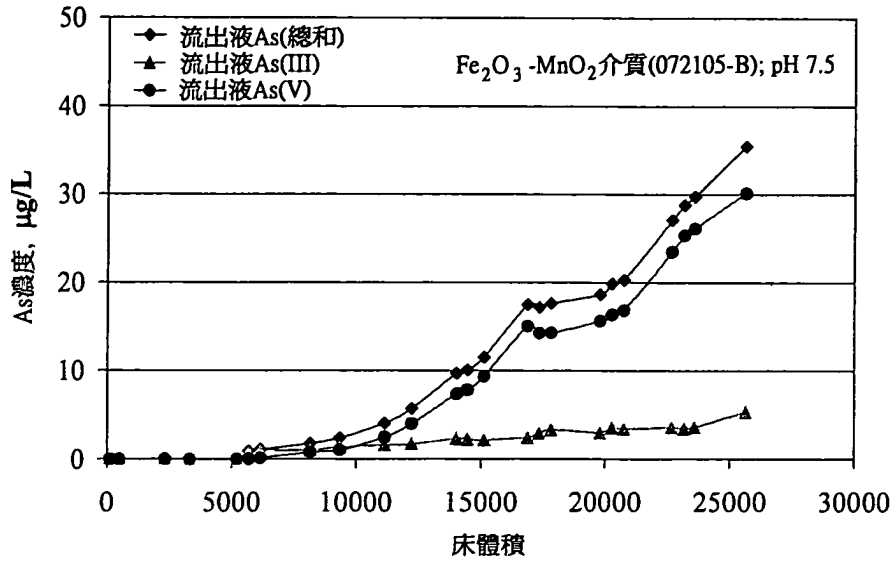


圖 16

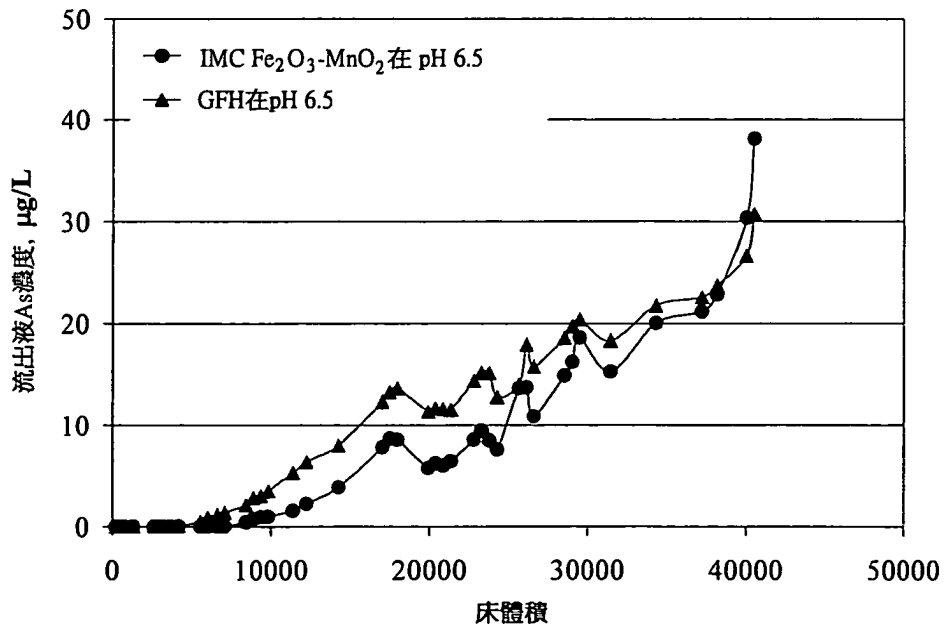


圖 17

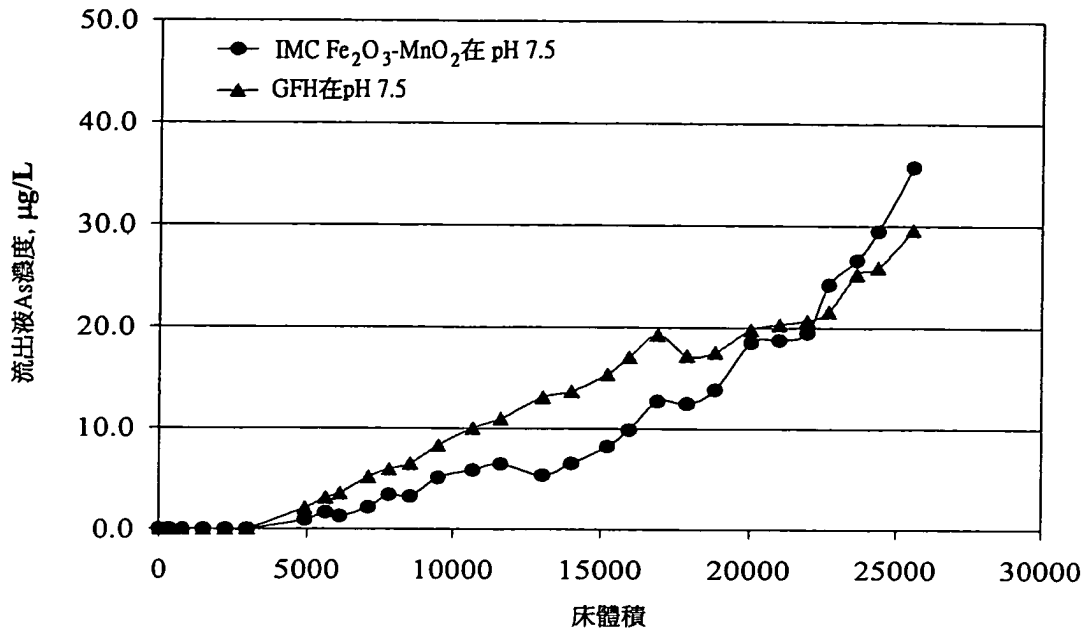


圖 18

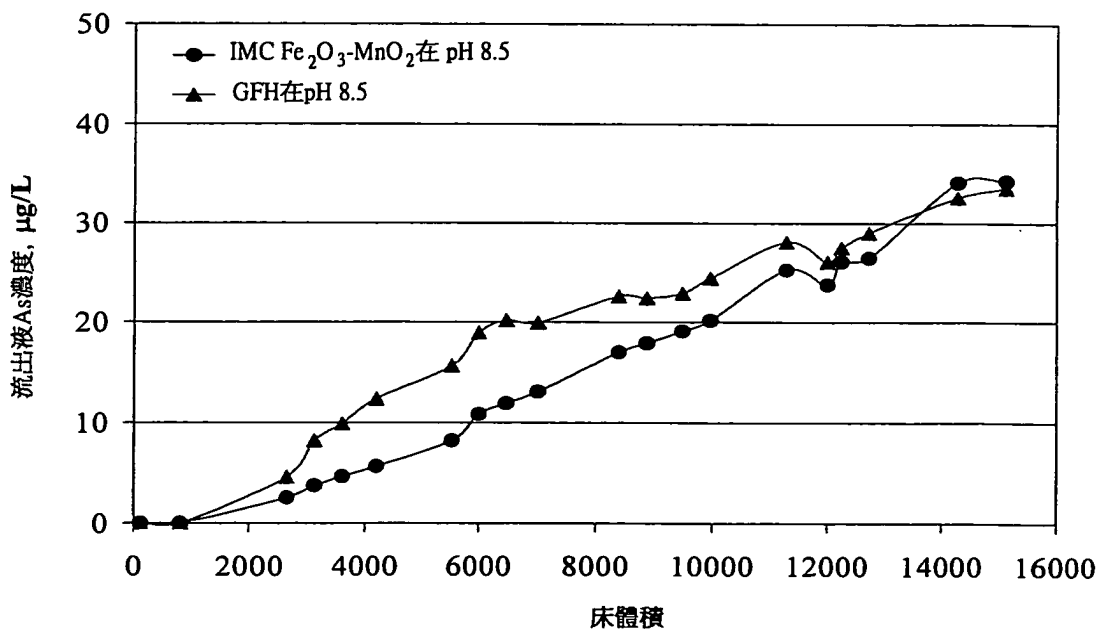


圖 19

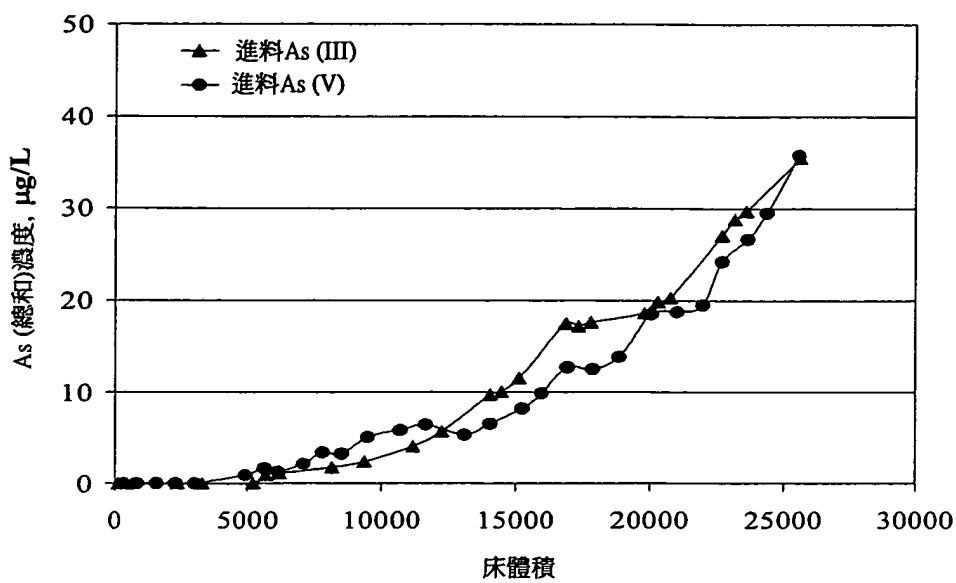


圖 20

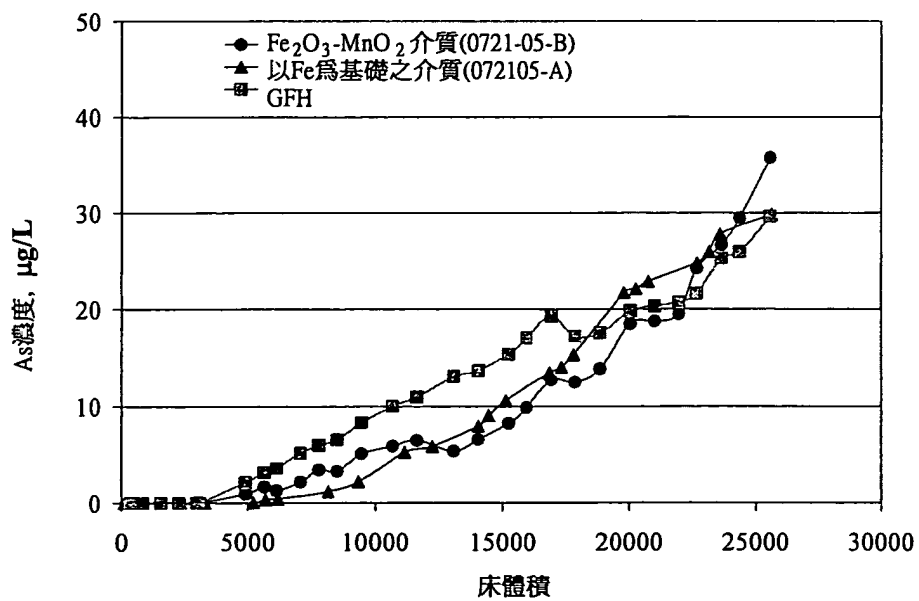


圖 21

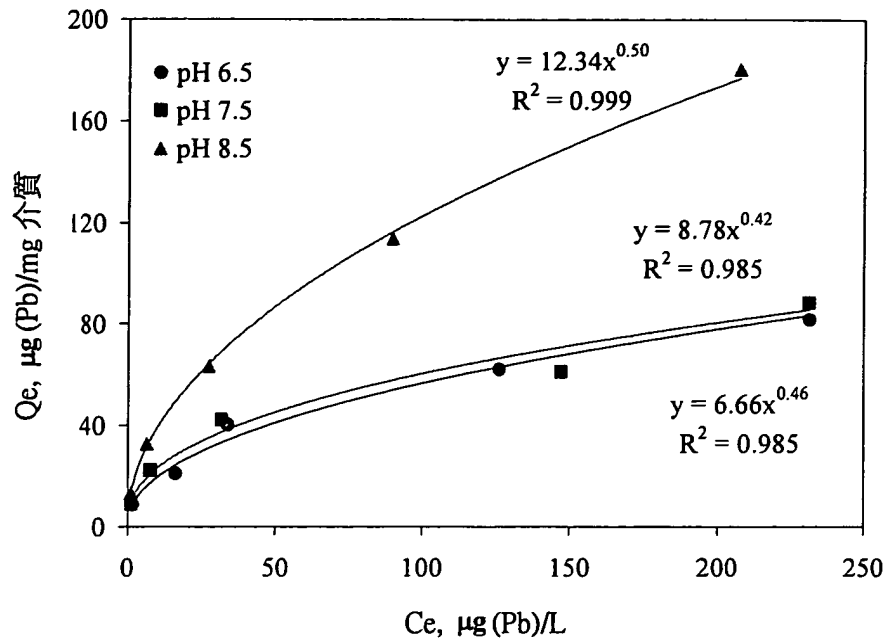


圖 22

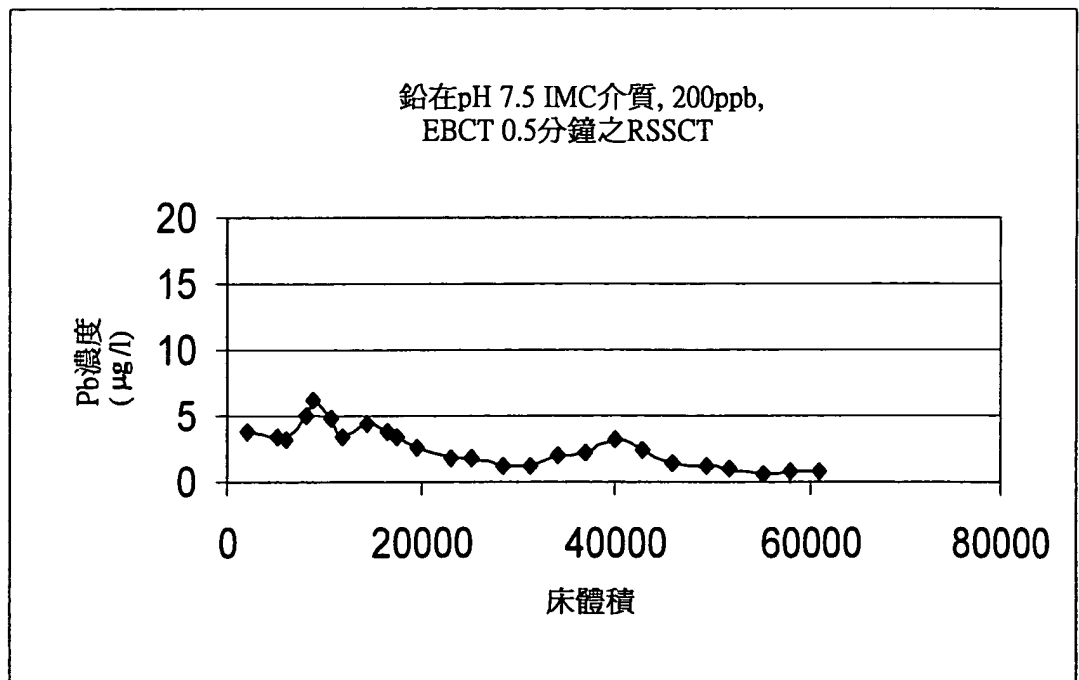


圖23

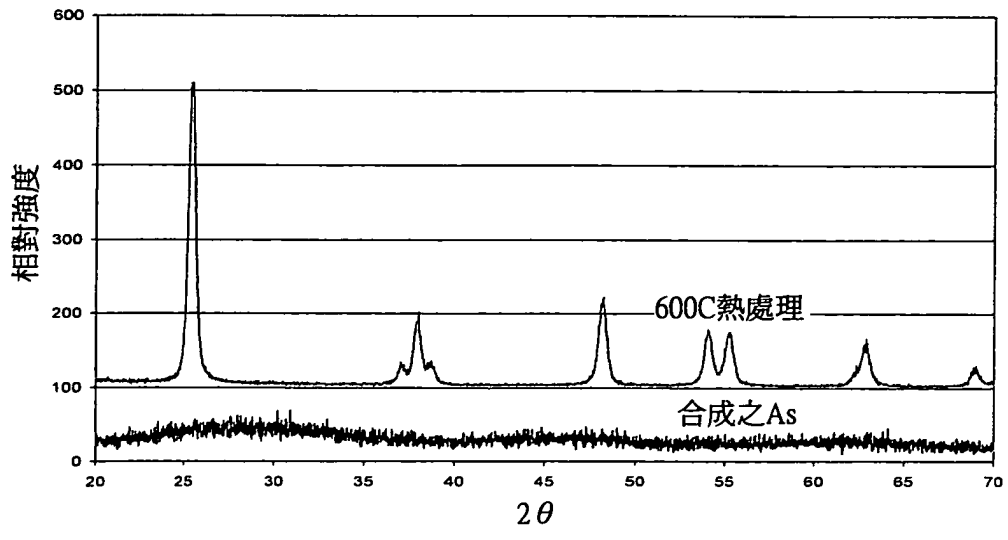


圖24

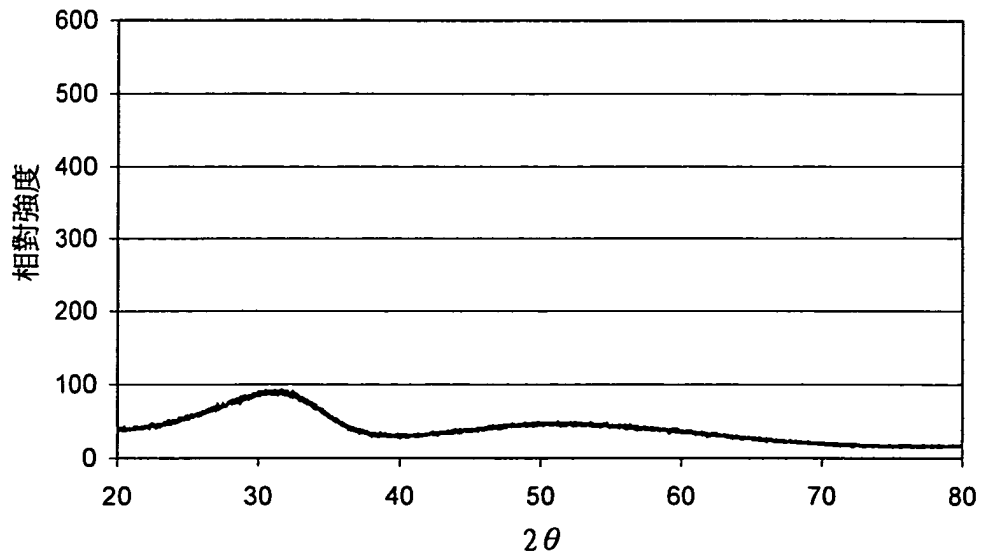


圖 25

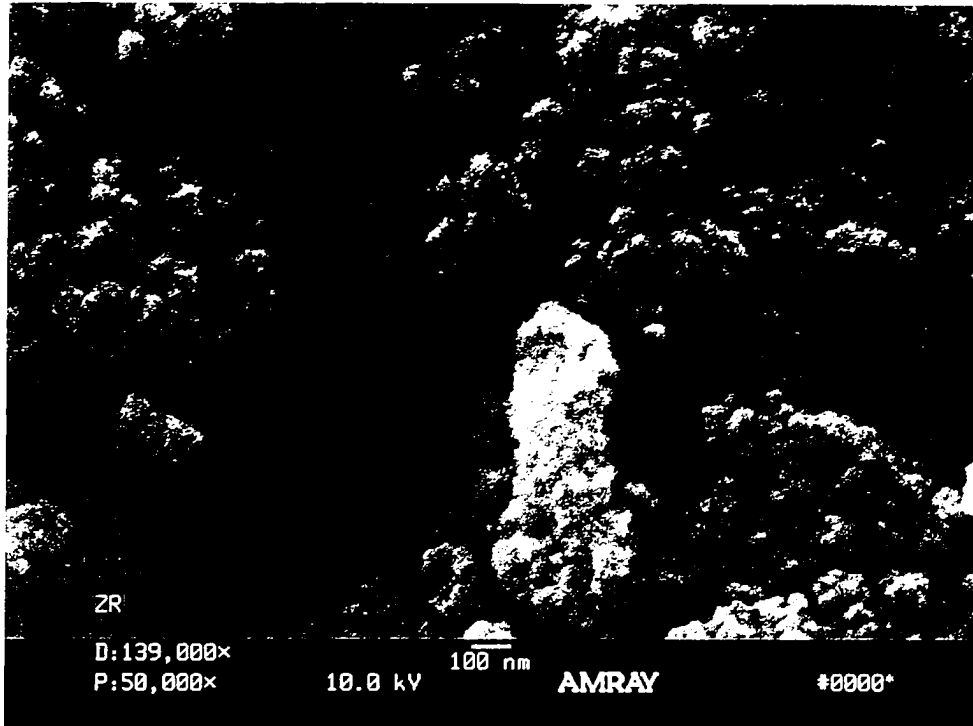


圖 26

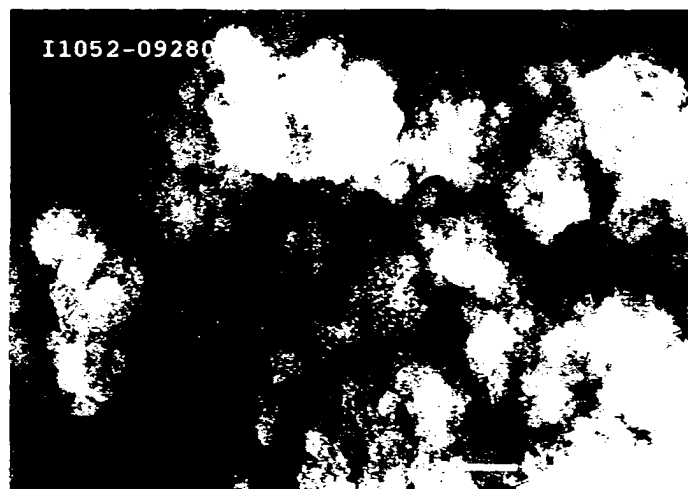


圖 27

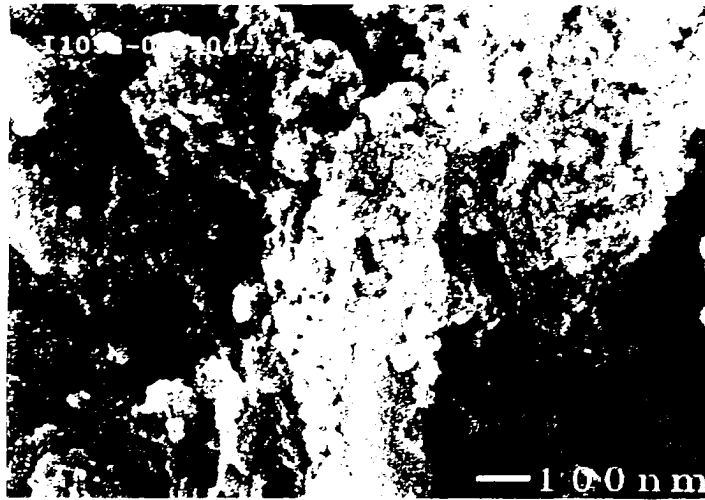


圖 28

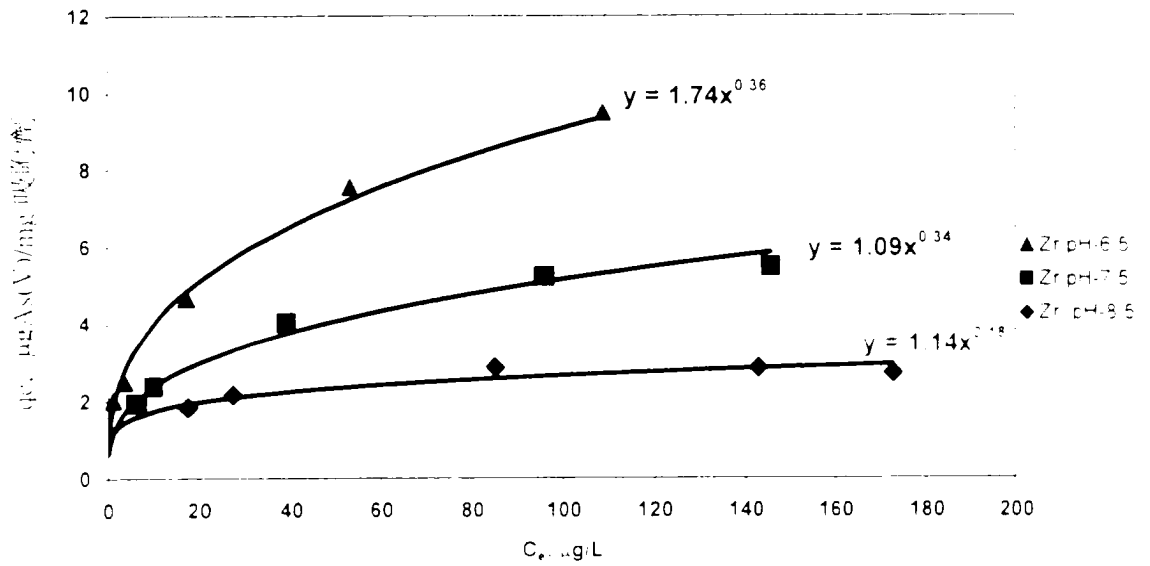


圖 29

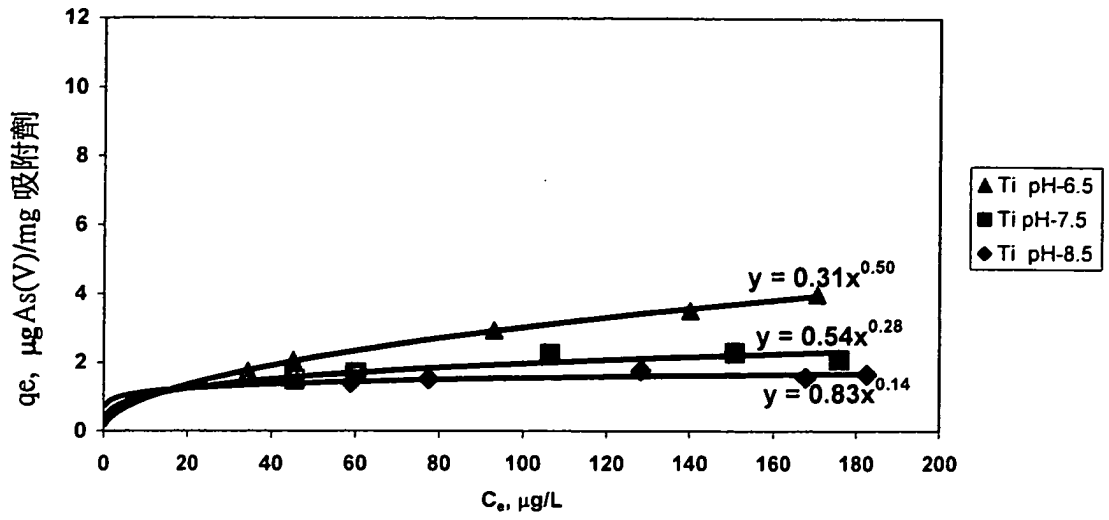


圖 30

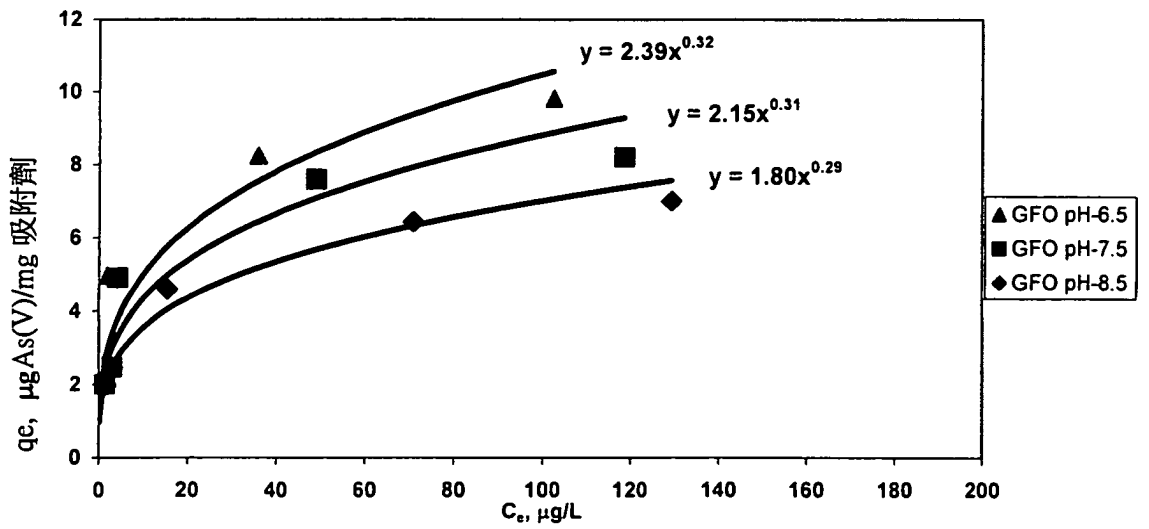
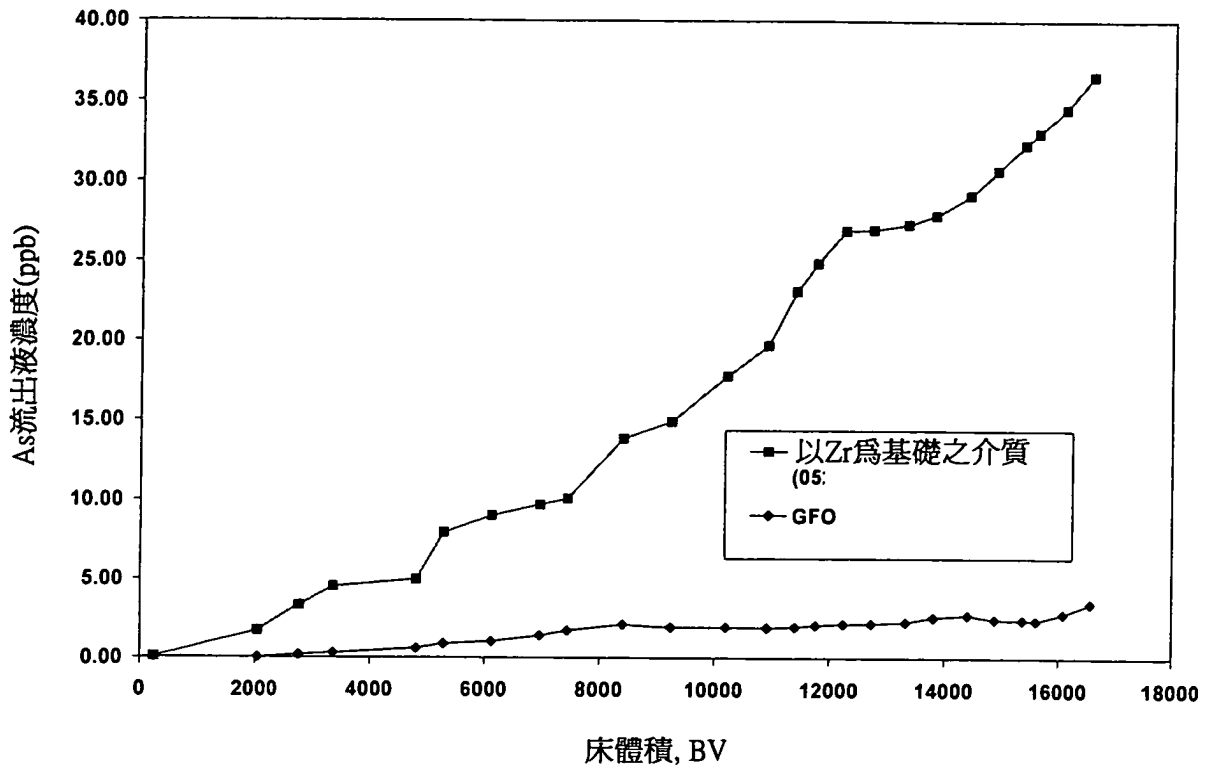


圖31



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第 (5) 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

或離子吸附至其表面的能力。

適當氧化組份的例子非限制性地包括錳、銀、或鈦的氧化物、氫氧化物、或氧氫氧化物 (oxyhydroxide)，及包含前述材料之至少一者之組合。適當吸收/吸附組份的例子非限制性地包括鐵、鈦、鋅、鋁、錳的氧化物、氫氧化物、或氧氫氧化物，及包含前述材料之至少一者之組合。氧化組份可被摻雜。而且或替代性的是，吸收/吸附組份可被摻雜。氧化組份和吸收/吸附組份宜具有不同的名義組成 (nominal composition)。因此，氧化組份和吸收/吸附組份可具有重複的元素或成份但具有不同的整體組成。

在一個示範具體實例中，氧化組份為錳氧化物如 MnO_2 ，摻雜鐵之錳氧化物或包含前述之至少之一的組合；且吸收/吸附組份為鐵氧化物如 Fe_2O_3 、摻雜 Mn 或 La 之鐵氧化物、鋅氫氧化物、摻雜 Mn 或 Fe 之鋅氫氧化物、鈦氫氧化物、摻雜 Mn 或 Fe 之鈦氫氧化物、或包含前述之至少之一的組合。

氧化組份和吸收/吸附組份之其一或兩者可被奈米結構化且因此組合形成所謂的「奈米複合材料」。於本文中
所用之「奈米結構化」一詞意為具有低於約 250 奈米 (nm) 的平均最長顆粒尺度的粒子。例如，這些粒子可具有約 1nm 至約 100nm 的平均最長顆粒尺度，尤其是約 1nm 至約 10nm。在一個示範具體實例中，奈米複合材料包括具有平均最長尺度為至少 1 微米 (μm)，尤其約 1 μm 至約

十、申請專利範圍

1. 一種用於處理水之經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物的製造方法，其包含：

將金屬前驅物溶液和摻雜劑前驅物溶液置於含有水之反應容器中以形成淤漿物；

使該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物由該淤漿物中沈澱出來，其中該摻雜劑前驅物包括鏽鹽或含有鏽鹽之組合；及

噴霧乾燥該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物，其中該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物之孔隙度為大於 60 體積 %。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物包含經摻雜之鐵氧化物或氫氧化物、經摻雜之鈦氧化物或氫氧化物、經摻雜之鋯氧化物或氫氧化物、經摻雜之錳氧化物或氫氧化物、經摻雜之銀氧化物或氫氧化物、或經摻雜之鋁氧化物或氫氧化物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另包含在約攝氏 30 度至約攝氏 200 度的溫度加熱該淤漿物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另包含在該沈澱之後過濾該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其另包含在該沈澱之後清洗該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物。

6. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其另包含在該清洗之後乾燥該金屬氧化物或氫氧化物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中乾燥溫度為約攝氏 100 度至約攝氏 300 度。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該金屬前驅物包含鐵鹽、鋁鹽、錳鹽、鋯含氧鹽、鈦含氧鹽或含有前述前驅物中至少一者之組合。

9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物為經奈米結構化。

10. 一種用於處理水之奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物的製造方法，其包含：

將金屬鹽溶液和摻雜劑前驅物溶液置於含有水之反應容器中以形成淤漿物，其中該摻雜劑前驅物包括鏷鹽或含有鏷鹽之組合；

加熱該淤漿物；

使該奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物由該淤漿物中沈澱出來；

清洗該奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物；

及

噴霧乾燥該奈米結構化經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物；其中該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物之孔隙度為大於 60 體積%。

11. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該經摻雜之金屬氧化物或氫氧化物包含經摻雜之鐵氧化物或氫氧化物、經摻雜之鈦氧化物或氫氧化物、經摻雜之鋯氧化物或氫氧化物、經摻雜之鋁氧化物或氫氧化物、經摻雜之錳氧

化物或氫氧化物。

12. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其另包含將鹼金屬氫氧化物加至該淤漿物以調整該淤漿物之 pH。

13. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中加熱溫度為約攝氏 30 度至約攝氏 200 度。

14. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中乾燥溫度為約攝氏 100 度至約攝氏 300 度。

15. 如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該摻雜劑前驅物溶液包含鋁鹽、錳鹽、或含有前述至少一者之組合。