



등록특허 10-2239059



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월12일
(11) 등록번호 10-2239059
(24) 등록일자 2021년04월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/28 (2006.01) *B01J 20/20* (2018.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/32* (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01) *C02F 101/30* (2006.01)
C02F 101/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C02F 1/288 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7027475
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월07일
심사청구일자 2019년01월15일
- (85) 번역문제출일자 2015년10월05일
- (65) 공개번호 10-2015-0127157
- (43) 공개일자 2015년11월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/021670
- (87) 국제공개번호 WO 2014/164275
국제공개일자 2014년10월09일

(30) 우선권주장
61/777,017 2013년03월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

WO2011125504 A1*

JP59078915 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

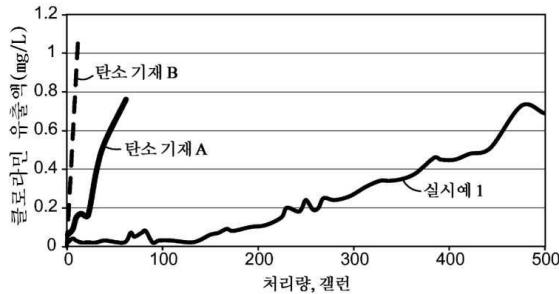
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 윤민정

(54) 발명의 명칭 수용액으로부터의 유기 화합물 및 클로라민의 제거

(57) 요약

본 명세서에는, 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하는, 수용액으로부터 유기 화합물을 제거하는 방법이 기재된다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B01J 20/28011 (2013.01)

B01J 20/3204 (2013.01)

B01J 20/3234 (2013.01)

B01J 20/3248 (2013.01)

B01J 20/3251 (2013.01)

C02F 1/283 (2013.01)

C02F 1/58 (2013.01)

C02F 2101/30 (2013.01)

C02F 2101/36 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및

활성탄을 포함하는 매체와 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 활성탄은 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는, 수용액으로부터 클로라민 및 유기 화합물을 제거하는 방법.

청구항 2

0.5 ppm 이상의 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 1.5 질량% 이상의 황을 갖는 활성탄을 포함하는 매체와 접촉시키는 단계, 및 용출액을 수집하는 단계를 포함하며, 여기서 용출액은 0.1 ppm 미만의 클로라민을 포함하는, 수용액으로부터 유기 화합물을 제거하는 방법.

청구항 3

(i) 활성탄의 표면 및 (ii) 황을 포함하는 반응 화합물의 열 처리에 의해 제조되고 1.5 질량% 이상의 황을 갖는 활성탄을 포함하는 매체를 제공하는 단계; 및

매체를 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,

여기서 매체와의 접촉 후에 수용액은 감소된 양의 클로라민 및 감소된 양의 유기 화합물을 갖는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 수용액으로부터 클로라민 및 유기 화합물 양자 모두를 제거하는 능력을 가진 재료를 포함하는 여과 매체가 제거 방법과 함께 기재된다.

발명의 내용

- [0002] 현재 입수 가능한 여과 매체보다 클로라민 및 유기 화합물의 제거에 있어서 덜 비싸고/비싸거나, 더 효율적이고/효율적이거나, 더 높은 용량을 갖는 여과 매체를 제공하고자 하는 요구가 있다. 어떤 경우에는, 수성 스트림과 여과 층 사이에 높은 처리량과 짧은 접촉 시간을 요구하는 응용에서 효과적으로 사용될 수 있는 여과 매체를 찾는 것이 바람직하다.
- [0003] 일 태양에는, 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 다공성 탄소 기재는 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는, 수용액으로부터 클로라민 및 유기 화합물을 제거하는 방법이 제공된다.
- [0004] 다른 태양에는, 0.5 ppm 이상의 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 1.5 질량% 이상의 황을 갖는 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 접촉시키는 단계, 및 용출액을 수집하는 단계를 포함하며, 여기서 용출액은 0.1 ppm 미만의 클로라민을 포함하는, 수용액으로부터 유기 화합물을 제거하는 방법이 제공된다.
- [0005] 또 다른 실시 형태에는, (i) 탄소질 고체의 표면 및 (ii) 황-함유 반응 화합물의 열 처리에 의해 제조된 매체를 제공하는 단계; 및 매체를 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 매체와의 접촉 후에 수용액은 감소된 양의 클로라민 및 감소된 양의 유기 화합물을 갖는 방법이 제공된다.
- [0006] 상기 개요는 각각의 실시 형태를 기재하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태에 대한 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기술된다. 다른 특징, 목적, 및 이점이 상세한 설명 및 청구범위로부터 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0007] 도 1은 유출액 내의 클로라민의 양 대 탄소 기재 A 및 B, 및 실시예 1로 제조한 탄소 블록을 사용하여 처리한 갤런의 도표이다.
- 도 2는 유출액 내의 클로로포름의 양 대 탄소 기재 A 및 B, 및 실시예 1로 제조한 탄소 블록을 사용하여 처리한 갤런의 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어
- [0009] 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 상호 교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고;
- [0010] "및/또는"은 하나 또는 양자 모두의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 지시하는 데 사용되며, 예를 들어 A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함한다.
- [0011] 또한 본 명세서에서, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수를 포함한다(예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함).
- [0012] 또한 본 명세서에서, "하나 이상의"의 언급은 1 이상의 모든 수를 포함한다(예를 들어, 2 이상, 4 이상, 6 이상, 8 이상, 10 이상, 25 이상, 50 이상, 100 이상 등).
- [0013] 사람이 소비하기에 안전하다고 인정되는 물을 생성하기 위해 도시 용수 공급을 정제하거나 처리한다. 소정의 표준에 부합하는 물을 제공하기 위해 물리적 공정(예를 들어, 여과, 증류), 생물학적 공정(예를 들어, 완속 모래 여과기), 및 화학적 공정(예를 들어, 염소화) 모두를 사용할 수 있다. 유리 염소를 이용하는 염소화에 대한 대안으로서 도시 용수 분배 시스템에서 이차 소독제로서, 현재 일반적으로 클로라민이 저농도로 사용되고 있다. 그러나, 클로라민 처리수의 맛과 냄새에 대한 관심은 클로라민 제거 능력을 가진 물 여과기에 대한 수요의 증가를 유발했다.
- [0014] 수성 스트림으로부터 클로라민을 제거하기 위해 촉매 활성을 갖는 다수의 활성탄 입자가 사용되어 왔다. 예를 들어, 미국 특허 제5,338,458호(Carrubba et al.)에는 매체를 촉매-활성 탄소질 차르(carbonaceous char)와 접촉시킴으로써 기체 또는 액체 매체로부터 클로라민을 제거하기 위한 개선된 공정이 개시되어 있다. 미국 특허 제6,699,393호(Baker et al.)는, 촉매-활성 탄소질 차르에 비하여 질소-함유 분자의 존재 하에서 열분해된 활성 탄과 유체 스트림이 접촉될 때, 유체 스트림으로부터의 개선된 클로라민 제거를 보여준다. WO 공개 제2011/125504호(Hitomi et al.)에는, 1.40 내지 4.30 질량%의 산소, 0.90 내지 2.30 질량%의 질소, 0.05 내지

1.20 질량%의 황, 및 0.40 내지 0.65 질량%의 수소를 함유하는 높은 촉매 활성을 갖는 활성탄이 개시되어 있으며, 이는 클로라민을 효과적으로 분해한다고 한다. 히토미 등은 이들 원소의 양이 너무 높으면, 활성탄의 촉매적 활성이 약해질 것으로 개시한다.

[0015] 최근에 본 출원인들은, 현재 입수 가능한 여과 매체보다 클로라민의 제거에 있어서 덜 비싸고/비싸거나, 더 효율적인 탄소계 여과 매체를 발견하였다. 추가로, 이러한 여과 매체는 고처리량 응용에 효과적으로 사용될 수 있으며, 이는 여과 층 내에서 짧은 접촉 시간을 갖는다.

[0016] 클로라민의 제거에 부가하여, 수성 스트림 내의 다른 오염물질, 예를 들어 유기 화합물을 제거하도록 이러한 탄소계 여과 매체를 조정하여, 다중 부류의 불순물, 이 경우에는 클로라민 및 유기 화합물을 제거하기 위한 단일 여과 매체를 가능하게 할 수 있음이 이제 밝혀졌다.

[0017] 유기 화합물, 구체적으로는, 휘발성 유기 분자 및 비-휘발성 유기 분자 양자 모두가 음용수 공급 내에서 확인되는 오염물질이며, 바람직하게는 이들은 제거된다. 음용수 공급 내에서 확인되는 통상의 유기물은 트라이할로메탄, 살충제, 제초제, 약제학적 화합물, 및 가솔린 구성요소(예를 들어 벤젠, MTBE 등)와 같은 소독 부산물을 포함한다. 이를 유기 오염물질은 클로라민과 함께 음용수 내에 공존할 수 있다. 전형적으로, 이를 유기 오염물질은 미량(예를 들어, 수십억분율(parts per billion) 내지 수백 십억분율, 및 일부 경우에는, 예를 들어, 약제학적 화합물의 경우에는, 일조분율(part per trillion) 수준)으로 존재한다.

[0018] 그러므로, 클로라민 및 유기 화합물 양자 모두를 제거할 수 있는 매체를 갖고자 하는 요구가 존재한다. 본 개시의 목적은 이러한 매체를 제공하고, 바람직하게는 클로라민 및 유기 화합물 양자 모두의 제거를 위한 높은 용량을 갖는 매체를 제공하는 것이다.

[0019] 본 개시에서는, 황을 포함하는 반응 화합물과 탄소 기재를 접촉시키고 열 처리에 노출시켜 본 개시의 여과 매체를 형성한다.

반응 화합물

[0021] 본 개시의 여과 매체를 제조하기 위해 사용되는 반응 화합물은 황을 포함한다. 실시 형태에서, 반응 화합물은 황-함유 반응 화합물, 또는 황 및 질소-함유 반응 화합물이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 황-함유 반응 화합물은 황을 함유하는 임의의 반응물을 지칭하며, 이는 원소 황을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서는, 예를 들어, 질소-함유 반응 화합물 또는 산소와 같은 부가적 화합물을 첨가할 수 있다. 일 실시 형태에서, 반응 화합물은 금속 염일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응 화합물은 금속 염을 포함하지 않는다.

[0022] 일 실시 형태에서, 반응 화합물은 분자량이 800, 600, 500, 400, 또는 심지어 200 그램/몰 이하이다. 일 실시 형태에서, 반응 화합물은 분자량이 32, 50, 또는 심지어 100 그램/몰 이상이다. 화합물의 분자량은 사용되는 탄소 기재의 성질에 적절할 필요가 있다.

황-함유 반응 화합물

[0024] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 국제특허 출원 제US2012/052502호에는, 탄소 기재와 함께 열 처리되는, 원소 황, SO₂, SOC₂, SO₂Cl₂, CS₂, COS, H₂S, 및 에틸렌 설파이드 및 에폭사이드의 황 유사체와 같은 황-함유 화합물의 사용이 개시되어 있다.

[0025] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 국제특허 출원 제US2012/070300호에는, 탄소 기재와 함께 열 처리되는, 금속 설파이드의 사용이 개시되어 있다. 금속 설파이드는 황과 화학적으로 결합된 금속을 포함하며, 추가로 산소 또는 탄소와 같은 다른 원소를 임의로 포함할 수 있다. 금속 설파이드의 금속은 원소 주기율표에서 3 내지 12 족 및 4 내지 6 주기에 위치하는 화학 원소; 및 또한 란타넘 족으로 알려진 원소 57 내지 71을 지칭한다. 금속 설파이드의 예시적인 금속은 구리, 철, 망간, 은, 지르코늄, 니오븀, 몰리브덴, 텉스텐, 및 그의 조합을 포함한다.

[0026] 예시적인 금속 설파이드는 구리 설파이드, 철 설파이드, 망간 설파이드, 지르코늄 설파이드, 아연 설파이드, 니오븀 설파이드, 몰리브덴 설파이드, 및 텉스텐 설파이드, 및 이들 금속의 옥시설파이드, 예를 들어 몰리브덴 옥시설파이드를 포함한다.

[0027] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 국제특허 출원 제US2012/069414호에는, 황-함유 음이온을 포함하는 금속 염(금속 염 또는 금속 치약물을 포함함)의 사용이 개시되어 있다. 황-함유 음이온은 설페이트, 설파메이트, 설파이트, 바이설페이트, 바이설파이트, 및/또는 티오설페이트 이온 중 하나 이상으로부터 선택된 음이온을 포함할

수 있다. 금속 염의 금속 부분은 임의의 금속을 포함할 수 있지만, 음용수 내에의 존재에 대해 허용가능한 금속이 바람직하다. 예시적인 금속은 구리, 철, 은, 및 망간을 포함한다. 예시적인 금속 염은 망간(II) 살레이트(manganous sulfate), 구리 살레이트, 크롬 살레이트, 및 그의 조합을 포함한다.

[0028] 일 실시 형태에서, 황-함유 반응 화합물은 티오메탈레이트(thiometallate) 또는 옥시티오메탈레이트(oxythiometallate)이며, 여기서 티오메탈레이트는 MS_4^{2-} , $MO_2S_2^{2-}$, 및 MOS_3^{2-} 의 염(여기서 금속 M은 몰리브덴 또는 텉스텐임) 중 하나 이상을 포함한다. 예시적인 염은, 수용성인 $(NH_4)_2MS_4$, $(NH_4)_2MO_2S_2$, 및 $(NH_4)_2MOS_3$ (여기서 M은 Mo 또는 W임)를 포함한다.

황 및 질소-함유 반응 화합물

[0030] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 2012년 9월 11일자로 출원된 미국 특허 출원 제61/699324호에는 황 및 질소-함유 염의 사용이 개시되어 있다. 일 실시 형태에서, 반응 화합물은 화학식 $[C]^{+y}_{x}[A]^{-x}_y$ 에 의해 나타내어지는 염이며, 여기서 [C]는 양이온이고; [A]는 음이온이며; x 및 y는 독립적으로 1 이상이다. 이들 염은 하나 이상의 황 원자 및 하나 이상의 질소 원자를 포함한다.

[0031] 일 실시 형태에서, 양이온 [C]는 질소-함유 염기의 짹산이고, 하나 이상의 질소 원자를 함유한다. 예시적인 양이온은 암모늄 및 그의 알킬화 또는 아릴화 유도체(예를 들어, $(NH_4)^+$, $(NH_3CH_3)^+$ 등), 구아니디늄, 이미다졸륨, 모폴리늄, 아닐리늄, 티오모폴리늄, 피리디늄, 및 그의 조합을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 양이온 [C]는 하나 이상의 황 원자를 함유한다. 예시적인 양이온은 트라이메틸설포늄, 트라이메틸설포소늄, 및 그의 조합을 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 양이온 [C]는 하나 이상의 황 원자 및 하나 이상의 질소 원자를 함유한다. 예시적인 양이온은 폐노타지늄을 포함한다.

[0032] 일 실시 형태에서, 음이온 [A]는 하나 이상의 황 원자를 함유한다. 예시적인 음이온은 살레이트, 바이설페이트, 설파이트, 바이설페이트, 폴리설파이드, 설파메이트, 폴리티오네이트[즉, $S_n(SO_3)^{2-}_2$], 및 그의 조합을 포함한다. 다른 실시 형태에서, 음이온 [A]는 하나 이상의 질소 원자를 함유한다. 예시적인 음이온은 시아네이트, 구아니딘, 이미다졸, 피리딘, 트라이아졸, 및 그의 조합을 포함한다. 또 다른 실시 형태에서, 음이온 [A]는 하나 이상의 황 원자 및 하나 이상의 질소 원자를 함유한다. 예시적인 음이온은 티오설페이트, 티오시아네이트, 및 그의 조합을 포함한다.

[0033] 일 실시 형태에서, 염 $[C]^{+y}_{x}[A]^{-x}_y$ 는 금속 함유 염, 예를 들어, 포타슘 티오시아네이트 또는 소듐 티오시아네이트일 수 있다.

[0034] 다른 실시 형태에서, 황 및 질소 양자 모두를 함유하는 반응 화합물은 염이 아니다. 예시적인 반응 화합물은 티오모폴린, 폐노티아진, 2-메르캅토피리딘, 티오우레아, 및 그의 조합을 포함한다.

부가적 화합물

[0036] 본 개시의 매체를 달성하기 위하여, 탄소 기재와의 열 처리에 사용되는 황-함유 반응 화합물 및/또는 황- 및 질소-함유 반응 화합물에 부가하여, 질소-함유 반응 화합물 및/또는 산소-함유 반응 화합물과 같은 부가적 화합물 또한 사용할 수 있다.

[0037] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 국제특허 출원 제US2012/069414호에는, 반응 산물 내로 금속을 도입하기 위한 질소-함유 산소산 음이온(oxyanion)을 포함하는 금속 염(금속 염 또는 금속 칙물을 포함함)의 사용이 개시되어 있다. 음용수 내에의 존재에 대해 허용가능한 금속이 바람직하다.

[0038] 일 실시 형태에서는, 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응 화합물에 부가하여 산소 또한 포함될 수 있다.

[0039] 일 실시 형태에서는, 산소가 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응 화합물의 일부일 수 있다.

[0040] 일 실시 형태에서는, 탄소 기재의 표면이 산소를 포함한다. 받은 그대로의 탄소 기재는 표면 탄소 원자에 부착된 화학적으로 의미 있는 양의 산소를 함유할 수 있다. 예를 들어, X-선 광전자 분광(XPS) 분석에 따르면, 베지니아주 리치몬드 소재의 미드 웨스트바코 코포레이션(Mead Westvaco Corp)에 의한 상표명 "RGC"로 입수가능한 과립형 활성탄은 약 2.9 원자%의 산소를 함유한다. 이러한 양의 산소는 본 개시에 충분할 수 있지만, 더 높은 양의 표면 산소가 요구되는 경우, 부가적 산소가 탄소 기재 내로 혼입될 수 있다.

- [0041] 일 실시 형태에서는, 황- 및/또는 질소-함유 반응 화합물에 노출되기 전에 산소를 탄소 기재에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 탄소 기재는 공기 중에서 가열되거나 수성 질산, 과황산암모늄, 오존, 과산화수소, 과망간산칼륨, 웬톤 시약(Fenton's Reagent), 또는 다른 잘 알려진 산화제로 처리될 수 있다.
- [0042] 다른 실시 형태에서는, 공기 또는 물의 존재 하에 탄소 기재와 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응 화합물 사이에 열 처리를 실행함으로써 본 개시의 매체 내로 부가적 산소를 혼입시킬 수 있다. 탄소의 연소를 방지하기 위해 공기의 사용량을 제한해야 한다. 추가 산소는 또한 물 또는 스텀의 첨가 - 이는 가열 반응 동안 첨가될 수 있음 - 에 의해 공급될 수 있거나, 고표면적 탄소질 재료, 특히 친수성 산화 탄소 - 이는 물을 화학흡착(chemisorb)함 - 의 경우에서와 같이 탄소 기재의 표면 상에 존재할 수 있다. 산소는 가열 반응 동안 이산소(dioxygen), 이산화황, 이산화탄소, 또는 이들의 조합의 형태로 첨가될 수 있다.
- [0043] 탄소 기재 및 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응 화합물의 열 처리 중에 산소 공급원을 첨가하는 단계에 부가하여, 대안적 실시 형태에서는, 첨가된 산소의 부재 하에 열 처리를 수행한다.
- [0044] 탄소 기재
- [0045] 탄소 기재는 과립형 재료, 분말 재료, 섬유, 튜브, 웨브, 또는 폼일 수 있다.
- [0046] 탄소 기재의 모폴로지(morphology)는 특별히 제한되지 않으며, 비-미립자, 미립자, 또는 응집물을 포함할 수 있다. 비-미립자 탄소 기재는 식별 가능한 별개의 입자로 구성되지 않은 지지체이다. 미립자 탄소 기재는 식별 가능한 입자를 갖는 지지체이며, 여기서 입자는 형상이 구형이거나 불규칙할 수 있고(예를 들어, 비-구형, 입방형, 다면 입자, 및/또는 다른 기하학적 형상을 포함함) 평균 직경이 0.1, 1, 5, 10, 20, 또는 심지어 40 마이크로미터(μm) 이상 내지 75 μm , 100 μm , 500 μm , 1 밀리미터(mm), 2 mm, 4 mm, 6.5 mm, 또는 심지어 7 mm 이하이다. 더 작은 입자가 서로, 또는 더 큰 담체 입자 또는 표면과 연합하거나 복합체화됨으로써 응집물(또는 복합물)이 형성된다. 응집물은 자립형(free standing)(중력에 대항하여 자체-지지함(self-supporting))일 수 있다.
- [0047] 전형적으로, 탄소 기재의 모폴로지는 응용에 기초하여 선택될 것이다. 예를 들어, 기체 또는 액체가 통과되는 층에서와 같이 낮은 압력 강하를 요구하는 응용에 본 개시의 매체가 사용되는 경우, 큰 입자 크기를 가진 미립자가 바람직하다. 또 다른 예에서, 약 20 내지 200 μm 의 입자 크기가 탄소 블록 모놀리트에 사용될 때 바람직 할 수 있다.
- [0048] 탄소 기재의 기공 크기는 응용에 기초하여 선택될 수 있다. 탄소 기재는 미세다공성 탄소(기공 폭이 2 나노미터 미만임), 거대다공성 탄소(기공 폭이 2 내지 50 나노미터임), 메조다공성 탄소(기공 폭이 50 nm 초과임), 또는 그의 혼합물일 수 있다.
- [0049] 일 실시 형태에서, 탄소 기재는 활성탄, 다시 말해서, 고도로 다공성(즉, 단위 부피 당 기공의 수가 많음)이도록 가공됨으로써 높은 표면적을 부여하는 탄소로 구성된다.
- [0050] 일 실시 형태에서는, 탄소 기재가 다공성인 것이 바람직하다. 바람직하게는, 탄소 기재는 높은 표면적(예를 들어, BET(Brunauer Emmet Teller method) 질소 흡착에 기초하여 100, 500, 600, 또는 심지어 700 m^2/g 이상이며; 1000, 1200, 1400, 1500, 또는 심지어 1800 m^2/g 이하임)을 갖는다. 높은 표면적은 활성탄 기재와 같은 고도로 다공성인 탄소 기재를 사용하여 이용 가능하도록 만들어질 수 있다.
- [0051] 활성탄은 다양한 재료로부터 생성될 수 있으나, 대부분의 구매 가능한 활성탄은 토탄, 석탄, 갈탄, 목재, 및 코코넛 껍질로부터 제조된다. 공급원에 기초하여, 탄소는 상이한 기공 크기, 회분 함량(ash content), 표면 질서도(surface order), 및/또는 불순물 프로파일을 가질 수 있다. 예를 들어, 코코넛 껍질계 탄소는 주로 미세다공성 기공 크기를 갖는 반면에, 목재계 활성탄은 주로 메조다공성 또는 거대다공성 기공 크기를 갖는다. 예를 들어, 코코넛 껍질계 및 목재계 탄소는 전형적으로 약 3 중량% 미만의 회분 함량을 갖는 반면에, 석탄계 탄소는 전형적으로, 4 내지 10 중량% 또는 심지어 더 높은 회분 함량을 갖는다.
- [0052] 일 실시 형태에서, 본 개시에 사용되는 다공성 탄소 기재는 주로 미세다공성(탄소 기재의 기공의 65, 75, 80, 85, 90, 95, 또는 심지어 99%가 미세다공성임을 의미함)이지만, 기공의 일부는 미세다공성보다 더 클 수 있다.
- [0053] 구매 가능한 탄소 기재는, 베지니아주 리치몬드 소재의 미드 웨스트바코 코포레이션에 의한 상표명 "뉴차르 RGC(NUCHAR RGC)"로 입수가능한 목재계 활성탄; 미드 웨스트바코 코포레이션에 의한 상표명 "아쿠아가드(AQUAGUARD)"로 입수가능한 목재계 탄소; 일본 오카야마 소재의 쿠라레이 케미칼 컴퍼니 리미티드(Kuraray

Chemical Co., LTD)에 의한 상표명 "쿠라레이 PGW(KURARAY PGW)"로 입수가능한 코코넛 껍질계 활성탄; 및 펜실 베니아주 피츠버그 소재의 칼곤 카본 코포레이션(Calgon Carbon Corp.)에 의한 상표명 "카브소르브(CARBSORB)" 및 "필트라소르브(FILTRASORB)"로 입수가능한 석탄계 탄소를 포함한다.

[0054] 열 처리

[0055] 원소상 탄소의 반응은 전형적으로 큰 활성화 에너지를 나타내며, 따라서 고온에서 수행된다. 반응 화합물을 탄소 기재 표면 내로 도입하기 위해 사용되는 반응은 황 화학종(및 존재하는 경우, 부가적 반응물 화학종)을 열적으로 분해할 뿐 아니라 탄소 기재와의 그들의 반응을 가능하게 하기에 충분한 온도에서 수행될 수 있다. 예시적인 온도는 200, 250, 300, 400, 또는 심지어 500°C 이상; 및 650, 700, 800, 900, 1000, 1200, 또는 심지어 1400°C 이하를 포함한다. 본 명세서에서 생성되는 산물은 반응 산물 또는 매체라고 지칭된다.

[0056] 일반적으로, 먼저 반응 화합물의 열 분해 거동을 결정하기 위한 제어된 조건(분위기 및 가열 속도) 하에 수행되는 시차 열 분석/열 중량 분석(DTA/TGA)에 의해 반응 화합물을 분석함으로써 열 처리를 수행하기 위한 온도를 결정할 수 있다. 이어서, 분해의 개시 온도로 시작하여 다양한 온도에서 탄소 기재 및 반응 화합물을 열 처리함으로써 시험을 수행하여, 어느 지점에서 그리고 어느 조건(온도, 시간, 및 분위기) 하에서 가장 활성인 재료가 형성되는지를 결정할 수 있다.

[0057] 열 처리는 공기 환경 중에서 일어날 수 있다. 그러나, 연소를 제어하기 위해, 산소의 공급원, 예를 들어 공기 또는 물을 배제하거나(예를 들어, 진공 흡인함으로써) 아르곤 또는 질소와 같은 불활성 기체에 의해 대체할 수 있으며, 여기서 산소 농도는 2000 ppm(백만분율) 미만, 200 ppm, 또는 심지어 50 ppm 미만이다.

[0058] 반응 화합물은 고체, 액체, 또는 기체 형태로 사용될 수 있다. 단일 반응 화합물을 사용할 수 있거나 하나 초과의 반응 화합물을 사용할 수 있다(예를 들어, 황-함유 반응 화합물 및 질소-함유 반응 화합물). 반응 화합물(들)의 비등점을 초과하는 반응 온도를 사용할 수 있다.

[0059] 일 실시 형태에서는, 건조 혼합에 의해 반응 화합물(들)을 탄소 기재와 결합시킨 후에 열 처리(가열됨)에 노출시킬 수 있다. 최종 산물 내에 존재하는 충분한 황(및 임의로 질소 및/또는 산소)을 생성하여 활성 제거 재료를 생성하기 위하여, 탄소 지지체에 첨가되는 반응 화합물의 양을 실험을 통해 결정한다.

[0060] 다른 실시 형태에서는, 반응 화합물(들)을 용융시키거나 용매(예를 들어, 물 또는 메탄올 또는 용매의 혼합물)에 용해시키거나 분산시키고 그 액체를 사용하여 탄소 기재를 습윤시켜, 탄소 기재를 반응 화합물로 함침시킬 수 있다. 반응 화합물-함유 용액을 탄소 기재 상에 분무하는 단계 또는 반응 화합물을 용융시키고 그것을 탄소 기재와 접촉시키는 단계와 같은 단순한 기술을 사용하여 이러한 함침을 완수할 수 있다. 용매를 사용하여 용액을 형성하는 경우에 반응 화합물은, 활성 제거 재료를 생성하기에 충분한 황 및/또는 질소가 최종 산물 내에 존재하는 한 더 적은 양이 사용될 수 있지만, 존재하는 황 및/또는 질소의 양을 최대화하기 위해 그의 용해도 한계까지 용매에 용해시킨다.

[0061] 이어서, 함침된 탄소 기재를 가열하여 본 개시의 매체를 생성한다. 탄소 기재의 표면 상의 반응 화합물의 분해는 반응성 황 및 임의로 반응성 질소 화학종을 생성하는 것으로 생각된다. 반응 화합물을 이용한 탄소 기재의 함침은 탄소 기재 상에 더 고르게 분산된 반응성 표면을 가능하게 하여, 더 균일하고 성능이 더 양호한 매체를 생성할 것으로 생각된다.

[0062] 금속 염을 이용한 열 처리에는 열분해 공정이 사용될 수 있으며, 이는, 금속 염이(존재하는 경우) 금속-결합된 물을 상실하기 시작하는 온도 이상에서, 그리고 화합물의 염 부분이 분해되기 시작하는 온도 이상에서 금속 염을 가열하는 단계를 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "열분해 생성물"은 열에 의한 화합물의 해리 또는 분해로부터 유발되는 생성물을 지칭한다. 이러한 열분해 공정은 금속 염의 성질을 상이한 화학량론 및 조성과 상이한 화학적 특성을 갖는 재료로 변화시키는 것으로 여겨지며, 여기서 염의 적어도 일부는 열적으로 분해되고 휘발에 의해 가스로서 제거된다.

[0063] 본 명세서에 개시된 반응 산물을 생성하기 위한 열 처리의 특정 실시 형태가 하기에 기재되어 있다.

[0064] 일 실시 형태에서는, 황 및 질소 양자 모두를 포함하는 반응 화합물(예를 들어, 암모늄 설페이트, 암모늄 하이드로겐 설페이트, 및 암모늄 티오설페이트)로 탄소 기재를 함침시킨 후, 함침된 탄소를 반응 화합물의 분해점을 초과하고 바람직하게는 약 445°C, 500°C, 550°C, 또는 심지어 800°C 초과의 온도에서 질소 분위기 하에 열 처리하고, 이어서 질소 하에 냉각시킨다.

- [0065] 일 실시 형태에서는, 550°C 이상의 온도에서 황-함유 반응 화합물(예를 들어, 원소 황, H₂S, SO₂, 및 암모늄 황-함유 화합물)로 탄소 기재를 처리한다. 원소 황이 황-공급원으로서 바람직할 수 있는데, 이는 그것이 용매의 부재 하에 고압의 기체가 필요 없이 사용될 수 있기 때문이다.
- [0066] 일 실시 형태에서, 금속 설파이드를 포함하는 반응 산물을 탄소 기재 상에 지지된 금속 산화물을 황 공급원으로 처리함으로써 제조할 수 있다.
- [0067] 다른 실시 형태에서는, 금속 카르보닐을 가진 탄소 기재를 황-함유 반응 화합물의 존재 하에 가열한다.
- [0068] 다른 실시 형태에서, 티오메탈레이트 또는 옥시티오메탈레이트를 포함하는 탄소 기재는 열적으로 분해되어 본 개시의 반응 산물을 형성한다.
- [0069] 반응 산물
- [0070] 황을 포함하는 반응 화합물과 탄소 기재의 반응 산물을 본 명세서에서는 상호 교환적으로 반응 산물 또는 매체라고 지칭한다.
- [0071] 본 개시의 반응 산물은 고체-기체(또는 고체-증기) 화학을 통해 얻을 수 있다. 이 부류의 소정 반응에서는 탄소 기재의 외측 부분만 반응성 기체에 노출되는데, 이는 반응 화합물의 탄소 기재의 내측 기공 내로의 확산이 처리 시간에 비해 느릴 수 있기 때문이다. 부가적으로, 일부 경우에는, 산물의 오버레이어(overlayer)가 기체의 내향 확산(inward diffusion)을 저해한다는 점에서 반응이 자기-제한적으로 될 수 있다. 이러한 경우에, 형성되는 새로운 화합물은 표면 부근의 지역에 국한되고 표면 화합물을 구성할 수 있다(예를 들어, 탄소 기재 상의 10 나노미터(nm) 이하).
- [0072] 고체-증기 열 처리 공정을 사용함으로써 몇몇 이점을 실현할 수 있다. 이 반응은 무용매이거나 적어도 유기 용매를 함유하지 않을 수 있기 때문에, 생성물을 단리하기 위해 건조 작업이 필요하지 않다. 또한, 고체 내의 작은 기공을 막을 비휘발성 부산물이 일반적으로 남아 있지 않다. 용매가 사용되지 않는다면, 본 명세서에 기술된 공정은 연속 공정으로서 실시되는 것으로 상정될 수 있는데, 이러한 연속 공정은 비용을 감소시키고/시키거나 처리량을 증가시킬 수 있다. 본 발명의 고체-증기 공정은 매우 불규칙한 표면에 의해 형성된 미세기공 및 틈새(niche) 내로의 소분자 반응물의 침투를 가능하게 한다. 이는 황 및/또는 질소 화학종의 유리하고 고른 분포를 유발한다.
- [0073] 다른 실시 형태에서는, 반응성 화합물을 용융시키거나 액체에 용해시키거나, 용액에 혼탁시키고, 생성되는 액체를 사용하여 탄소 기재를 함침시킨다. 이 실시 형태에서는, 반응성 화학종이 탄소 기재 전체에 걸쳐 분산되고, 따라서 열 처리에서 탄소 기재와 반응하여 균일하게 처리된 기재를 생성할 수 있다. 유리하게는, 쉽게 기화되지 않거나 미세 분말인 반응성 화학종을 사용할 수 있다. 추가로, 기체 확산의 우려가 없이 액체로서 반응성 화합물이 탄소 기재 내로 함침되므로, 더 큰 탄소 기재를 균일하게 처리할 수 있다.
- [0074] 탄소 기재가 큰 입자인 경우, 코어-쉘 구조가 생성되는데, 여기서 코어는 탄소 기재이며, 이는 반응 화합물의 탄소 기재와의 열 처리로부터 생성되는 반응 산물을 포함하는 쉘 또는 제2 층으로 커버된다.
- [0075] 본 명세서에 개시된 반응은 표면 반응이므로, 탄소 기재가 높은 표면적을 가진 작은 입자(예를 들어, 1400 내지 1800 m²/g의 공칭 표면적을 갖는 공칭 -325 메쉬의 RGC 파우더(RGC powder))의 형태일 경우, 입자의 표면 및 내부는 동연적(coextensive)이 될 수 있다. 하나의 경우에, 외측 표면과 입자의 내부 사이에 명백한 화학적 구별이 없을 수 있다. 다른 경우에, 별크 상의 황 및/또는 질소 함량은 표면 상의 함량에 근접하거나 심지어 이를 초과할 수 있다.
- [0076] 본 개시의 일 실시 형태에서 탄소 기재의 탄소, 및 황, 및 임의로 질소, 및/또는 산소(존재하는 경우)는 서로 화학적으로 상호작용하며, 이는 이들 원소가 화학적으로 결합(즉, 인접한 원소들 사이의 공유 화학 결합)될 수 있거나, 비-인접한 원소들 사이의 더 약한 상호작용, 예를 들어 수소 결합이 존재할 수 있음을 의미한다.
- [0077] 일 실시 형태에서, 반응 산물이 황을 포함하는 경우, 반응 산물 내의 황의 15%, 20%, 25%, 30%, 또는 심지어 50% 이상은 0보다 더 높은 산화 상태로 존재한다. 예를 들어, +1, +2, +4, 또는 심지어 +6 산화 상태로 존재한다. 본 개시의 반응 산물은 1.5 질량% 이상의 황을 포함되므로, 일 실시 형태에서, 매체의 0.2 질량%, 0.5 질량%, 또는 심지어 1 질량% 이상은 XPS 표면 분석에 기초하여 0보다 더 높은 산화 상태의 황을 포함한다.
- [0078] 반응 화합물로부터의 모든 황(및/또는 질소, 존재하는 경우)이 탄소 기재 표면 내로 혼입되는 것은 아니므로(예

를 들어, 일부는 COS 또는 H₂S로 전환됨), 생성되는 조성물을 분석하여 매체의 탄소 기재 표면 상의 탄소, 산소, 황, 및 질소의 원자 분율을 결정하는 것이 중요할 수 있다.

- [0079] 탄소 기재가 고도로 다공성인 경우, 얼마나 많은 탄소, 수소, 질소, 및 황이 존재하는지를 결정하기 위한 연소 분석에 의해 반응 화합물과 탄소 기재의 반응 산물을 분석할 수 있다.
- [0080] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 탄소 및 황을 포함하며, 여기서 매체의 황 함량은 반응 산물의 총 질량을 기준으로 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 6.0, 8.0, 또는 심지어 10.0 질량% 이상이다.
- [0081] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 탄소 및 질소를 포함하며, 여기서 질소 함량은 반응 산물의 총 질량을 기준으로 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.4, 2.5, 2.7, 3.0, 4.0, 5.0, 7.0, 또는 심지어 10.0 질량% 질소를 초과한다.
- [0082] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 반응 산물의 총 질량을 기준으로 4.0, 4.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.0, 12.0, 15.0, 또는 심지어 22.0 질량% 초과의 질소와 황의 합계를 포함한다.
- [0083] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체에는 수소가 실질적으로 없으며, 반응 산물의 총 질량을 기준으로 0.40, 0.30, 0.20, 0.10, 0.05, 또는 심지어 0.01 질량% 미만의 수소를 포함한다.
- [0084] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체에는 금속이 실질적으로 없으며, 다시 말해서, 반응 산물의 총 질량을 기준으로 1, 0.5, 0.1, 또는 심지어 0.05 질량% 미만의 금속을 포함한다.
- [0085] 일 실시 형태에서는, 견과 껍질 또는 석탄으로부터 제조된 탄소와 같은 식물-유래 재료에 있어서 고유한 금속의 낮은 수준으로 인해, 금속(예를 들어 칼슘, 마그네슘, 철 등)은 본 개시의 매체 내에 낮은 수준으로 존재할 수 있다.
- [0086] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 CN_pS_r을 포함하며, 여기서 p 및 r은 독립적으로 0 초과이다. 일 실시 형태에서, p는 0.004, 0.008, 0.013, 0.020, 0.025, 0.035, 0.045, 0.065, 또는 심지어 0.10 초과일 수 있고, r은 0.004, 0.006, 0.008, 0.015, 0.025, 0.035, 또는 심지어 0.42 초과일 수 있다.
- [0087] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 CO_xS_y를 포함하며, 여기서 일 실시 형태에서, x는 0이거나 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 또는 심지어 0.05 이상이고; 0.07, 0.08, 0.09, 0.1, 0.12, 0.15, 또는 심지어 0.2 이하이며; y는 0.001, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 또는 심지어 0.06 이상이고; 0.12, 0.14, 0.15, 0.16, 0.18, 0.2, 0.22, 0.25, 0.3, 0.35, 또는 심지어 0.4 이하이다. 일 실시 형태에서, 탄소 기재는 CO_xS_y로 본질적으로 구성된 표면을 가지며, 이는 그 표면이 반드시 탄소, 산소, 및 황을 포함하고, 다른 원자가 본 발명의 기본적이고 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 한 다른 원자 또한 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 다시 말해서, 탄소, 산소, 및 황 이외에, 기재의 표면은 총 10% 미만 또는 심지어 5% 미만의 다른 원자를 포함한다. 이들 다른 원자는 시재료 및/또는 열 처리 중에 사용되는 분위기에서 유래할 수 있다. 불순물은 전형적으로 조성물의 중량을 기준으로 특정 불순물 원자가 5%, 2%, 1%, 0.1%, 0.05%, 또는 심지어 0.01% 미만이다.
- [0088] 일 실시 형태에서, 반응 산물의 탄소, 산소, 및 황은 서로 화학적으로 상호작용하며, 이는 이들 원소가 화학적으로 결합(즉, 인접한 원소들 사이의 공유 화학 결합)될 수 있거나, 비-인접한 원소들 사이의 더 약한 상호작용, 예를 들어 수소 결합이 존재할 수 있음을 의미한다.
- [0089] 일 실시 형태에서, 본 개시의 조성물은 높은 열 안정성을 갖는다. 예를 들어, CO_xS_y를 포함하는 탄소 기재에 있어서, 황의 비등점보다 아주 높은 800°C 이하의 온도에서 질소 하에 유의적인 중량 손실이 관찰되지 않았으며, 이는 이들 조성물이 시재료의 단순한 물리적 혼합물이 아님을 나타낸다.
- [0090] 본 개시의 조성물의 분석에 기초하여, 하나 이상의 실시 형태에서, 황 및 산소는 탄소 기재의 표면 상에 화학적으로 결합된다. 산소 및 탄소는 탄소 기재의 표면의 통합 부분(integral part)이며, 400°C로의 가열에 의해 쉽게 제거되지 않는다. 구조 및 결합의 성질은 복잡하다. CO_xS_y를 포함하는 탄소 기재의 신중하게 디콘볼루션된(deconvoluted) XPS(X-선 광전자 분광법) 스펙트럼은 황이, S2p_{3/2} 결합 에너지가 약 162.0, 164.3, 165.8, 및 168.9 eV[C(1s) = 285.0 eV]인 4개의 상이한 화학적 환경에 있다는 것을 나타낸다. 따라서, 이들은 3개의 형식 원자가 상태 [S(VI), S(IV) 및 S(II)] 및 4개의 상이한 화학적 환경에서 화학적으로 결합된 황을 함유한다. 이들 화학적 환경은 (1) SO₄²⁻ 또는 유기 설폰, C-SO₂-C에서와 같은 S(VI), (2) 유기 설록사이드, C-SO-C에서와 같은 S(IV), (3) 티오펜에서와 같은 S(II), 및 (4) 유기 설파이드, C-S-C 또는 다이설파이드, C-S-S-C에서와 같은 S(IV)이다.

은 S(II)이다.

[0091] 일 실시 형태에서, 반응 산물은 벌크 밀도(bulk density)가 0.50, 0.57, 0.60 초과, 또는 심지어 0.65 g/cc 초과이다.

[0092] 일 실시 형태에서, 반응 산물은 회분 함량이 4% 미만 또는 3% 미만, 또는 심지어 2% 미만이다.

[0093] 황은 부패한 계란 냄새와 연계되어 있고, 본 개시는 수용액(예를 들어, 음용수)의 처리에서의 사용에 관한 것이므로, 음용수의 처리를 위해 황-함유 재료를 사용하는 것을 단념할 수 있다. 그러나, 유리하게는, 본 명세서에 개시된 반응 산물이 황을 포함하고, 일부 경우에는 다량의 황(예를 들어, 10중량%)을 포함하지만, 반응 산물은 뚜렷한 냄새를 갖지 않는다.

[0094] 탄소 블록

[0095] 일 실시 형태에서, 반응 산물은 매트릭스 내에 배치되어 여과기를 형성한다. 매트릭스는 튜브의 표면 상에, 또는 수용액이 통과할 수 있는 또 다른 구조에서 웹, 중합체-함유 복합 블록일 수 있다. 일 실시 형태에서, 반응 산물은 폴리에틸렌, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌, 또는 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 같은 결합제 재료와 블렌딩되고 압축될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응 산물은 블로운 미세섬유(blown microfiber)와 같은 웨브 내로 로딩될 수 있으며, 이는 본 명세서에 전체적으로 포함된 미국 공개 제2009/0039028호(Eaton et al.)에 기재된 바와 같이 치밀화되거나 치밀화되지 않을 수 있다.

[0096] 일 실시 형태에서, 본 개시의 반응 산물을 포함하는 매트릭스는 산화물 또는 규산염의 형태인 티타늄 입자를 추가로 포함한다. 이들 입자를 매트릭스에 첨가하여 납과 같이 바람직하지 않은 금속의 제거를 개선할 수 있다. 전형적으로, 이들 입자의 크기는 20 내지 50 미크론이다.

[0097] 반응 산물의 중량/여과기의 총 중량(반응 산물, 매트릭스, 및 부가적 첨가제를 포함함)으로 표현되는 로딩은 사용되는 매트릭스에 따라 변동될 수 있다. 일 실시 형태에서, 반응 산물의 양은 여과기의 10, 25, 40, 50, 60, 75, 또는 심지어 80 질량% 이상; 90, 92, 95, 97, 또는 99 질량%, 또는 심지어 100 질량% 이하를 차지한다. 예를 들어, 탄소 블록을 사용하는 경우, 여과기는 약 50 내지 85 질량%의 반응 산물을 포함할 수 있는 반면에, 탄소 로딩된 웨브의 경우, 여과기는 약 80 내지 95 질량%의 반응 산물을 포함할 수 있다.

[0098] 일 실시 형태에서는, 반응 산물을 유체 도관(예를 들어, 적어도 입구 및 출구를 포함하는 하우징 또는 용기) 내에 배치하며, 여기서 유체 도관은 유체 입구 및 유체 출구에 유동적으로(fluidly) 연결된다. 이러한 시스템은 충전충을 포함할 수 있다.

[0099] 제거

[0100] 유체 스트림, 특히 액체 유체 스트림, 더욱 구체적으로는 수성 유체 스트림으로부터 클로라민 및/또는 유기 화합물을 제거하기 위해 본 개시의 매체를 사용할 수 있다.

[0101] 클로라민은 암모니아와 염소(하이포클로라이트) 사이의 수성 반응으로부터 형성된다. 따라서, 암모니아(NH₃)를 염소화 시스템에 첨가하는 단계는 염소를 클로라민으로 전환시킨다. 구체적으로는, 저농도의 모노클로라민(이하, "클로라민"으로 지칭됨)이 식수원의 소독으로부터 발생된다. 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 수용액을 본 개시의 매체와 접촉시킨 후, 생성된 수용액은 감소된 양의 클로라민을 포함한다.

[0102] 음용수 공급 내에서 확인되는 통상의 유기물은 트라이할로메탄과 같은 소독 부산물을 포함하며, 그 중의 일례는 클로로포름이다. 클로로포름은 국립 위생 협회(National Sanitation Foundation) NSF /ANSI 표준 53("음용수 처리 단위, 건강 효과(Drinking water Treatment Units, Health Effects)")에 의해 휘발성 유기 화합물 감소 주장에 대한 대리지표(surrogate)로서 사용된다. 휘발성 유기 화합물의 제거를 위한 여과 매체의 제거 능력의 측정은, 물 중의 300 ppb 클로로포름으로 여과 매체를 시험하고 15 ppb 돌파가 관찰될 때까지 처리된 갤런을 측정하는 것이다. 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 수용액을 본 개시의 매체와 접촉시킨 후, 생성된 수용액은 감소된 양의 유기 화합물을 포함한다.

[0103] 상기 참조된 본 출원인들의 이전 출원에서, 황 함유 화합물 및/또는 황- 및 질소-함유 화합물과 같은 다양한 반응물의 존재 하에 탄소 기재를 열 처리하는 단계는 클로라민 제거에 대해 활성인 재료를 유발했다는 것이 확인되었다. 이들 재료는, 클로라민 제거를 위해 상업적으로 시판되는 것들을 포함하는, 처리되지 않은 활성탄에 비교하여, 수용액으로부터의 클로라민의 제거에 있어서 유사하거나 심지어 더 높은 활성을 갖는 것으로 확인되었다. 이전에는, 목재계 탄소 기재를 주로 연구하였는데, 이는 (a) 지금까지 최상의 입수 가능한 클로라민 제거

탄소가 목재계 탄소였고, (b) 클로라민 감소가 기공 확산(즉, 탄소 기공 내로의 클로라민의 확산 및 기공으로부터의 반응 산물의 역 확산)에 의해 제한되는 것으로 생각되었기 때문이다. 따라서, 더 큰 기공 크기를 갖는 목재계 탄소가 바람직한 것으로 생각되었다.

[0104] 그러나, 본 출원인들의 연구에서는, 코코넛 껌질계 탄소 기재로부터 제조된 탄소 설파이드(CxSz)를 포함하는 반응 산물이 목재계 탄소 기재 만큼 높은 클로라민 제거 동역학 및 클로라민 용량을 나타냈다. 추가로, 하기 실시예에 나타낼 바와 같이, 본 개시의 매체는 유기 화합물의 제거를 위한 그의 용량을 유지했으며, 이는 탄소 기재의 기공 내로의 흡착을 통해 제거되는 것으로 생각된다. 따라서, 이론에 의해 제한되고자 하는 것은 아니지만, 반응 화합물과의 탄소 기재의 열 처리는 반응시에 다공성 탄소 기재의 기공을 실질적으로 차단하지 않는 것으로 믿어진다.

[0105] 일 실시 형태에서, 코코넛 껌질계 탄소 기재 및 황을 포함하는 반응 화합물의 열 처리로부터 제조된 반응 산물은, 특별히 클로라민 제거를 위해 시판되는 현재 구매 가능한 여과 매체, 및/또는 목재계 탄소 기재 상에 본 명세서에 개시된 열 처리를 사용하여 제조한 여과 매체보다 클로라민 및 유기 화합물의 제거 양자 모두에 대해 개선된 용량 및/또는 반응 속도를 제공한다는 것을 발견하였다.

[0106] 용액을 매체와 접촉시킬 경우, 본 개시의 매체는 수용액 내의 클로라민 및 유기 화합물의 양을 감소시킨다. 일 실시 형태에서, 수용액은 3 ppm 내지 0.5 ppm 미만의 클로라민을 포함한다. 매체와 접촉시에, 수용액의 클로라민 함량은 0.1 ppm 이하로 감소된다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 3 ppm 클로라민을 포함하는 용액으로 시험할 경우, 클로라민의 양은 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99% 이상, 또는 심지어 100% 만큼 감소된다. 일 실시 형태에서, 수용액은 약 300 ppb 유기 화합물을 포함하며, 이를 매체와 접촉시에, 수용액의 유기 화합물 함량은 15 ppb 미만으로 감소된다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 15 ppb 클로로포름을 포함하는 용액으로 시험할 경우, 유기 화합물의 양은 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99% 이상, 또는 심지어 100% 만큼 감소된다. 다른 실시 형태에서, 수용액은 1 ppb 미만의 유기 화합물을 포함하며, 이를 매체와 접촉시에, 수용액의 유기 화합물 함량은 0.5 ppb 미만으로 감소된다. 예를 들어, 다른 실시 형태에서, 1 ppb 클로로포름을 포함하는 용액으로 시험할 경우, 유기 화합물의 양은 50%, 60%, 70%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99% 이상, 또는 심지어 100% 만큼 감소된다.

[0107] 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 열 처리는 클로라민 및/또는 염소를 제거하기 위한 탄소 기재의 용량을 개선한다. 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 클로라민 제거를 위한 높은 용량(예를 들어, 반응 산물의 부피 당 제거되는 클로라민의 양을 기준으로 0.1 g/cc, 또는 심지어 0.2 g/cc 이상)을 갖는다. 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체를 사용하여 제조한 여과기 매체는 유기 화합물 제거를 위한 높은 용량(예를 들어, 반응 산물의 부피 당 제거되는 클로로포름의 양을 기준으로 0.05 g/cc, 0.1 g/cc, 또는 심지어 0.2 g/cc 이상)을 갖는다. 용량, 및 따라서 물의 처리량은 만족할만한 긴 수명을 갖는 필터를 설계하기 위해 중요하다.

[0108] 본 명세서에 개시된 반응 산물을 포함하는 탄소 블록 샘플의 용량(또는 수명)은 유출액 내의 클로라민의 농도가 0.5 mg/L 초과로 상승하기 전에 달성된 처리량으로서 보고된다. 일 실시 형태에서, 3 ppm 클로라민으로 시험할 경우, 매체는 9.5 sec의 공충 접촉 시간(empty bed contact time)에서 클로라민에 대해 3 ppm에서 매체의 그램 당 0.05, 0.1 또는 심지어 0.19 g 클로라민 이상의 용량을 가질 것이다.

[0109] 여과 매체를 설계할 때, 문제의 오염물질과 신속하게 반응할 수 있는 매체를 갖는 것이 또한 유리하다. 본 명세서에 개시된 반응 산물을 사용하여 제조한 여과 매체는 빠른 반응 속도를 제공할 수 있으며, 따라서 클로라민 및/또는 유기 화합물을 3 내지 5초 만큼 낮은 공충 접촉 시간으로 제거하기 위한 양호한 성능을 생성한다는 것이 확인되었다. 공충 접촉 시간은 필터의 체적(갤론으로)을 물 유동 속도(초 당 갤론으로)로 나눈 것으로 정의된다. 클로라민 및/또는 유기 화합물을 신속하고 효과적으로 제거하는 능력은 여과기의 요구되는 크기를 감소시키기 위해 중요하다. 많은 응용에서, 공간은 제한되고, 따라서 필터 체적을 "소형화"하는 것이 고객 수용을 위해 중요하다. 공간이 제한되는 응용은 냉장고 여과기, 수도꼭지의 단부 여과기, 조리대 여과기, 휴대용 및 가정용 투석 시스템을 위한 여과기, 중력식 유동 기기(피쳐) 및 진입 지점 가정용 여과기(point-of-entry house filter)를 포함한다. 그러므로, 본 명세서에 개시된 매체는 물로부터 클로라민 및 유기 화합물 제거가 실현 가능하고 고객을 위해 바람직한 응용의 범위를 연장할 수 있다. 현재, 상기 언급된 응용을 위한 이러한 여과기는 넓은 범위의 사용자에게 실용적이 되기에는 너무 크거나 너무 낮은 용량일 것이다.

[0110] 본 명세서에 개시된 바와 같은 반응 산물은 하기의 응용에 유용할 수 있다: 가정용 또는 상업용 사용 지점(point-of-use) 또는 진입 지점 여과기, 및 수성 스트림 내의 오염물질(예를 들어 클로라민, 유기 화합물 등)의 제거를 위한 투석용수용 여과기.

- [0111] 본 명세서에 개시된 바와 같은 반응 산물은 클로라민 및/또는 유기 화합물을 제거하기 위해 사용할 수 있을 뿐 아니라, 다른 오염물질을 제거하기 위해서도 또한 사용할 수 있다. 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 양자 모두 2013년 3월 12일자로 출원된 미국 출원 제61/777,013호 및 제61/777,010호에 나타난 바와 같이, 반응 산물을 사용하여 수은 및/또는 염소를 제거할 수 있다. 일부 경우에는, 물 공급의 변화, 처리원으로부터 사용 지점까지의 오염물질에 대한 수용액의 노출로 인해, 최종 사용자가 그들의 수성 스트림 내에 어느 오염물질이 존재하는지 알지 못할 수 있다. 따라서, 각각의 오염물질에 대해 특이적인 다중 여과기가 필요할 수 있다. 다양한 오염물질을 제거할 수 있는 여과 매체를 갖는 것은 접용 공간 크기(foot-print size) 및/또는 비용을 절약 할 수 있다. 일부 경우에는, 최종 사용자가 알거나 모르는 중에, 물 공급의 처리가 변화할 수 있으며, 따라서 업스트림에서 발생한 변화와 함께 변화할 필요가 없는 여과 매체를 갖는 것이 유리할 것이다.
- [0112] 본 개시의 일 실시 형태에는, 클로라민, 염소, 유기 화합물(예를 들어, 클로로포름과 같은 트라이할로메탄), 및 수은으로부터 선택된 2개 이상의 오염물질을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 수용액을 접촉시킴으로써(여기서 다공성 탄소 기재는 1.5 질량% 이상의 황을 포함함), 매체가 2개 이상의 오염물질의 양을 감소시키는 단계를 포함하는, 수용액으로부터 다양한 오염물질을 제거하는 방법이 제공된다.
- [0113] 다른 실시 형태에는, 탄소 및 황을 포함하는 매체가 개시되며, 여기서 매체는 클로라민, 유리 염소, 수은, 및 트라이할로메탄(클로로포름에 의해 예시됨) 중 하나 이상을 제거하는 능력을 갖고, 여기서 매체 및 결합제를 포함하는 복합 탄소 블록 여과기의 여과 용량은 탄소 블록 부피의 리터 당 5000 리터의 물 이상이며, 여기서 여과 용량은 국립 위생 협회 표준 53(수은 및 클로로포름에 대한) 및 42(클로라민 및 염소에 대한) 프로토콜에 따라 시험할 경우에 약 2.4 sec(\pm 5%) 공충 접촉 시간에서 측정된다. 시험 방법의 개시에 대해서는, 하기 실시예 섹션, 및 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 양자 모두 2013년 3월 12일자로 출원된 미국 출원 제61/777,013호 및 제61/777,010호를 참조한다.
- [0114] 본 개시의 다른 실시 형태에는, 수용액의 여과를 위한 매체가 제공되며, 여기서 국립 위생 협회 표준 53 및 42 프로토콜에 따라 약 2.4 sec(\pm 5%) 공충 접촉 시간에서 시험할 경우에 매체는 하기의 용량을 포함한다: 3ppm 클로라민으로 시험할 경우에 매체의 그램 당 0.05, 0.06, 0.07, 0.08, 또는 심지어 0.1 g 클로라민 이상, 2 ppm 염소로 시험할 경우에 매체의 그램 당 0.5, 0.7, 0.8, 또는 심지어 1g 염소 이상; 150 ppb 유기 화합물(클로로포름에 의해 측정할 때)로 시험할 경우에 매체의 그램 당 0.002, 0.003, 0.004, 또는 심지어 0.0050 g 유기 화합물 이상; 및 수은으로 시험할 경우에 매체의 그램 당 0.002, 0.003, 0.004, 0.005, 또는 심지어 0.007 g 수은 이상. 시험 방법의 개시에 대해서는, 하기 실시예 섹션, 및 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 양자 모두 2013년 3월 12일자로 출원된 미국 출원 제61/777,013호 및 제61/777,010호를 참조한다.
- [0115] 본 개시의 예시적인 실시 형태는 하기의 것들을 포함하나 이로 제한되지 않는다.
- [0116] 실시 형태 1.
- [0117] 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및
- [0118] 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 다공성 탄소 기재는 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는, 수용액으로부터 클로라민 및 유기 화합물을 제거하는 방법.
- [0119] 실시 형태 2. 실시 형태 1에 있어서, 다공성 탄소 기재가 주로 미세다공성인 방법.
- [0120] 실시 형태 3. 실시 형태 1 또는 실시 형태 2에 있어서, 다공성 탄소 기재의 표면이 CO_xS_y 의 화학종을 포함하며, 여기서 x는 0.1 이하이고, y는 0.005 내지 0.3인 방법.
- [0121] 실시 형태 4. 실시 형태 1 내지 실시 형태 3 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 다공성 탄소 기재가 질소를 추가로 포함하며, 황과 질소의 합계가 4.0 질량% 이상인 방법.
- [0122] 실시 형태 5. 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 다공성 탄소 기재가 활성탄인 방법.
- [0123] 실시 형태 6. 실시 형태 1 내지 실시 형태 5 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 매체의 0.2 질량% 이상이 XPS 표면 분석에 기초하여 0보다 더 높은 산화 상태인 황을 포함하는 방법.
- [0124] 실시 형태 7. 실시 형태 1 내지 실시 형태 6 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 매체의 벌크 밀도가 0.6 g/cc 초과인 방법.

- [0125] 실시 형태 8. 실시 형태 1 내지 실시 형태 7 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 매체의 회분 함량이 3% 미만인 방법.
- [0126] 실시 형태 9. 실시 형태 1 내지 실시 형태 8 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 매체가 매트릭스 내에 배치되며, 여기서 매트릭스는 중합체 매트릭스인 방법.
- [0127] 실시 형태 10. 실시 형태 9에 있어서, 매체가 티타늄을 포함하는 입자를 추가로 포함하는 방법.
- [0128] 실시 형태 11.
- [0129] 0.5 ppm 이상의 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 1.5 질량% 이상의 황을 갖는 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 접촉시키는 단계, 및 용출액을 수집하는 단계를 포함하며, 여기서 용출액은 0.1 ppm 미만의 클로라민을 포함하는, 수용액으로부터 유기 화합물을 제거하는 방법.
- [0130] 실시 형태 12.
- [0131] (i) 탄소 지지체의 표면 및 (ii) 황을 포함하는 반응 화합물의 열 처리에 의해 제조된 매체를 제공하는 단계; 및
- [0132] 매체를 클로라민 및 유기 화합물을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,
- [0133] 여기서 매체와의 접촉 후에 수용액은 감소된 양의 클로라민 및 감소된 양의 유기 화합물을 갖는 방법.
- [0134] 실시 형태 13. 실시 형태 12에 있어서, 열 반응 산물이 (iii) 질소를 포함하는 반응 화합물을 추가로 포함하는 방법.
- [0135] 실시 형태 14. 실시 형태 12 또는 실시 형태 13에 있어서, 황을 포함하는 반응 화합물이 원소 황, 황 산화물, 황화수소, 황의 산소산 음이온을 함유하는 염, 및 그의 조합 중 하나 이상으로부터 선택되는 방법.
- [0136] 실시 형태 15. 실시 형태 12 내지 실시 형태 14 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 열 처리가 445°C 초과의 온도에서 불활성 분위기 중에 수행되는 방법.
- [0137] 실시 형태 16. 실시 형태 12 내지 실시 형태 15 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 3 ppm 클로라민을 포함하는 용액으로 시험할 경우에 클로라민의 양이 80% 이상 만큼 감소되는 방법.
- [0138] 실시 형태 17. 실시 형태 12 내지 실시 형태 16 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 15 ppb 클로로포름을 포함하는 용액으로 시험할 경우에 유기 화합물의 양이 95% 만큼 감소되는 방법.
- [0139] **실시예**
- [0140] 본 개시의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 열거된 특정 재료 및 그의 양과 더불어 다른 조건 및 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율, 및 비는 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0141] 모든 재료는, 예를 들어 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 달리 언급되거나 명백하지 않는 한, 당업자에게 공지되어 있다.
- [0142] 하기 실시예에서는 이러한 약어가 사용된다: g = 그램, hr = 시간, in = 인치, kg = 킬로그램, min = 분, mol = 몰; M = 몰농도, cc = cm³, cm = 센티미터, mm = 밀리미터, mL = 밀리리터, L = 리터, N = 노르말 농도, psi = 평방 인치 당 압력, 및 wt = 중량.
- [0143] **방법**
- [0144] **클로라민 시험**
- [0145] 물 샘플의 클로라민 함량은 샘플 내의 총 염소 함량으로부터 결정되었다. 해치 컴퍼니(Hach Company)가 USEPA 방법 330.5에 상응한다고 주장하는 DPD 총 염소 방법(DPD Total Chlorine Method)인 해치 방법(Hach Method) 8167에 의해 총 염소(OCl⁻ 및 클로라민) 농도를 측정하였다. 해치 컴퍼니가 EPA 방법 330.5에 상응한다고 주장하는 DPD 유리 클로라민 분석법인 해치 방법 8021에 의해 유리 염소(OCl⁻) 농도를 주기적으로 측정하였다. 유리 염소는 무시할 수 있는 농도(< 0.2 ppm)로 유지되었으며, 따라서 총 염소 분석은 물 중의 클로라민의 농도의 양호한 근사(good approximation)인 것으로 간주되었다. 모든 시약 및 기기는 표준 해치 방법에 기재되어 있는 것들이었으며, 콜로라도주 러브랜드 소재의 해치 컴퍼니로부터 입수될 수 있다.

[0146] 클로라민 제거 시험

[0147] 유수식(flow-through) 시스템 내의 클로라민 용량은 유수식 시험 방법에 의해 평가하였다. 7.6 ± 0.25 의 pH; 200 내지 500 mg/L의 총 용해 고체; 170 mg/L 미만의 CaCO₃로서의 경도; 1 네펠로별 탁도 단위(Nephelometric Turbidity Unit) 미만의 탁도; 및 $20 \pm 3^\circ\text{C}$ 의 온도를 갖는 3 mg/L 수성 클로라민 시험 용액을 제조하였다. 소듐 하이포클로라이트 용액의 첨가에 이어서 암모늄 클로라이드 용액의 첨가에 의해 클로라민 농도를 2.7 내지 3.3 mg/L로 제어하였다. pH는 필요한 만큼 수산화나트륨을 첨가함으로써 조절되었다.

[0148] 이어서, 필터 매체의 외부로부터 내부로의 방사상 유동을 가능하게 하는 표준 여과 용기에 말단-캡핑된 탄소 블록 샘플(하기 기재된 바와 같이 제조됨)을 넣었다. 용기에는 입구 및 출구가 장착되었다. 수성 클로라민 시험 용액을 0.13 갤런/분의 유속으로 여과 시스템에 통과시켰다. 이 시험에서, 물 유속은 일정하게 유지되었다.

[0149] 위에 개시된 수성 클로라민 시험 용액은 5 분 동안 여과 시스템을 통해 유동하여 탄소 블록 샘플을 적셨다. 그 후, 유출액의 샘플(탄소 블록 샘플로부터 새어 나감)을 주기적으로 취하고 처리량을 갤론으로 기록하였다. 유출액 샘플을 위에 개시된 클로라민 시험을 사용하여 클로라민에 대해 분석하였다. 이어서 클로라민 유출액 농도를 수성 클로라민 시험 용액 처리량의 함수로서 도시하였다. 최대 유출 클로라민 농도는 0.5 mg/L이다.

[0150] 클로로포름(유기 화합물) 제거 시험

[0151] 클로로포름을 대리지표로 사용하는 유수식 시험 방법에 의해 유기 화합물을 제거하는 용량을 평가하였다. $300 \mu\text{g}/\text{L} \pm 30 \mu\text{g}/\text{L}$ 의 평균 클로로포름 농도를 가진 클로로포름 시험 용액을 제조하였다.

[0152] 필터 매체의 외부로부터 내부로의 방사상 유동을 가능하게 하는 표준 여과 용기에 말단-캡핑된 탄소 블록 샘플(하기 기재된 바와 같이 제조됨)을 넣었다. 용기에는 입구 및 출구가 장착되었다. 수성 시험 용액을 0.13 갤런/분의 유속으로 여과 시스템에 통과시켰다. 물 유동 작동 주기(duty cycle)는 15 min 온 / 15 min 오프 및 16 시간/일이었다.

[0153] 상기 기재된 수성 클로로포름 시험 용액은 5 분 동안 여과 시스템을 통해 유동하여 탄소 블록 샘플을 습윤시켰다. 그 후, 유출액의 샘플(탄소 블록 샘플로부터 새어 나감)을 주기적으로 취하고 처리량을 갤론으로 기록하였다. GC/MS를 사용하여 유출액 샘플을 클로로포름에 대해 분석한 후, 클로로포름 유출액 농도를 수성 클로로포름 시험 용액 처리량의 함수로서 플로팅하였다. 최대 유출액 클로로포름 농도는 15 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이다. 본 방법의 클로로포름에 대한 검출 한계는 0.15 ppb였고 본 방법의 정량 한계는 0.5 ppb였다.

[0154] 수소, 질소, 및 황의 연소 분석

[0155] 샘플에서 탄소, 수소, 질소 및 황의 중량%는 미국 미시간주 세인트 조셉 소재의 래보러토리 이큅먼트 컴퍼니 (Laboratory Equipment Co.)로부터의 LECO TruSpec Micro CHNS 원소 분석기를 사용하여 연소에 의해 측정되었다. 간략하게, 샘플을 기기 안에 두고 대기성 기체로 펴징한다. 이어서 샘플을 산소의 존재 하에 1000°C 초과 까지 가열하여 샘플을 연소한다. 이어서 샘플을 추가의 산화, 환원, 및 미립자 제거를 위해 제2 퍼니스를 통과시킨다. 이어서 연소 기체를 다양한 검출기를 통해 통과시키고 탄소, 수소, 질소 및 황의 함량을 측정한다.

[0156] 설파메타진 표준물질 (>99%, LECO로부터)을 희석하여 1 mg 내지 2.6 mg 설파메타진의 범위의 검정 곡선을 만들었다. CHNS 검출기가 안정화될 때까지 주변 공기로 기기의 베이스라인을 정하였다. 이어서, 3 내지 4개의 빈 도가니를 측정하였고 기기 블랭크(blank)로서 설정하였다. 다음, 설파메타진 표준물질을 분석하여 검정 곡선을 형성하였다. 원소에 대한 설파메타진 표준물질의 절대 표준편차(순수한 균일성 물질에 대한 허용가능한 정확도)는 다음과 같았다: 수소에 대해 $< +/- 0.3$ 중량%, 질소에 대해 $< +/- 0.3$ 중량%, 및 황에 대해 $< +/- 0.3$ 중량%(각각의 원소에 대해 0.10 중량%의 검출 한계를 가짐).

[0157] 샘플의 표면 분석

[0158] 크라토스 액시스 울트라(Kratos Axis Ultra)(상표) XPS 시스템 (메릴랜드주 컬럼비아 소재의 시마즈 코포레이션 (Shimadzu Corp.))을 10^{-9} 토르 미만의 기본 압력에서 사용하여, X-선 광전자 분광법에 의해 샘플의 화학적 상태 및 원소 조성을 분석하였다. 단색 AlK α (1486.6 eV) X-선 광원을 140 와트 (14 KV, 10 mA)에서 작동하였다. 반구형 전자 에너지 분석기는 서베이에 대해 160 eV 및 고 해상도 스펙트럼에 대해 20 eV의 일정한 패스 에너지에서 작동되었다. 결합 에너지 (BE) 눈금은 C 1s 피크의 BE에 상대적으로 눈금을 매겼다. 샘플 표면에 대해 90° 이륙각(take-off angle)에서 스펙트럼을 획득하였다. 데이터 프로세싱은 PHI 멀티팩(MultiPak) V8.2B, 2006 및 카사(Casa) XPS 버전 2.3.16 Dev41 소프트웨어로 수행하였다. 표면 조성은 적절한 스코필드 이온

화 횡단면(Scofield ionization cross section)에 대해 보정한 후 서베이 스펙트럼에서 측정된 광전자 피크 면적으로부터 계산하였다. 보고된 전체적인 원자 농도는 다수의 무작위로 선택된 샘플 영역에서 수집된 서베이 스펙트럼으로부터 유도된 평균값이다. 촉매 관능기의 표면 함량은 C 1s, O 1s, N 1s 및 S 2p 코어 레벨 스펙트럼의 디콘볼루션/곡선 핏팅 분석(deconvolution/curve fitting analysis)에 의해 결정하였다. 곡선 핏팅 분석은 합산 가우스/로렌츠 GL 함수(summed Gaussian/Lorentzian GL function) 및 셜리 유형 백그라운드 감산(Shirley type background subtraction)을 기준으로 하였다.

[0159] 탄소 기재 A

탄소 기재 A는 목재계 활성탄(공칭 80×325 메쉬, 사우스캐롤라이나주 노스 칠스턴 소재의 미드웨스트바코 스페셜티 케미칼스(MeadWestvaco Specialty Chemicals)로부터 상표명 "아쿠아가드 325"로 입수됨)이었으며, 추가의 처리 없이 수령한 상태로 사용하였다. 탄소 기재 A는 물 중의 클로라민, 염소, 맷, 및 냄새를 제거하도록 특별히 설계된 것으로서 현재 상업적으로 시판된다. 그것은 비할 데 없이 높은 클로라민 용량을 갖는다고 하며, 클로라민 감소 용량이 중요한 사용 지점 물 여과기에 선택되는 촉매 탄소이다. 2012년 6월에 개정된 제품 설명서 "아쿠아가드 200 및 325: 촉매 활성탄(AQUAGUARD 200 and 325: Catalytic Activated Carbon)"을 참조한다.

[0160] 탄소 기재 B

탄소 기재 B는 코코넛 껍질 활성탄(공칭 80×325 메쉬, 일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미칼로부터 상표명 "PGW-100MP"로 입수됨)이었다. 그것은 공칭 120 미크론의 평균 입자 크기(median particle size)를 가졌다.

[0161] 실시예 1 탄소 기재

탄소 기재 B를 도가니 내에서 180°C 로 가열한 후, 원소 황(그램 탄소 당 0.2 g 황, 메사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 아에사르(Alfa Aesar)로부터 입수됨, -325 메쉬, 99.5%)을 교반 중에 첨가하였다. 황이 용융되어 탄소 기재 B 내로 혼입되었다.

탄소 기재-황 혼합물을 함유하는 도가니 상에 헬겁게 핏팅되는 뚜껑을 덮었다. 이어서, 550°C 로 평형화된 질소 퍼지 머플 퍼니스에 도가니를 넣고 그 온도에서 30 분 동안 유지하였다. 도가니를 퍼니스로부터 수거하고, 실온 부근으로 냉각시키기 위해 질소-퍼지 용기에 이전하였다.

실시예 1은, 상기 "수소, 질소, 및 황의 연소 분석" 절차에 따라 시험할 경우에 8.44 중량% 황, 0.12 중량% 질소를 갖는 것으로 확인되었으며, 수소는 검출 한계 미만이었다.

[0162] 실시예 2 탄소 기재

상기 실시예 1에 기재된 바와 같이 실시예 2를 제조하고 상기 "표면 분석" 방법에 의해 시험하였다. 실시예 2 탄소 기재는 91.1 원자% 탄소, 0.6 원자% 질소, 2.1 원자% 산소, 및 5.3 원자% 황을 포함하는 것으로 확인되었다. 샘플의 표면 상의 5.3 원자% 황의, 7.4%는 -2 산화 상태였고, 65.9%는 0 산화 상태였으며, 13.4%는 +2 산화 상태였고, 9.5%는 +4 산화 상태였으며, 3.8%는 +6 산화 상태였다.

[0163] 탄소 블록 샘플의 제조

40 cm^3 의 선택된 탄소 기재(80×325 메쉬 공칭 입자 크기)를 블렌더 내에 첨가하였다. 최대 비압축 밀도(uncompressed density)에서 탄소의 부피를 결정하였다. 40 cm^3 의 티코나(Ticona) GUR 2126 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE: ultra high molecular weight polyethylene) 분말(젠테키주 플로랑스 소재의 티코나 엔지니어링 폴리머즈(Ticona Engineering Polymers))을 그의 최대 비압축 밀도에서 측정하고 블렌더에 넣었다. 탄소 및 UHMWPE를 3 분 동안 블렌딩하였다. 이어서, 1.35 in.(34.3 mm) 외경, 0.375 in.(9.5 mm) 내경, 및 3.6 in.(91.4 mm) 길이의 치수를 갖는 중공 원통형 코어를 가진 원통형 형상의 주형에 혼합물을 정량적으로 이전하였다. 미국 특허 제8,206,627호(Stouffer et al.)에 기재된 바와 같이 임펄스 충전을 사용하여 최대 비압축 밀도까지 주형을 충전하였다. 주형을 커버하였고 이어서 50 분 동안 180°C 에서 컨벡션 오븐에서 가열하였다. 가열 후에, 3.1 in.(78.7 mm)의 고정 블록 길이까지 피스톤으로 주형을 즉시 압축하였다. 주형을 실온으로 냉각시키고 생성된 탄소 블록을 주형으로부터 수거하였다. 고온 용융 접착제를 사용하여 블록에 말단 캡을 적용하였다.

상기 기재된 절차에 따라 실시예 1의 탄소 기재, 탄소 기재 A, 및 탄소 기재 B를 각각 개별적으로 탄소 블록 샘플로 제조하였다. 클로라민 제거 시험 및 클로로포름 제거 시험에 따라 탄소 블록을 시험하였다.

실시예 1 및 탄소 기재 A 및 B로 제조한 탄소 블록에 대한, 검출된 클로라민의 양 대 갤런 단위의 처리량을 도

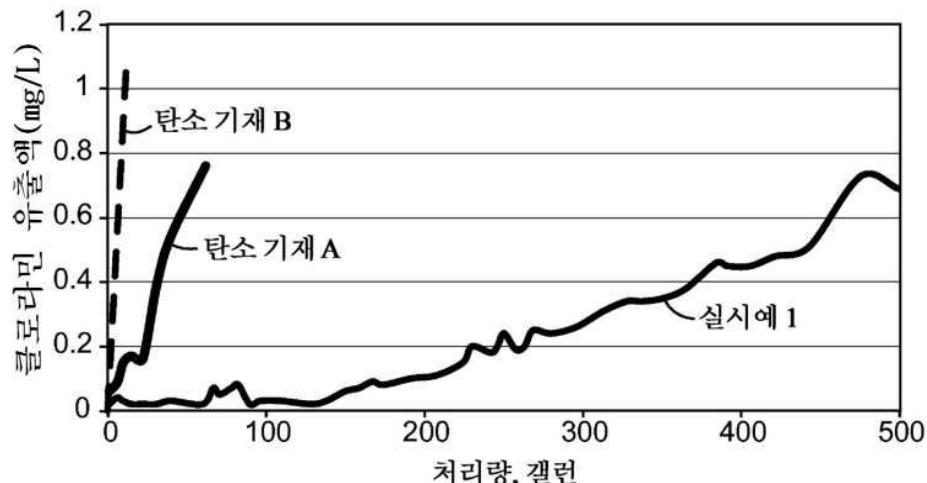
1에 나타낸다. 탄소 블록 샘플의 용량은 유출액 내의 클로라민의 농도가 0.5 mg/L 초과로 상승하기 전에 달성된 처리량으로서 보고된다. 실시예 1 탄소를 가진 탄소 블록의 클로라민에 대한 수처리 용량은 약 440 갤런이고, 탄소 기재 A를 사용하는 탄소 블록에 대해 그것은 약 40 갤런이며, 탄소 기재 B를 사용하는 탄소 블록에 대해 그것은 10 갤런 미만이다.

[0173] 실시예 1 및 탄소 기재 A 및 B로 제조한 탄소 블록에 대한, 검출된 클로로포름의 양 대 갤런 단위의 처리량을 도 2에 나타낸다. 탄소 블록 샘플의 용량은 유출액 내의 클로로포름의 농도가 $15 \mu\text{g/L}$ 초과로 상승하기 전에 달성된 처리량으로서 보고된다. 실시예 1 탄소를 가진 탄소 블록의 클로로포름에 대한 수처리 용량은 약 100 갤런이고, 탄소 기재 A를 사용하는 탄소 블록에 대해 그것은 약 10 갤런이며, 탄소 기재 B를 사용하는 탄소 블록에 대해 그것은 약 100 갤런이다.

[0174] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이, 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시적 목적으로 본 출원에 기술된 실시 형태로 제한되지 않아야 한다. 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 문현의 개시와 본 명세서 사이의 상충 또는 모순이 존재하는 경우에는, 본 명세서가 우선할 것이다.

도면

도면1



도면2

