

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0108294 (43) 공개일자 2014년09월05일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>B01D 39/14</i> (2006.01) <i>C02F 1/58</i> (2006.01) <i>C02F 1/28</i> (2006.01) <i>B01D 15/00</i> (2006.01) <i>B01D 35/00</i> (2006.01)		(71) 출원인 쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
(21) 출원번호 10-2014-7019962		(72) 발명자 스타우퍼 마크 알 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(22) 출원일자(국제) 2012년12월13일 심사청구일자 없음		도일 메레디스 엠 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2014년07월17일		
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/069414		
(87) 국제공개번호 WO 2013/096079 국제공개일자 2013년06월27일		
(30) 우선권주장 61/578,967 2011년12월22일 미국(US)		(74) 대리인 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 금속-함유 미립자를 포함하는 여과 매질

(57) 요약

본 발명은 유체 입구를 유체 출구에 유체적으로 연결하는 도관; 및 유체 도관에 배치된 수 여과 매질을 포함하며; 수 여과 매질은 금속-함유 미립자를 포함하고, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 액체 여과 장치; 및 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법을 기재한다.

(72) 발명자

시들 알렌 알

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

우드 토마스 이

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

유체 입구를 유체 출구에 유체적으로 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관에 배치된 액체 여과 매질을 포함하며; 액체 여과 매질은 금속-함유 미립자를 포함하고, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해(thermolysis) 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온(oxyanion), 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 액체 여과 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 질소-함유 산소음이온이 니트레이트, 니트라이트, 및 이들의 조합을 포함하는 액체 여과 장치.

청구항 3

제1항에 있어서, 황-함유 음이온이 설페이트, 설파메이트, 설파이트, 바이설페이트, 바이설파이트, 티오설페이트, 및 이들의 조합을 포함하는 액체 여과 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 금속-함유 미립자가 황 원자를 실질적으로 함유하지 않는 액체 여과 장치.

청구항 5

제1항 또는 제3항에 있어서, 금속-함유 미립자가 황 원자를 포함하고, 황 원자가 황-함유 음이온으로부터 유래된 액체 여과 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 금속 염의 금속이 구리, 철, 망간, 은 및 이들의 조합인 액체 여과 장치.

청구항 7

클로르아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계 및 수용액을 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법.

청구항 8

금속 염 - 여기서 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 -을 가열하여 열분해 생성물을 형성하는 단계;

열분해 생성물을 냉각하는 단계; 및

냉각된 열분해 생성물을 클로르아민을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하는, 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법.

청구항 9

(a) 탄소 지지체, (b) 금속-함유 미립자 - 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 -, 및 (c) 결합제를 포함하는 탄소 블록(carbon block).

청구항 10

(a) 금속-함유 미립자 - 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된 -; 및 (b) 용융-가공성

(melt-processable) 중합체를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

및 혼합물을 고-주파수 자기장 - 여기서 고-주파수 자기장은 약 10^3 Hz 내지 약 10^{15} Hz 범위에서 진동함 -과 접촉시키는 단계를 포함하는, 복합 탄소 물품의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 금속-함유 미립자를 포함하는 여과 매질(filtration medium)을 기재하며, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해(thermolysis) 생성물을 포함하며, 염은 질소-함유 산소음이온(oxyanion), 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

배경기술

[0002] 클로르아민은 일반적으로 자유 염소를 사용한 염소화에 대한 대안으로서 도시용수 분배 시스템(municipal water distribution system)에서 2차 소독약(disinfectant)으로서 저 농도로 사용된다. 클로르아민 처리된 물의 맛 및 냄새에 대한 우려가 클로르 아민 제거 능력을 갖는 물 여과기에 대한 요구를 증가시키고 있다.

[0003] 탄소 입자, 예컨대 활성탄 입자는 수성 스트림으로부터 클로르아민을 제거하는데 사용되어 왔다. 탄소의 평균 입자 직경을 감소시키고, 탄소층 접촉 시간을 증가시킴으로써 클로르아민의 제거 개선을 성취할 수 있다. 접촉 시간 및 평균 입자 직경과 같은 파라미터가 클로르아민 제거 효율에 영향을 미친다고 공지되어 있지만, 여과 매질의 압력 강하를 유의하게 증가시키지 않으면서 보다 상당한 개선이 바람직하다.

[0004] 미국 특허 제5,338,458호 (카루바(Carrubba) 등)에는 매질을 촉매-활성 탄소질 차르(carbonaceous char)와 접촉시킴으로써 기체 또는 액체 매질로부터 클로르아민을 제거하는 개선된 방법이 개시되어 있다.

[0005] 미국 특허 제6,699,393호 (베이커(Baker) 등)에는 유체 스트림을, 촉매-활성 탄소질 차르와 대조적으로, 질소-함유 분자의 존재 하에서 열분해된 활성탄과 접촉시키는 동안 유체 스트림으로부터 클로르아민을 제거하는 개선된 방법이 제시되어 있다.

발명의 내용

[0006] 현재 입수가능한 여과 매질보다 덜 비싸고/거나 클로르아민의 제거에 더 효율적인 여과 매질을 제공하는 것이 바람직하다. 일부 예에서, 탄소의 고체 블록(solid block)을 제공하여 클로르아민을 제거하는 것이 또한 바람직하다. 다른 예에서, 패킹층에서 사용될 수 있는 과립 물질을 갖는 것이 바람직하다. 또 다른 예에서, 웹-형태로 사용될 수 있는 물질을 제공하는 것이 바람직하다.

[0007] 일 측면에서, 유체 입구를 유체 출구에 유체적으로 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관에 배치된 액체 여과 매질을 포함하며, 액체 여과 매질은 금속-함유 미립자를 포함하고, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 액체 여과 장치를 개시한다.

[0008] 다른 측면에서, 클로르아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계 및 수용액을 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법을 개시하며, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0009] 또 다른 측면에서, 금속 염 - 여기서 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택됨 -을 가열하여 열분해 생성물을 형성하는 단계; 열분해 생성물을 냉각하는 단계; 및 냉각된 열분해 생성물을 클로르아민을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하는, 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법을 개시한다.

[0010] 또 다른 측면에서, (a) 금속-함유 미립자 - 여기서 금속-함유 미립자는 철 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택됨 -; 및 (b) 용융-가공성(melt-processable) 중합체를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및 혼합물을 고-주파수 자기장 - 여기서 고-주파수 자기장은 약 10^3 Hz 내지 약 10^{15} Hz 범위에서 진동함 -과 접촉시키는 단계를 포함하는, 복합

탄소 물품의 제조 방법을 기재한다.

[0011] 상기 개요는 각각의 실시양태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시양태의 상세 사항이 또한 하기의 구체적인 내용에서 설명된다. 다른 특징, 목적 및 이점이 구체적인 내용 및 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 부정관사("a", "an") 및 정관사("the")는 상호 교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고; 및

[0013] "및/또는"은 하나 또는 둘다의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 지시하는데 사용되며, 예를 들어 A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함한다.

[0014] 또한, 본 명세서에서는, 종점(endpoint)에 의한 범위의 언급은 그 범위 내에 포함되는 모든 수(예를 들어, 1 내지 10은 1.4, 1.9, 2.33, 5.75, 9.98 등을 포함함)를 포함한다.

[0015] 또한, 본 명세서에서는, "적어도 하나"의 의미는 1 이상의 모든 수를 포함한다(예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등).

[0016] 본 명세서는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하는 조성물에 관한 것이며, 여기서 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

[0017] 이러한 조성물이 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는데 유용할 수 있음을 발견하였다.

[0018] 금속 염의 열분해 생성물

[0019] 본 명세서의 금속 또 다른 측면에서염에는, 염이 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 것이 포함된다. 바람직한 금속 염에는 수용성이고, 열 분해 온도가 1000 °C 미만인 것이 포함되지만, 더 높은 온도가 사용될 수 있다.

[0020] 질소-함유 산소음이온 염에는 니트레이트 및/또는 니트라이트 이온이 포함될 수 있다.

[0021] 황-함유 음이온은 산소음이온을 포함한다. 황-함유 염에는 설페이트, 설파메이트, 설파이트, 비스설페이트, 비스설파이트 및/또는 티오설페이트가 포함될 수 있다.

[0022] 클로라이드 염은 클로라이드 음이온을 포함하는 염이고, 포스페이트 염은 포스페이트 이온을 포함하는 염이다.

[0023] 금속 염의 금속 부분은 염의 금속을 포함할 수 있지만, 응용수에 존재하는 것이 허용되는 금속이 바람직하다. 예시적인 금속에는 구리, 철, 은 및 망간이 포함된다.

[0024] 본 명세서의 예시적인 금속 염에는 질산제 1철, 황산망간, 질산망간, 황산구리, 및 이들의 조합이 포함된다.

[0025] 본 명세서는 금속 염의 열분해 생성물에 관한 것이다. 열분해는, 금속 염을 금속 염이 (존재하는 경우) 금속-결합수를 방출하기 시작하고. 화합물의 음이온 부분이 분해되기 시작하는 온도 이상에서 가열하는 것을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "열분해 생성물"은 열에 의한 화합물의 해리 또는 분해로부터 유발되는 생성물을 지칭한다. 이러한 열분해 방법은 금속 염의 본성을 상이한 화학양론, 조성 및/또는 상이한 화학 특성을 갖는 물질로 변화시키고, 여기서 염의 적어도 일부는 열적으로 분해되어, 기체로서 휘발됨으로써 제거된다고 여겨진다.

[0026] 일 실시양태에서, 열분해 시, 금속의 산화 상태가 변한다. 예를 들어, 본 명세서의 일 실시양태에서, 열분해 생성물 중의 금속은 예를 들어 Cu^0 , Cu^{+1} , 또는 Fe^{+2} 의 산화 상태를 갖는 금속의 적어도 일부를 포함한다.

[0027] 이론에 얽매이지 않음은 아니지만, 다른 실시양태에서, 금속 염의 열분해는 클로르아민의 분해를 촉매화하는데 개선된 활성을 나타내는 활성 표면 자리를 갖는 물질을 생성한다고 생각된다. 금속 염의 열분해에 의한 이들 표면 자리의 생성은, 비(non)-열분해 방법에 의해서 생성된 유사한 금속 화합물, 예를 들어 보다 전통적인 방법으로부터 유래된 금속 산화물 또는 미분 금속을 사용함으로써 유래된 것보다 우수한 클로르아민 제거 특성을 갖는 물질을 생성한다 (열분해 생성물의 X-선 회절 분석에 의해서 측정됨). 본 명세서에서, 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 여기서 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.

- [0028] 일 실시양태에서, 금속 염은 열 처리되어 열분해 생성물을 형성한다.
- [0029] 다른 실시양태에서, 금속 염은 지지체, 예를 들어 탄소 기재 또는 무기 산화물 기재의 존재 하에서 열 처리된다. 금속 염은 열분해 전에 지지체에 함침될 수 있다. 예를 들어, 금속 염을 용매 중에 용해시키고, 생성된 용액을 지지체와 접촉시킨다. 이어서, 함침된 지지체를 가열하여 지지체의 표면 (기공(pore)의 표면) 상에 배치된 열분해 생성물을 형성한다.
- [0030] 다른 실시양태에서, 용매 중에 용해되기에 충분하지 않게 용해성인 (즉, 실험에 사용되는 용매의 부피 중에 완전히 용해되지 않는) 금속 염은, 용매에 금속 염 및 지지체를 첨가함으로써 지지체에 함침될 수 있다. 이제, 용매에 용해된 금속 염은 지지체로 확산되고, 그 상에 침착되어 금속 염은 시간에 따라서 지지체로 또는 지지체 상에 혼입된다.
- [0031] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, "금속-함유 미립자"는 금속 염의 열분해 생성물 및 탄소 기재 또는 무기 산화물 기재 상에 (연속적으로 또는 불연속적으로) 배치된 금속 염의 열분해 생성물 모두를 포함하며, 이러한 기재는 과립 물질, 분말 물질, 섬유, 튜브 및 폼(foam)을 포함할 수 있다.
- [0032] 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자 생성물은 다공성인 것이 바람직하다. 다공성 본성은 예를 들어, 클로르아민 제거를 위한 더 큰 표면적을 가능하게 할 것이다. 넓은 표면적 (예를 들어, BET (브루나우어 에머트 텔러 방법(Brunauer Emmet Teller method)) 질소 흡착)을 기준으로 적어도 100, 500, 600 또는 심지어는 $700 \text{ m}^2/\text{g}$; 및 최대 1000, 1200, 1400, 1500, 또는 심지어는 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 갖는 것이 바람직하다. 이러한 넓은 표면적은 상당히 다공성인 탄소 기재 또는 무기 산화물 기재를 사용하고/하거나 생성된 생성물의 입자 크기를 감소시키기 위해서 적용되는 물리적 기술 (예컨대, 파쇄 또는 분쇄)를 적용함으로써 성취될 수 있다.
- [0033] 탄소 기재 및 무기 산화물 기재
- [0034] 일 실시양태에서, 열분해 생성물은 지지체, 예컨대 탄소 또는 무기 산화물 기재의 표면 상에 배치된다. 이것은 탄소 또는 무기 산화물 기재가 기재로 통과하거나 또는 기재의 표면에 잔류할 수 있는 열분해 생성물을 위한 지지체를 제공할 수 있기 때문에 이로울 수 있다. 추가로, 탄소 또는 무기 산화물 기재는 또한 클로르아민 제거에 보완적인 추가의 제거 능력, 예를 들어 유기물, 자유 염소, 또는 금속의 제거를 제공할 수 있다.
- [0035] 탄소 기재의 모폴로지(morphology)는 특별히 제한되지 않으며, 비(non)-미립자, 미립자 또는 응집물을 포함할 수 있다. 추가로 예시적인 모폴로지에는 탄소 블록, 탄소 모노리쓰(monolith), 폼, 필름, 섬유 및 나노미립자, 예컨대 나노튜브 및 나노구체가 포함된다. 비-미립자는 식별가능한 별개의 입자로 구성되지 않은 기재이다. 미립자 기재는 식별가능한 입자를 갖는 기재이며, 여기서 입자는 구형 또는 불규칙 형상일 수 있고, 평균 직경이 적어도 0.1, 1, 5, 10, 20, 또는 심지어는 40 마이크로미터 (μm) 내지 최대 75 μm , 100 μm , 500 μm , 1 밀리미터 (mm), 2 mm, 4mm, 6.5 mm, 또는 심지어는 7 mm이다. 응집물 (또는 복합물)은 보다 작은 입자가 서로 또는 더 큰 담체 입자 또는 표면과 합쳐지거나 또는 공동집(conglomeration)됨으로써 형성된다. 응집물은 자립형(free standing) (중력에 대항하여 스스로-지지함(self-supporting))일 수 있다.
- [0036] 전형적으로, 탄소 기재의 모폴로지는 적용을 기준으로 선택될 것이다. 예를 들어, 본 명세서의 조성물이 기체 또는 액체가 통과되는 층에서와 같은 낮은 압력 강하를 요구하는 적용에 사용되는 경우, 큰 입자 크기를 갖는 미립자가 바람직하다. 다른 예에서, 탄소 블록 모노리쓰에서 사용되는 경우, 20 내지 200 마이크로미터의 입자 크기가 바람직할 수 있다.
- [0037] 상업적으로 입수가 가능한 탄소 기재에는 다음이 포함된다.미드 웨스트바코 코프(Mead Westvaco Corp) (미국 버지니아주 리치몬드 소재)에서 상표명 "RGC" 하에 입수가 가능한 과립 활성탄이 수 처리에 바람직할 수 있다. 쿠라레이 케미컬 코., 엘티디(Kuraray Chemical Co., LTD) (일본 오카야마 소재)에서 상표명 "KURARAY PGW" 하에 입수가 가능한 활성 코코넛 탄소가 또한 사용될 수 있다.
- [0038] 탄소 기재의 기공 크기는 적용을 기초로 선택될 수 있다. 탄소 기재는 미세다공성(microporous) 탄소, 거대다공성(macroporous) 탄소, 메조다공성(mesoporous) 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0039] 탄소 기재는 결정질 흑연 도메인의 더 큰 영역을 함유할 수 있거나 또는 이들은 실질적으로 무질서(disordered)할 수 있다. 실질적으로 무질서하고 넓은 표면적을 갖는 탄소 기재가 특히 유용하다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 실질적으로 무질서하다는 것은 탄소 기재의 면내(in-plane) 도메인 크기가 약 1 내지 10 nm인 것을 의미한다.

- [0040] 일 실시양태에서, 탄소 기재는 활성탄, 즉 고도로 다공성 (즉, 단위 부피 당 기공의 수가 많음)이도록 가공되어 넓은 표면적을 부여하는 활성탄으로 구성된다.
- [0041] 무기 산화물 기재의 모폴로지는 특별히 제한되지 않으며, 비-미립자, 미립자, 또는 응집물을 포함할 수 있다. 예시적인 모폴로지에는 섬유 및 나노입자, 예컨대 나노튜브 및 나노구체가 포함된다.
- [0042] 무기 산화물 기재에는 예를 들어, 이산화규소 (실리카), 지르코니아, 티타니아, 세리아, 알루미늄, 철 산화물, 아연 산화물, 주석 산화물, 알루미늄/실리카, 지르코니아-실리카, 점토, 탈크-함유 물질, 스피넬(spinel)-구조화 산화물, 예컨대 마그네슘 알루미늄이트 또는 코발트 철 산화물 등, 및 알루미늄 또는 규소와 다른 금속 산화물 물질의 다른 이원 또는 삼원 산화물이 포함될 수 있다. 무기 산화물은 본질적으로 순수할 수 있지만, 이것은 소량의 안정화 이온, 예컨대 암모늄 및 알칼리 금속 이온을 함유할 수 있거나, 또는 이것은 산화물의 조합, 예컨대 티타니아 및 지르코니아의 조합일 수 있다.
- [0043] 무기 산화물 기재의 기공 크기는 적용을 기초로 선택될 수 있다. 무기 산화물 기재는 미세다공성, 거대다공성, 메조다공성 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 표면적이 넓은 무기 산화물 기재가 특히 유용하다.
- [0044] 지지 물질의 선택은 매우 다양하며, 비제한적으로 알루미늄, 실리카, 제올라이트, 이온 교환 수지 및 다공성 유기 물질, 활성탄, 금속 산화물 및 금속 산화물 프레임워크 (MOF) 물질 및 무기 산화물을 포함할 수 있다. 이들 물질 모두를 서로와 조합하거나 또는 탄소 기재와 조합하여 사용할 수 있다.
- [0045] 열분해 생성물의 제조
- [0046] 상기에 언급된 바와 같이, 금속 염은 단독으로 또는 지지체의 존재 하에서 열 처리되어 열분해 생성물을 형성한다.
- [0047] 열 처리는 공기 환경 또는 불활성 환경, 예컨대 질소 또는 아르곤 환경에서 수행될 수 있다.
- [0048] 열분해 반응이 수행되는 온도인 열분해 온도는 적어도 200, 250, 300, 400, 또는 심지어는 500℃; 및 최대 650, 700, 800, 900, 1000, 1200, 또는 심지어는 1400℃의 온도에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 열분해가 수행되는 온도는, 먼저 처리될 물질 (예를 들어, 금속 염 또는 금속 염 함침 지지체)을 제어된 조건 (분위기 및 가열 속도) 하에서 수행되는 시차 열 분석법(differential thermal analysis)/열 중량 분석법(thermal gravimetric analysis) (DTA/TGA)에 의해서 분석하여 이의 열 분해 거동을 측정함으로써 측정될 수 있다. 이어서, 물질을 분해 개시 온도에서 시작하여 다양한 온도에서 열분해시켜서 시험을 수행함으로써 어느 지점에서 그리고 어떤 조건 (온도, 시간 및 분위기) 하에서 대부분의 활성 물질이 형성되는 지를 결정한다.
- [0049] 일 실시양태에서, 반응 온도가 변할때, 금속 염의 열분해 생성물이 변하고, 금속 염 및 (존재한다면) 사용된 지지체를 기초로 온도를 선택할 수 있으며, 이것은 클로르아민의 보다 효율적인 제거를 제공한다. 예를 들어, 금속 염의 과도한 가열은 반응 생성물의 "과-소성(over-firing)"을 유발할 수 있어서, 물질의 활성이 감소될 수 있다. 일 실시양태에서, 열분해 처리 중의 탄소 지지체의 존재는 분해 온도를 변경할 수 있다.
- [0050] 열분해 생성물은 금속 염 중에 존재하는 원소 만을 포함해야 하지만, 금속 염, (존재한다면) 사용된 지지체 및/또는 열 처리 동안 사용된 분위기에 존재하는 불순물로 인해서 소량의 다른 원소가 존재할 수 있다. 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자는 실질적으로 존재하지 않는다 (즉, 금속-함유 미립자의 총 중량을 기준으로 황 원자 5%, 2%, 1%, 0.1%, 0.05%, 또는 0.01% 미만).
- [0051] 일 실시양태에서, 열분해 생성물은 황을 포함한다. 황의 첨가는 일부 실시양태에서 클로르아민의 제거를 위해서 이로울 수 있다. 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자는 황-함유 음이온으로부터 유래된 황 원자를 포함한다.
- [0052] 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자는 금속-함유 미립자의 총 질량을 기준으로 1.2, 1.3, 1.5, 1.8, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0 또는 심지어는 10.0 질량%를 초과하는 황을 포함한다.
- [0053] 일 실시양태에서, 본 명세서의 금속-함유 미립자는 금속-함유 미립자의 총 질량을 기준으로 0.90, 0.80, 0.70, 0.50, 0.30, 0.10, 0.05, 0.01, 또는 심지어는 0.005 질량% 미만의 질소를 포함한다.
- [0054] 일 실시양태에서, 본 명세서의 금속-함유 미립자는 질소를 포함하며, 탄소 기재의 총 질량을 기준으로 0.50, 0.30, 0.10, 0.05, 0.01, 또는 심지어는 0.005 질량% 미만의 황을 포함한다.
- [0055] 일 실시양태에서, 본 명세서의 금속-함유 미립자는 수소가 실질적으로 존재하지 않으며, 금속-함유 미립자의 총

질량을 기준으로 0.40, 0.30, 0.20, 0.10, 0.05, 또는 심지어는 0.01 질량% 미만의 수소를 포함한다.

[0056] 용도

[0057] 본 명세서의 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자는 여과 매질로서 사용된다. 본 명세서의 조성물의 클로르아민을 제거하는 능력으로 인해서, 본 명세서의 조성물은 여과 매질로서 사용될 수 있다. 본 기술 분야에 공지된 여과 방법이 사용될 수 있다.

[0058] 금속-함유 미립자는 (벌크-방식) 함유되지 않은 채로 사용될 수 있지만, 금속-함유 미립자는 사용의 편의를 위해서 지지 매트릭스 및/또는 용기에 어느 정도 함유되는 것이 바람직하다.

[0059] 본 명세서의 금속-함유 미립자는 분말 형태, 과립 형태 또는 원하는 형태로 형상화되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 금속-함유 미립자는 탄소 기재, 금속 염의 열분해 생성물 및 결합제 물질, 예컨대 폴리에틸렌, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌 또는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 압축 블렌드일 수 있다. 다른 실시양태에서, 본 명세서의 금속-함유 미립자는 웹, 예컨대 블로운 미세섬유에 적재될 수 있으며, 이것은 참고로 본 발명에 포함된 미국 특허 공개 제 2009/0039028호 (이톤(Eaton) 등)에 기재된 바와 같이 압축되거나 또는 압축되지 않을 수 있다.

[0060] 금속-함유 미립자는 강자성(ferromagnetic) 물질을 포함할 수 있기 때문에, 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자는 탄소 지지체, 예컨대 탄소 입자의 일부일 수 있고, 이것은 유도 가열에 의해서 가열되어 복합 블록을 형성할 수 있다. 전형적으로, 탄소 블록 모노리쓰를 제조하는데 있어서, 탄소 입자를 오븐에서 가열하여 탄소 입자를 함께 용융시킨다. 강자성 물질을 사용하는 경우, 고 주파수의 자기장을 사용하여 금속-함유 미립자를 가열하고, 탄소 지지체를 용융되게 하여 카본 블록 모노리쓰를 형성할 수 있다. 일 실시양태에서, 자기장은 약 10^3 Hz 내지 약 10^{15} Hz 범위의 주파수에서 진동할 수 있다.

[0061] 복합 블록을 제조하는데 유도 가열을 사용하면 보다 균일한 가열 및 복합 탄소 블록의 중심으로의 보다 양호한 열 침투가 가능하고/하거나 탄소 블록 복합물의 제조 처리율을 증가시킬 수 있다. 철 염 대 다른 금속 염의 수준을 달리하여 물질의 강자성 특성 및 클로르아민 제거 특성을 최적화할 수 있다.

[0062] 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자를 사용하여 유체 스트림, 특히 액체 유체 스트림, 보다 구체적으로는 수성 유체 스트림으로부터 클로르아민을 제거할 수 있다. 클로르아민은 암모니아와 염소 (하이포클로라이트) 간의 수성 반응으로부터 형성된다. 따라서, 암모니아 (NH_3)를 염소화계에 첨가하면 염소가 클로르아민으로 전환된다. 구체적으로, 저 농도의 모노클로르아민 (이하, "클로르아민"으로 지칭)이 휴대용 수 공급원의 소독으로부터 발생할 수 있다. 일 실시양태에서, 수용액을 본 발명에 기재된 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 접촉시킨 후, 생성된 수용액은 감소된 양의 클로르아민, 예를 들어 적어도 10, 20, 25, 30, 50, 70, 80, 90, 95, 또는 심지어는 100%의 클로르아민 감소율 (하기 실시예 섹션에 기재된 180초에서의 클로르아민 제거 시험에 따라서 측정)을 포함한다. 입자 크기가 감소함에 따라서, 일반적으로 표면적의 증가로 인해서, 클로르아민의 제거 양이 증가할 것이다. 예를 들어, 클로르아민의 제거 백분율은 약 50 마이크로미터의 중간 입자 크기를 사용할 경우 180초에 적어도 50, 70, 90, 또는 심지어는 99% 감소율을 나타낸다.

[0063] 이전의 공개물, 예컨대 문헌 [Vikesland, et al. Environmental Science and Technologies, 200, 34, 83-90]에는 제1 철 이온의 수용성 형태가 이들의 물질에서 클로르아민을 제거하는 역할을 한다고 기재되어 있다. 선행 기술과 달리, 본 명세서의 일 실시양태에서, 금속-함유 미립자에서 클로르아민 제거 활성화에 역할을 하는 금속은 수 중에 제한된 용해도를 갖는다 (즉, 용해도는 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, 1 ppm, 0.5 ppm, 또는 심지어는 0.1 ppm 미만의 금속 이온 농도를 생성한다). 금속-함유 미립자를 물로 세척하는 경우, 금속이 세척수 중에 거의 존재하지 않거나 전혀 존재하지 않으며, 세척된 금속-함유 미립자는 클로르아민 제거에 대한 이의 활성을 보유한다. 일 실시양태에서, 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 세척하는 경우, 이것은 클로르아민의 제거에 대한 이의 본래 활성을 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 또는 심지어는 60%를 초과하게 잃지 않는다. 열분해 생성물은 불용성이거나 또는 용해도가 제한된 것이 이로울 수 있는데, 그 이유는 금속이 고정화 (immobilizing)되어, 처리된 물로 침출되는 것이 방지되고, 금속-함유 미립자가 사용 전에 컨디셔닝되게 할 수 있고/거나 여과 매질의 더 긴 수명을 생성하기 때문이다.

[0064] 본 명세서의 예시적인 실시양태 및 예시적인 실시양태의 조합의 비제한적인 열거를 하기에 개시한다.

[0065] 실시양태 1. 유체 입구를 유체 출구에 유체적으로 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관에 배치된 액체 여과 매질을 포함하며; 액체 여과 매질은 금속-함유 미립자를 포함하고, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생

성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 액체 여과 장치.

- [0066] 실시양태 2. 제1 실시양태에서 있어서, 질소-함유 산소음이온이 니트레이트, 니트라이트, 및 이들의 조합을 포함하는 액체 여과 장치.
- [0067] 실시양태 3. 제1 실시양태에 있어서, 황-함유 음이온이 설페이트, 설파메이트, 설파이트, 바이설페이트, 바이설파이트, 티오설페이트, 및 이들의 조합을 포함하는 액체 여과 장치.
- [0068] 실시양태 4. 제1 실시양태 내지 제3 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 황 원자를 실질적으로 함유하지 않는 액체 여과 장치.
- [0069] 실시양태 5. 제1 실시양태 또는 제3 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 황 원자를 포함하고, 황 원자가 황-함유 음이온으로부터 유래된 액체 여과 장치.
- [0070] 실시양태 6. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속 염의 금속이 구리, 철, 망간, 은 및 이들의 조합인 액체 여과 장치.
- [0071] 실시양태 7. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 수 여과 매질이 지지체를 포함하는 액체 여과 장치.
- [0072] 실시양태 8. 제7 실시양태에 있어서, 열분해 생성물이 지지체의 표면 상에 배치된 액체 여과 장치.
- [0073] 실시양태 9. 제7 실시양태 또는 제8 실시양태에 있어서, 지지체가 탄소질 고체, 무기 산화물 입자 또는 섬유질 입자로부터 선택되는 액체 여과 장치.
- [0074] 실시양태 10. 제8 실시양태 또는 제9 실시양태에 있어서, 지지체가 활성탄인 액체 여과 장치.
- [0075] 실시양태 11. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속 염의 열분해 생성물이 유체 도관에 고정화된 (immobilized) 액체 여과 장치.
- [0076] 실시양태 12. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 다공성인 액체 여과 장치.
- [0077] 실시양태 13. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 금속-함유 미립자의 총 질량을 기준으로 0.90 질량% 미만의 질소를 포함하는 액체 여과 장치.
- [0078] 실시양태 14. 상기 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 금속-함유 미립자의 총 질량을 기준으로 2.0 질량%를 초과하는 황을 포함하는 액체 여과 장치.
- [0079] 실시양태 15. 클로르아민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계 및 수용액을 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 접촉시키는 단계를 포함하고, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법.
- [0080] 실시양태 16. 제15 실시양태에 있어서, 질소-함유 산소음이온이 니트레이트, 니트라이트, 및 이들의 조합을 포함하는 방법.
- [0081] 실시양태 17. 제15 실시양태에 있어서, 황-함유 음이온이 설페이트, 설파메이트, 설파이트, 바이설페이트, 바이설파이트, 티오설페이트, 및 이들의 조합을 포함하는 방법.
- [0082] 실시양태 18. 제15 실시양태 또는 제16 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 황 원자를 실질적으로 함유하지 않는 방법.
- [0083] 실시양태 19. 제15 실시양태 또는 제17 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 황 원자를 포함하고, 황 원자가 황-함유 음이온으로부터 유래된 방법.
- [0084] 실시양태 20. 제15 실시양태 내지 제19 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속 염의 금속이 구리, 철, 망간, 은 및 이들의 조합인 방법.
- [0085] 실시양태 21. 제15 실시양태 내지 제20 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 수용액을 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 접촉시킨 후, 생성된 수용액은 감소된 양의 클로르아민을 포함하는 방법.
- [0086] 실시양태 22. 제15 실시양태 내지 제21 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 금속-함유 미립자의 총 질량을 기준으로 0.90 질량% 미만의 질소를 포함하는 방법.

- [0087] 실시양태 23. 제15 실시양태 내지 제22 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 금속-함유 미립자가 금속-함유 미립자의 총 질량을 기준으로 2.0 질량%를 초과하는 황을 포함하는 방법.
- [0088] 실시양태 24. 금속 염 - 여기서 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택됨 -을 가열하여 열분해 생성물을 형성하는 단계;
- [0089] 열분해 생성물을 냉각하는 단계; 및
- [0090] 냉각된 열분해 생성물을 클로르아민을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하는, 수용액으로부터 클로르아민을 제거하는 방법.
- [0091] 실시양태 25. 제24항에 있어서, 가열을 적어도 200℃의 온도에서 수행하는 방법.
- [0092] 실시양태 26. 제24 실시양태 또는 제25 실시양태에 있어서, 금속 염의 적어도 일부가 가열 단계 동안 지지체에 배치된 방법.
- [0093] 실시양태 27. 제24 실시양태 내지 제26 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 가열을 불활성 분위기에서 수행하는 방법.
- [0094] 실시양태 28. 제24 실시양태 내지 제27 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 열분해 생성물이 열분해 생성물의 총 질량을 기준으로 0.90 질량% 미만의 질소를 포함하는 방법.
- [0095] 실시양태 29. 제24 실시양태 내지 제28 실시양태 중 어느 한 실시양태에 있어서, 열분해 생성물이 열분해 생성물의 총 질량을 기준으로 2.0 질량%를 초과하는 황을 포함하는 방법.
- [0096] 실시양태 30. (a) 탄소 지지체, (b) 금속-함유 미립자 - 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택됨 -, 및 (c) 결합제를 포함하는 탄소 블록.
- [0097] 실시양태 31. 제30 실시양태에 있어서, 결합제가 폴리에틸렌으로부터 선택되는 탄소 블록.
- [0098] 실시양태 32. (a) 금속-함유 미립자 - 여기서 금속-함유 미립자는 금속 염의 열분해 생성물을 포함하고, 염은 질소-함유 산소음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택됨 -; 및 (b) 용융-가공성 중합체를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;
- [0099] 및 혼합물을 고-주파수 자기장 - 여기서 고-주파수 자기장은 약 10^3 Hz 내지 약 10^{15} Hz 범위에서 진동함 -과 접촉시키는 단계를 포함하는, 복합 탄소 물질의 제조 방법.
- [0100] 실시양태 33. 제32 실시양태에 있어서, 용융-가공성 중합체가 초고분자량 폴리에틸렌인 방법.
- [0101] 실시예
- [0102] 본 발명의 이점 및 실시양태들은 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 인용된 특정 물질 및 그 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항도 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 지시되지 않으면 중량 기준이다.
- [0103] 모든 물질은 달리 언급되거나 또는 명백하지 않으면 예를 들어 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 구매가능하거나; 또는 당업자에게 공지되어 있다.
- [0104] 이러한 약어들이 하기 실시예에 사용된다: cc = 입방 센티미터, g = 그램, hr = 시간, in = 인치, kg = 킬로그램, min = 분, mol = 몰; M = 몰 농도, cm = 센티미터, mm = 밀리미터, ml = 밀리리터, L = 리터, N = 노르말(normal), psi=제곱 인치 당 압력, MPa = 메가파스칼, 및 wt = 중량.
- [0105] 시험 방법
- [0106] 겔보기 밀도 측정
- [0107] 질량을 단 샘플을 가장 조밀한 패키징이 성취될 때까지 눈금 실린더에서 눈금을 재어서 샘플 (비교예 및 본 명세서에 따른 실시예에 따라서 제조함)의 겔보기 밀도를 측정하였다. 눈금이 탄소 기재 샘플 부피의 추가 감소를 나타내지 않을 때, 가장 조밀한 패키징이 생성된다고 생각되었다.
- [0108] 클로르아민 시험

[0109] 샘플 중의 총 염소 함량으로부터 물 샘플의 클로르아민 함량을 측정하였다. 해치 컴퍼니(Hach Company)가 USEPA 방법 330.5에 상응한다고 제안한 DPD 총 염소 방법(DPD Total Chlorine Method)인 해치 방법(Hach Method) 8167에 의해서 총 염소 (OCl^- 및 클로르아민) 농도를 측정하였다. 해치 컴퍼니가 EPA 방법 330.5에 상응한다고 제안한 DPD 자유 클로르아민 분석법인 해치 방법 8021에 의해서 자유 염소 (OCl^-) 농도를 주기적으로 측정하였다. 자유 염소는 무시할만한 농도 ($< 0.2 \text{ ppm}$)로 유지되었기 때문에, 총 염소 분석법은 물 중의 클로르아민의 농도의 양호한 근사치인것으로 간주되었다. 모든 시약 및 장비는 표준 해치 방법에 기재된 것이었고, 해치 컴퍼니 (미국 콜로라도주 러브랜드 소재)로부터 입수할 수 있다.

[0110] 클로르아민 제조

[0111] 적절한 양의 시판 표백제 (5.25% NaOCl)를 탈이온수에 첨가하여 3 ppm의 클로르아민을 제조하였다. 교반하면서, 수 중의 암모늄 클로라이드 용액 1.5 당량을 표백제 용액에 첨가하고, 1시간 동안 교반하였다. NaOH 또는 HCl 을 첨가하여 pH를 7.6으로 조정하고, pH 미터 (써모 피셔 사이언티픽, 인크(Thermo Fisher Scientific, Inc.) (미국 메사추세츠주 왓담 소재)로부터 상표명 "ORION 3-STAR" 하에 입수)를 사용하여 시험하였다.

[0112] 클로르아민 제거 시험

[0113] pH 약 7.6 및 약 27°C 에서 3 ppm $\pm 0.3 \text{ ppm}$ 의 NH_2Cl (상기에 기재된 바와 같이 제조)을 포함하는 수성 클로르아민 시험 용액을 제조하였다. 시험 직전에, 상기 클로르아민 시험에 기재된 바와 같이 수성 클로르아민 시험 용액의 초기 총 염소 함량을 측정하였다. 계속 교반하면서, 탄소 기재 샘플의 분취물 (즉, 비교예 또는 본 명세서에 따른 실시예에 따라서 제조된 샘플) 1.5 cc를 수성 클로르아민 시험 용액에 첨가하였다. 분취물은 겔보 기 점도를 알고 있는 질량에 의해서 측정할 수 있다. 혼합직 후, 타이머를 시작하였다. 30초 후, 혼합물의 5 mL-분취물을 제거하고, 제거 후 5초 이내에 혼합물을 1-마이크로미터 주사기를 통해서 통과시켜서 현탁 고체를 제거하였다. 상기에 기재된 바와 같은 5-mL 분취물을 취한 후 30초 이내에, 여과된 분취물의 클로르아민 함량을 측정하였다. 혼합물로부터 분취물을 5분 동안 주기적으로 취하여, 상기에 기재된 바와 같은 클로르아민 시험을 사용하여 분석하였다. 클로르아민 제거 효율을 하기 식에 의해서 측정되는 % 클로르아민 감소율로서 보고한다,

[0114]
$$\left(1 - \frac{[\text{NH}_2\text{Cl}] \text{ 여과된 분취물}}{[\text{NH}_2\text{Cl}] \text{ 초기}}\right) \times 100$$

물질	설명
탄소 기재 A	메드웨스트바코 스페셜티 케미컬즈(MeadWestvaco Specialty Chemicals) (미국 사우스캐롤리나주 노쓰 찰스턴 소재)로부터 상표명 "AQUAGUARD 분말" 하에 입수되는 황성탄 분말. 이 탄소는 클로르아민 감소를 위해서 특이적으로 판매된다.
탄소 기재 B (RGC)	메드웨스트바코 스페셜티 케미컬즈 (미국 사우스캐롤리나주 노쓰 찰스턴 소재)로부터 상표명 "RGC 분말" 하에 입수되는 목재(wood-based) 황성탄 분말.
탄소 기재 C	쿠라레이 케미컬 (일본 오사카 소재)로부터 상표명 "PGWH-100MD" 하에 입수되는 코코넛 껍질 기재(coconut-shell-based) 황성탄 분말.
탄소 기재 D	메드웨스트바코 스페셜티 케미컬즈 (미국 사우스캐롤리나주 노쓰 찰스턴 소재)로부터 상표명 "RGC 80 x 325 메시" 하에 입수되는 목재 황성탄 분말.
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	질산제1철 9-수화물 결정, ACS 시약 등급, 코비디엔(Covidien)의 한 사업부인 제이.티. 베이커(J.T. Baker) (미국 뉴저지주 필스버그 소재)로부터 입수.
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	황산망간 1수화물 분말, ACS 시약 등급, 제이.티. 베이커로부터 입수.
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	황산구리 5수화물, 정제 등급, 브이더블유알 인터내셔널 엘엘씨(VWR International LLC) (미국 펜실베이니아주 테드노어 소재)로부터 입수.
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	질산제2구리, 2.5-수화물, 제이-티 베이커, 말린크로트 베이커, 인크(Mallinckrodt Baker, Inc) (미국 뉴저지주 필스버그 소재)로부터 입수.

[0115]

[0116] 비교예 A 내지 C

[0117] 탄소 기재 A, B, 및 C를 추가로 처리하지 않고, 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 1에

나타낸다.

[0118] 실시예 1

[0119] 격렬하게 교반하면서, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6.75 g)를 탈이온수 (35 g)에 첨가하였다. 교반하면서, 수성 황산망간 용액을 17.5 g의 탄소 기재 B에 첨가하였다. 함침된 탄소를 도가니(crucible) (뚜껑있음)에 넣고, 이어서 질소가 퍼징되는 머플 로(muffle furnace)에서 875℃에서 15분 동안 가열하였다. 이어서, 도가니를 꺼내서 질소 퍼지 하에서 냉각하였다. 함침은 탄소 상에 대략 12.5 중량%의 망간 (Mn으로서)을 생성하였다. 이어서, 샘플을 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0120] 실시예 2

[0121] 함침이 탄소 상에 대략 6.3 중량%의 망간 (Mn으로서)을 생성하도록 더 적은 양의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외 하고는, 함침된 탄소 샘플을 실시예 1의 방법에 의해서 제조하였다. 이어서, 샘플을 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0122] 실시예 3

[0123] 함침이 탄소 상에 대략 18.9 중량%의 망간 (Mn으로서)을 생성하도록 더 많은 양의 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외 하고는, 함침된 탄소 샘플을 실시예 1의 방법에 의해서 제조하였다. 이어서, 샘플을 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0124] 실시예 4

[0125] 실시예 1에 요약된 동일한 절차에 따라서, 함침이 탄소 상에 대략 19 중량%의 망간 (Mn으로서)을 생성하도록 수 성 황산망간 용액을 탄소 기재 C에 첨가하였다. 이어서, 샘플을 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0126] 실시예 5

[0127] 황산 구리 5수화물 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 g)을 물 15 g 중에 용해시켰다. 교반하면서, 용액을 탄소 기재 B (8.5 그램)에 첨가하여 함침이 탄소 상에 대략 12.5%의 구리 (Cu로서)를 생성하도록 하였다. 함침된 탄소를 도가니 (뚜껑있음)에 넣고, 이어서 질소가 퍼징되는 머플 로에서 800℃에서 15분 동안 가열하였다. 이어서, 도가니를 꺼내서 질소 퍼지 하에서 냉각하였다. 이어서, 샘플을 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

실시예	탄소 기재	금속 함침 중량%	% 클로르아민 감소율	
			150초	180초
비교예 A	A	0	83	89
비교예 B	B	0	39	42
실시예 1	B	12.5 (Mn)	78	87
실시예 2	B	6.3 (Mn)	69	72
실시예 3	B	18.9 (Mn)	98	99
실시예 5	B	15 (Cu)	96	98
실시예 6	B	20 (Fe)	76	80
비교예 C	C	0	41	52
실시예 4	C	19 (Mn)	74	79

[0128]

[0129] 실시예 6

[0130] 질산철 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 14.5 g)을 물 20 g 중에 용해시켰다. 용액의 반을 탄소 기재 B (8 그램)에 첨가하였다. 이어서, 함침된 탄소 기재를 100℃에서 건조하였다. 철 염 용액의 나머지를 함침된 탄소에 첨가하여 탄소 상에 대략 20%의 철을 생성하였다. 이어서, 함침된 탄소를 N_2 중에서 900℃에서 15분 동안 (질소로 퍼징되는 머플 로 내의 폐쇄된 도가니 내에서) 가열하였다. 이어서, 샘플을 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 상기 표 1에 나타낸다.

[0131] 실시예 6을 강자성에 대해서 시험하였다. 작은 막대 자석을 실시예 6 위에 두었다. 자석이 샘플로부터 약 0.6

센티미터 (0.25 인치)에 있는 경우, 질산철의 열분해 생성물을 포함하는 탄소 입자는 자석에 끌어당겨진다.

실시예 6

0.374 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 탈이온수 8 mL 중에 용해시켰다. 용액을 탄소 기재 B (5.0 g)에 첨가하였다. 샘플을 오븐에서 90°C에서 건조하고, 그 후 N_2 로 퍼징되는 관로(tube furnace)에서 300 °C로 가열하였다. 샘플을 N_2 중에서 실온으로 냉각한 후, 로에서 꺼냈다.

실시예 7

0.960 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

실시예 8

2.03 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

실시예 9

3.23 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

실시예 10

탄소 기재 B 대신에 탄소 기재 D를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 6에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

실시예 11

탄소 기재 B 대신에 탄소 기재 D를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

실시예 12

탄소 기재 B 대신에 탄소 기재 D를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 8에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

실시예 13

탄소 기재 B 대신에 탄소 기재 D를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 9에 개시된 동일한 방법을 사용하였다.

이어서, 실시예 6 내지 13 및 탄소 기재 D (비교예 D)를 클로르아민 제거 시험을 사용하여 시험하였다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

실시예	탄소 기재	구리 함침 중량%	% 클로르아민 감소율	
			120초	180초
6	B	2	65	74
7	B	5	81	84
8	B	10	84	90
9	B	15	81	87
10	D	2	45	55
11	D	5	45	58
12	D	10	42	55
13	D	15	42	52
비교예 D	D	0	7	7

본 발명의 범주 및 사상을 벗어나지 않고도 본 발명에 대한 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백하게 될 것이다. 본 발명은 예시 목적으로 본 출원에 개시된 실시양태들에 한정되지 않아야 한다. 본 명세서와 본 명세서에 참고로 포함되는 임의의 문헌의 개시 내용 간에 상충 또는 모순이 있는 경우에는, 본 명세서가 우선할 것이다.