



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년10월17일
(11) 등록번호 10-2033468
(24) 등록일자 2019년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 39/14 (2006.01) B01D 15/00 (2006.01)
B01D 35/00 (2006.01) C02F 1/28 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019973
(22) 출원일자(국제) 2012년12월13일
심사청구일자 2017년12월11일
(85) 번역문제출일자 2014년07월17일
(65) 공개번호 10-2014-0108296
(43) 공개일자 2014년09월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/069403
(87) 국제공개번호 WO 2013/096074
국제공개일자 2013년06월27일
(30) 우선권주장
61/578,957 2011년12월22일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
CN101909714 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
(72) 발명자
도일 메레디스 엠
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
스토우퍼 마크 알
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
우드 토마스 이
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427 쓰리엠 센터
(74) 대리인
양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 전선애

(54) 발명의 명칭 금속-함유 미립자를 포함하는 여과 매체

(57) 요약

유체 입구를 유체 출구에 유동적으로 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관 내에 배치된 물 여과 매체 - 물 필터 매체는 금속-함유 미립자를 포함함 - 를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 액체 여과 장치; 및 수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법이 본 명세서에 개시된다.

명세서

청구범위

청구항 1

수용액으로부터 클로라민을 제거하는데 유용한 액체 여과 장치로서, 유체 입구를 유체 출구에 유동적으로 (fluidly) 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관 내에 배치된 액체 여과 매체 - 액체 여과 매체는 금속-함유 미립자를 포함함 - 를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 액체 여과 장치.

청구항 2

수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법으로서, 클로라민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 방법.

청구항 3

수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법으로서,

금속 카르복실레이트를 가열하여 열분해 생성물을 형성하는 단계;

열분해 생성물을 냉각시키는 단계; 및

냉각된 열분해 생성물을, 클로라민을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 금속 카르복실레이트는 옥살레이트, 아세테이트, 시트레이트 및 이들의 조합을 포함하는 액체 여과 장치.

청구항 5

제1항에 있어서, 금속 카르복실레이트의 금속은 구리, 철, 은, 망간, 및 이들의 조합을 포함하며, 열분해 생성물은 금속 카르복실레이트의 열처리에 의해 형성되는 액체 여과 장치.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 금속-함유 미립자를 포함하는 여과 매체가 기술되며, 여기서 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해

생성물을 포함한다.

배경 기술

- [0002] 유리 염소에 의한 염소화에 대한 대안으로서 도시 용수 분배 시스템에서 이차 소독제로서 클로라민이 저농도로 일반적으로 사용된다. 클로라민 처리수의 맛 및 냄새에 대한 관심은 클로라민 제거 능력을 갖는 물 필터에 대한 수요의 증가를 가져왔다.
- [0003] 탄소 입자, 예컨대 활성탄 입자가 수성 스트림으로부터 클로라민을 제거하는 데 사용되어 왔다. 클로라민 제거의 개선은 탄소의 평균 입자 직경을 감소시킴으로써 그리고 탄소층(carbon bed) 접촉 시간을 증가시킴으로써 달성될 수 있다. 접촉 시간 및 평균 입자 직경과 같은 파라미터가 클로라민 제거 효율에 영향을 주는 것으로 알려져 있지만, 여과 매체의 압력 강하를 크게 증가시키지 않고서 더 상당한 개선이 요구된다.
- [0004] 미국 특허 제5,338,458호 (카루바(Carrubba) 등)는 가스 또는 액체 매체를 촉매-활성 탄소질 차르(carbonaceous char)와 접촉시킴으로써 이 매체로부터 클로라민을 제거하기 위한 개선된 방법을 개시한다.
- [0005] 미국 특허 제6,699,393호 (베이커(Baker) 등)는 유체 스트림이, 촉매-활성 탄소질 차르에 비하여 질소-함유 분자의 존재 하에서 열분해된 활성탄과 접촉될 때, 유체 스트림으로부터의 개선된 클로라민 제거를 보여준다.

발명의 내용

- [0006] 현재 입수가 가능한 여과 매체보다 덜 고가이고/이거나 클로라민의 제거에서 더 효율적인 여과 매체를 제공하는 것에 대한 요망이 있다. 일부 경우에, 또한 클로라민을 제거하기 위해 탄소의 중실 블록(solid block)을 제공하는 것에 대한 요망이 있다. 다른 경우에, 패킹된 층(packed bed)에 사용될 수 있는 과립형 재료를 갖는 것에 대한 요망이 있다. 또 다른 경우에, 웹 형태(web-form)로 사용될 수 있는 재료를 제공하는 것에 대한 요망이 있다.
- [0007] 일 태양에서, 액체 여과 장치가 개시되는데, 본 액체 여과 장치는 유체 입구를 유체 출구에 유동적으로(fluidly) 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관 내에 배치된 액체 여과 매체 - 액체 필터 매체는 금속-함유 미립자를 포함함 - 를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함한다.
- [0008] 다른 태양에서, 수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법이 개시되는데, 본 방법은 클로라민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함한다.
- [0009] 또 다른 태양에서, 수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법이 개시되는데, 본 방법은 금속 카르복실레이트를 가열하여 열분해 생성물을 형성하는 단계; 열분해 생성물을 냉각시키는 단계; 및 냉각된 열분해 생성물을 클로라민을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함한다.
- [0010] 상기 개요는 각각의 실시 형태를 설명하고자 하는 것은 아니다. 본 발명의 하나 이상의 실시 형태의 상세 사항이 또한 하기의 상세한 설명에 기재된다. 다른 특징, 목적, 및 이점이 상세한 설명 및 특허청구범위로부터 명백할 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어
- [0012] 부정관사 ("a", "an") 및 정관사 ("the")는 상호교환적으로 사용되며, 하나 이상을 의미하고;
- [0013] "및/또는"은 하나 또는 둘 모두의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 나타내는 데 사용되며, 예를 들어 A 및/또는 B는 (A 및 B) 및 (A 또는 B)를 포함한다.
- [0014] 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).
- [0015] 또한, 본 명세서에서, "적어도 하나"라는 언급은 1 및 그를 초과하는 모든 수 (예를 들어, 적어도 2, 적어도 4, 적어도 6, 적어도 8, 적어도 10, 적어도 25, 적어도 50, 적어도 100 등)를 포함한다.
- [0016] 본 발명은 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 조성물에 관한 것이다. 그러한 조성물은 수용액으로부터의 클로라민의 제거에 유용할 수 있다는 것을 알아내었다.

- [0017] 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물
- [0018] 본 발명의 금속 카르복실레이트는 카르복실산의 금속 염 또는 금속 착물을 포함한다. 예시적인 카르복실레이트에는 옥살레이트, 포르메이트, 프로피오네이트, 아세테이트, 타르트레이트, 벤조에이트, 락테이트, 및 시트레이트, 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0019] 금속 카르복실레이트의 금속 부분은 임의의 금속을 포함할 수 있지만, 음용수 내의 존재에 대해 허용가능한 금속이 바람직하다. 예시적인 금속에는 구리, 철, 은, 및 망간, 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0020] 본 발명의 예시적인 금속 카르복실레이트에는 옥살산제2구리, 옥살산제1철, 아세트산제2구리, 시트르산제2철, 및 포름산구리, 및 이들의 조합이 포함된다.
- [0021] 본 발명은 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물에 관한 것이다. 열분해는, 금속 카르복실레이트가, 존재한다면, 금속-결합된 물을 상실하기 시작하는 온도 이상에서, 그리고 화합물의 카르복실레이트 부분이 분해되기 시작하는 온도 이상에서 금속 카르복실레이트를 가열하는 것을 수반한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "열분해 생성물"은 가열에 의한 화합물의 해리 또는 분해로부터 생기는 생성물을 지칭한다. 이러한 열분해 공정은 금속 카르복실레이트의 성질을 상이한 화학량론, 조성, 및/또는 상이한 화학적 특성을 갖는 재료로 변화시키는 것으로 여겨지며, 여기서 카르복실레이트의 적어도 일부는 열적으로 분해되고 휘발에 의해 가스로서 제거된다.
- [0022] 일 실시 형태에서, 열분해 시, 금속의 산화 상태가 변화한다. 예를 들어, 본 발명의 일 실시 형태에서, 열분해 생성물 내의 금속은, 예를 들어 Cu^0 , Cu^{+1} , 또는 Fe^{+2} 의 산화 상태를 갖는 금속의 적어도 일부를 포함한다.
- [0023] 이론에 의해 구애되고자 하지 않지만, 다른 실시 형태에서, 금속 카르복실레이트의 열분해는 클로라민의 분해를 촉매하기 위한 향상된 활성을 나타내는 활성 표면 부위를 갖는 재료를 생성하는 것으로 여겨진다. 금속 카르복실레이트의 열분해에 의한 이들 표면 부위의 생성은 비-열분해 방법에 의해 제조된 (예컨대, 열분해 생성물의 X선 회절 분석에 의해 관찰되는) 유사한 금속 화합물, 예를 들어 더 전통적인 방법으로부터 유도된 금속 산화물 또는 미분된 금속의 이용으로부터 얻은 것들보다 월등한 클로라민 제거 특성을 갖는 재료를 얻게 한다. 본 발명에서, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함한다.
- [0024] 일 실시 형태에서, 금속 카르복실레이트는 열처리되어 열분해 생성물을 형성한다.
- [0025] 다른 실시 형태에서, 금속 카르복실레이트는 지지체, 예를 들어 탄소 기재 또는 무기 산화물 기재의 존재 하에서 열처리된다. 금속 카르복실레이트는 열분해 전에 지지체 내로 함침될 수 있다. 예를 들어, 금속 카르복실레이트가 용매 중에 용해되고, 생성된 용액이 지지체와 접촉될 수 있다. 이어서, 함침된 지지체는 가열되어 지지체의 표면 상에 배치된 열분해 생성물을 형성할 수 있다.
- [0026] 다른 실시 형태에서, 금속 카르복실레이트 - 이는 용매 중에 용해되기에 충분히 가용성이 아님 (즉, 실험에 사용되는 용매의 부피 중에 완전히 용해되지 않음) - 가, 금속 카르복실레이트 및 지지체를 용매에 첨가함으로써 지지체 내로 함침될 수 있다. 이윽고, 용매 중에 용해된 금속 카르복실레이트는 지지체 내로 확산되고 그 위에 침착되어, 금속 카르복실레이트가 시간 경과에 따라 지지체 내로 또는 그 상으로 포함되게 할 수 있다.
- [0027] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "금속-함유 미립자"는 금속 염의 열분해 생성물, 및 탄소 기재 또는 무기 산화물 기재의 존재 하에서의 금속 염의 열분해 생성물 둘 모두를 포함하며, 그러한 기재는 과립형 재료, 분말 재료, 섬유, 튜브, 및 폼(foam)을 포함할 수 있다.
- [0028] 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자 생성물은 다공성인 것이 바람직하다. 다공성 성질은, 예를 들어 클로라민 제거를 위한 더 많은 표면적을 가능하게 할 것이다. 바람직하게는, 고표면적 (예를 들어, BET (Brunauer Emmet Teller) 방법 질소 흡착에 기초하여 100, 500, 600 또는 심지어는 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상; 및 1000, 1200, 1400, 1500, 또는 심지어는 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하)을 갖는다. 그러한 고표면적은 고도로 다공성인 탄소 기재 또는 무기 산화물 기재를 사용함으로써 및/또는 얻어진 생성물의 입자 크기를 감소시키기 위해 적용되는 물리적 기술 (예컨대, 파쇄 또는 분쇄)을 적용함으로써 달성될 수 있다.
- [0029] 탄소 기재 및 무기 산화물 기재
- [0030] 탄소 기재의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 비-미립자, 미립자, 또는 응집체를 포함할 수 있다. 추가의 예시적인 형태에는 카본 블록, 카본 모놀리스, 폼, 필름, 섬유, 및 나노미립자, 예컨대 나노튜브 및 나노구체가 포함된다. 비-미립자는 식별가능한 별개의 입자들로 구성되지 않은 기재이다. 미립자 기재는 기재 재료, 분말

재료, 섬유, 튜브, 및 폼이다.

- [0031] 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자 생성물은 다공성인 것이 바람직하다. 다공성 성질은, 예를 들어 클로라민 제거를 위한 더 많은 표면적을 가능하게 할 것이다. 일 실시 형태에서, 미립자는 고표면적을 갖는다. 미립자 기체는 식별가능한 입자들을 갖는 기체이며, 여기서 입자는 형상이 구형이거나 불규칙할 수 있으며, 평균 직경이 0.1, 1, 5, 10, 20, 또는 심지어는 40 마이크로미터 (μm) 이상 내지 75 μm , 100 μm , 500 μm , 1 밀리미터 (mm), 2 mm, 4 mm, 6.5 mm, 또는 심지어는 7 mm 이하이다. 더 작은 입자들이 서로, 또는 더 큰 담체 입자들 또는 표면과 결합(joining) 또는 집괴(conglomeration)함으로써 응집체 (또는 복합체)가 형성된다. 응집체는 독립형(free standing) (중력에 대해 자립형(self-supporting))일 수 있다.
- [0032] 전형적으로, 탄소 기체의 형태는 응용에 기초하여 선택될 것이다. 예를 들어, 본 발명의 조성물이 낮은 압력 강하를 필요로 하는 응용에, 예컨대 가스 또는 액체가 통과하는 층(bed)에 사용되는 경우에는, 큰 입자 크기를 갖는 미립자가 바람직하다. 다른 예에서, 카본 블록 모놀리스에 사용되는 경우에는, 40 내지 200 μm 의 입자 크기가 바람직할 수 있다.
- [0033] 구매가능한 탄소 기체에는 미국 버지니아주 리치몬드 소재의 미드 웨스트바코 코포레이션(Mead Westvaco Corp.)에 의해 상표명 "알지씨(RGC)"로 입수가능한 과립형 활성탄이 포함되며, 이는 수처리에서 바람직할 수 있다. 일본 오카야마 소재의 쿠라레이 케미칼 컴퍼니, 리미티드(Kuraray Chemical Co., LTD)에 의해 상표명 "쿠라레이 퍼지더블유(KURARAY PGW)"로 입수가능한 코코넛 활성탄이 또한 사용될 수 있다.
- [0034] 탄소 기체의 기공의 크기는 응용에 기초하여 선택될 수 있다. 탄소 기체는 미세다공성 탄소, 거대다공성 탄소, 메조다공성 탄소, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0035] 탄소 기체는 결정질 흑연 도메인의 더 큰 영역을 함유할 수 있거나, 이들은 실질적으로 무질서할 수 있다. 실질적으로 무질서하고 고표면적을 갖는 탄소 기체가 특히 유용하다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, "실질적으로 무질서하다"는 탄소 기체가 약 1 내지 10 nm의 평면내(in-plane) 도메인 크기를 가짐을 의미한다.
- [0036] 일 실시 형태에서, 탄소 기체는 활성탄, 다시 말하면 고도로 다공성 (즉, 단위 부피당 많은 수의 기공을 가짐)이 되도록 가공되고, 이에 따라 고표면적을 부여하는 탄소로 구성된다.
- [0037] 무기 산화물 기체의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 비-미립자, 미립자, 또는 응집체를 포함할 수 있다. 예시적인 형태에는 섬유, 및 나노미립자가 포함된다.
- [0038] 무기 산화물 기체에는, 예를 들어 이산화규소(실리카), 지르코니아, 티타니아, 세리아, 알루미늄, 산화철, 산화아연, 산화주석, 알루미늄/실리카, 지르코니아-실리카, 점토(clay), 활석-함유 재료, 스피넬-구조 산화물, 예컨대 알루미늄산화물 또는 코발트 철 산화물 등, 및 알루미늄 또는 규소와 다른 금속 산화물 재료의 다른 2원 또는 3원 산화물이 포함될 수 있다. 무기 산화물은 본질적으로 순수할 수 있지만, 이는 소량의 안정화 이온, 예컨대 암모늄 및 알칼리 금속 이온을 함유할 수 있거나, 이는 산화물들의 조합, 예컨대 티타니아와 지르코니아의 조합일 수 있다.
- [0039] 무기 산화물 기체의 기공의 크기는 응용에 기초하여 선택될 수 있다. 무기 산화물 기체는 미세다공성, 거대다공성, 메조다공성, 또는 이들의 조합일 수 있다. 고표면적을 갖는 무기 산화물 기체가 특히 유용하다.
- [0040] 지지체 재료의 선택은 매우 광범위하며, 알루미늄, 실리카, 제올라이트, 이온 교환 수지 및 다공성 유기 재료, 활성탄, 금속 산화물 및 금속 산화물 프레임워크(metal oxide framework, MOF) 재료, 및 무기 산화물을 제한 없이 포함할 수 있다. 이들 모든 재료는 서로 조합하여 또는 탄소 기체와 조합하여 사용될 수 있다.
- [0041] 열분해 생성물의 제조
- [0042] 앞서 언급된 바와 같이, 금속 카르복실레이트는 단독으로 또는 지지체의 존재 하에서 열처리되어 열분해 생성물을 형성한다.
- [0043] 열처리는 공기 환경에서 또는 불활성 환경에서, 예컨대 질소 또는 아르곤 환경에서 수행될 수 있다.
- [0044] 열분해 반응이 수행되는 온도인 열분해 온도는 200, 250, 300, 400, 또는 심지어는 500°C 이상; 및 650, 700, 800, 900, 또는 심지어는 1000°C 이하의 온도에서 수행될 수 있다. 일반적으로, 열분해가 수행되는 온도는, 먼저 제어된 조건 (예를 들어, 분위기 및 가열 속도) 하에서 수행되는 시차 열분석/열중량 분석 (DTA/TGA)에 의해, 처리하고자 하는 재료 (예를 들어, 금속 카르복실레이트 또는 금속 카르복실레이트가 함침된 지지체)를 분석하여 그의 열분해 거동을 결정함으로써 결정될 수 있다. 이어서, 분해의 개시 온도로 시작하여 다양한 온

도에서 재료를 열분해함으로써 시험이 수행되어 어떤 점에서 그리고 어떤 조건 (예를 들어, 온도, 시간 및 분위기) 하에서 가장 활성인 재료 (예를 들어, 클로라민 제거에 대해 활성)가 형성되는지를 결정할 수 있다.

- [0045] 실시예에서 나타나는 바와 같이, 일 실시 형태에서, 반응 온도가 변함에 따라 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물이 변하기 때문에, 금속 카르복실레이트 및, 만약 있다면, 사용되는 지지체에 기초한, 클로라민의 더 효율적인 제거를 제공하는 선택 온도가 있을 수 있다. 예를 들어, 금속 카르복실레이트의 과도한 가열은 반응 생성물의 "과다-소성(over-firing)"으로 이어질 수 있으며, 재료의 활성이 저하될 수 있다. 일 실시 형태에서, 열분해 처리 동안의 탄소 지지체의 존재는 분해 온도를 변경시킬 수 있다.
- [0046] 열분해 생성물은 단지 금속 카르복실레이트 내에 존재하는 원소들만을 포함해야 하지만, 금속 카르복실레이트 내에, 사용되는 지지체 내에, 및/또는 열처리 동안 사용되는 분위기 내에 존재하는 불순물 때문에 소량의 다른 원소들이 존재할 수 있다. 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자에는 황 원자가 실질적으로 없다 (즉, 금속-함유 미립자의 중량을 기준으로 5%, 2%, 1%, 0.1%, 0.05%, 또는 심지어는 0.01% 미만의 황 원자).
- [0047] 용도
- [0048] 본 발명의 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자는 필터 매체로서 사용된다. 클로라민을 제거하는 본 발명의 조성물의 능력 때문에, 본 발명의 조성물은 여과 매체로서 사용될 수 있다. 당업계에 알려진 바와 같은 여과 방법이 사용될 수 있다.
- [0049] 금속-함유 미립자는 수용되지 않은 상태 (벌크 방식(bulk-fashion))로 사용될 수 있지만, 금속-함유 미립자는 사용 용이성을 위하여 어떤 종류의 지지 매트릭스 및/또는 용기(vessel) 내에 수용되는 것이 바람직하다.
- [0050] 일 실시 형태에서, 1종 초과 금속-함유 미립자가 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 금속-함유 미립자는 분말 형태, 과립 형태로 사용될 수 있거나, 원하는 형태로 형상화될 수 있다. 예를 들어, 금속-함유 미립자는 탄소 기재, 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물, 및 결합제 재료, 예컨대 폴리에틸렌, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌, 또는 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE)의 압축된 블렌드일 수 있다. 다른 실시 형태에서, 본 발명의 금속-함유 미립자는 미국 공개 제2009/0039028호 (이튼(Eaton) 등)에 기술된 것과 같이 압밀될 수 있거나 압밀되지 않을 수 있는 웨브, 예컨대 블로운 마이크로섬유(blow microfiber) 내로 로딩될 수 있으며, 이 미국 공개는 전체적으로 본 명세서에 포함된다.
- [0052] 금속-함유 미립자는 강자성 재료를 포함할 수 있기 때문에, 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자는 탄소 지지체의 일부, 예컨대 탄소 입자들일 수 있으며, 이는 유도 가열에 의해 가열되어 복합 블록을 형성할 수 있다. 전형적으로, 카본 블록 모놀리스의 제조 시, 탄소 입자들을 오븐 내에서 가열하여 탄소 입자들을 함께 융합시킨다. 강자성 재료를 사용하는 경우, 고주파 자계를 사용하여 금속-함유 미립자를 가열하여 탄소 지지체가 융합되게 하고 카본 블록 모놀리스를 형성할 수 있다. 일 실시 형태에서, 자계는 약 10^3 Hz 내지 약 10^{15} Hz 범위의 주파수에서 진동할 수 있다.
- [0053] 복합 블록을 제조하기 위한 유도 가열의 사용은 더 균일한 가열 및 복합 카본 블록의 코어로의 더 우수한 열 침투를 가능하게 하고/하거나 카본 블록 복합체의 제조 처리량을 증가시킬 수 있다. 다른 금속 염에 대한 철 염의 수준은 재료의 강자성 특성 및 클로라민 제거 특성을 최적화하도록 변동될 수 있다.
- [0054] 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자는 유체 도관 내에 배치되는데, 여기서 유체 도관은 유체 입구 및 유체 출구에 유동적으로 연결된다. 그러한 시스템은 패키징된 층을 포함할 수 있다.
- [0055] 일 실시 형태에서, 금속-함유 미립자는 유체 스트림, 특히 액체 유체 스트림, 더 구체적으로는 수성 유체 스트림으로부터 클로라민을 제거하는 데 사용될 수 있다. 암모니아와 염소(차아염소산염) 사이의 수성 반응으로부터 클로라민이 형성된다. 따라서, 암모니아 (NH_3)의 염소화 시스템에의 첨가는 염소를 클로라민으로 변환시킨다. 구체적으로는, 저농도의 모노클로라민 - 이하, "클로라민"으로 지칭됨 - 이 음용수원의 소독으로부터 발생된다. 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 수용액을 접촉시킨 후, 생성된 수용액은 감소된 양의 클로라민, 예를 들어 하기의 실시예 섹션에서 설명되는, 180 초에서의 클로라민 제거 시험(Chloramine Removal Test)에 의해 측정했을 때 적어도 10, 20, 25, 30, 또는 심지어는 50%의 클로라민 감소를 포함한다.
- [0056] 이전의 간행물, 예컨대 문헌[Vikesland, et al., Environmental Science and Technologies, 200, 34, 83-90]은 제1철 이온의 수용성 형태가 클로라민의 제거를 담당한다는 것을 제시해 왔다. 놀랍게도, 본 발명의 일 실시

형태에서, 금속-함유 미립자 내의 금속이 물 중에서의 제한된 용해도 (다시 말하면, 2 ppm, 1 ppm, 0.5 ppm, 또는 심지어는 0.1 ppm 미만의 금속 이온 농도를 발생시키는 용해도)를 갖는다는 것을 알아내었다. 금속-함유 미립자가 물에 의해 세척될 때, 세척수 내에 금속이 거의 내지 전혀 존재하지 않으며, 세척된 금속-함유 미립자는 클로라민 제거를 위한 그의 활성을 유지한다. 일 실시 형태에서, 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물이 세척될 때, 이는 클로라민 제거를 위한 그의 원래의 활성의 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 또는 심지어는 60%를 초과하여 상실하지 않는다. 불용성 또는 제한된 용해도의 열분해 생성물을 갖는다는 것은 유리할 수 있는데, 그 이유는 금속이 고정될 수 있어서, 처리수 내로의 침출을 방지하여, 금속-함유 미립자가 사용 전에 컨디셔닝될 수 있게 하고/하거나, 여과 매체의 더 긴 수명을 가져온다.

- [0057] 본 발명의 예시적인 실시 형태는 하기를 포함한다:
- [0058] 항목 1. 유체 입구를 유체 출구에 유동적으로 연결하는 유체 도관; 및 유체 도관 내에 배치된 물 여과 매체 - 물 필터 매체는 금속-함유 미립자를 포함함 - 를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 액체 여과 장치.
- [0059] 항목 2. 금속 카르복실레이트는 옥살레이트, 아세테이트, 시트레이트, 및 이들의 조합을 포함하는, 항목 1의 물 여과 장치.
- [0060] 항목 3. 금속 카르복실레이트의 금속은 구리, 철, 망간, 및 이들의 조합을 포함하는, 항목 1 또는 항목 2의 물 여과 장치.
- [0061] 항목 4. 금속-함유 미립자에는 황 원자가 실질적으로 없는, 항목 1 내지 항목 3 중 어느 한 항목의 물 여과 장치.
- [0062] 항목 5. 물 여과 매체는 지지체를 포함하지 않는, 항목 1 내지 항목 4 중 어느 한 항목의 물 여과 장치.
- [0063] 항목 6. 수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법으로서, 클로라민을 포함하는 수용액을 제공하는 단계, 및 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 금속-함유 미립자는 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 방법.
- [0064] 항목 7. 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물은 세척될 때 클로라민의 제거를 위한 그의 활성의 20%를 초과하여 상실하지 않는, 항목 6의 수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법.
- [0065] 항목 8. 금속 카르복실레이트의 카르복실레이트는 옥살레이트, 아세테이트, 시트레이트, 및 이들의 조합을 포함하는, 항목 6의 방법.
- [0066] 항목 9. 금속 카르복실레이트의 금속은 구리, 철, 망간, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 6 내지 항목 8 중 어느 한 항목의 방법.
- [0067] 항목 10. 금속-함유 미립자에는 황 원자가 실질적으로 없는, 항목 6 내지 항목 9 중 어느 한 항목의 방법.
- [0068] 항목 11. 금속-함유 미립자를 포함하는 조성물과 수용액을 접촉시키는 단계 후에, 생성된 수용액은 감소된 양의 클로라민을 포함하는, 항목 6 내지 항목 10 중 어느 한 항목의 방법.
- [0069] 항목 12. 수용액으로부터 클로라민을 제거하는 방법으로서,
- [0070] 금속 카르복실레이트를 가열하여 열분해 생성물을 형성하는 단계;
- [0071] 열분해 생성물을 냉각시키는 단계; 및
- [0072] 냉각된 열분해 생성물을, 클로라민을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.
- [0073] 항목 13. 가열은 300C 이상의 온도에서 수행되는, 항목 12의 방법.
- [0074] 항목 14. 금속 카르복실레이트의 적어도 일부는 가열 단계 동안 지지체와 접촉하는, 항목 12 또는 항목 13의 방법.
- [0075] 항목 15. 가열은 불활성 분위기에서 수행되는, 항목 12 내지 항목 14 중 어느 한 항목의 방법.
- [0076] 항목 16. (a) 탄소 지지체, (b) 금속 카르복실레이트의 열분해 생성물을 포함하는 금속-함유 미립자, 및 (c) 결합제를 포함하는 카본 블록.
- [0077] 항목 17. 결합제는 폴리에틸렌으로부터 선택되는, 항목 16의 카본 블록.

- [0078] 항목 18. 복합 탄소 물품의 제조 방법으로서,
- [0079] (a) 금속 염의 열분해 생성물을 포함하는 금속-함유 미립자 - 염은 질소-함유 옥시음이온, 황-함유 음이온, 클로라이드, 포스페이트, 및 이들의 조합으로부터 선택됨 -; 및 (b) 용융-가공성 중합체를 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;
- [0080] 혼합물을 고주파 자계와 접촉시키는 단계 - 고주파 자계는 약 10^3 Hz 내지 약 10^{15} Hz의 범위 내에서 진동함 - 를 포함하는 방법.
- [0081] 실시예
- [0082] 본 발명의 이점 및 실시 형태가 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이들 실시예에 언급된 특정 재료 및 그의 양뿐만 아니라 기타 조건 및 상세 사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 이들 실시예에서, 모든 백분율, 비율 및 비는 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.
- [0083] 모든 재료는, 달리 언급되거나 명백하지 않은 한, 예를 들어 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니(Sigma-Aldrich Chemical Company)로부터 구매가능하거나, 당업자에게 알려져 있다.
- [0084] 이들 약어가 하기 실시예에서 사용된다: cc = 세제곱 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, psi = 제곱인치당 압력, MPa = 메가파스칼, 및 wt = 중량.
- [0085] 시험 방법
- [0086] 겉보기 밀도 결정
- [0087] 최밀 충전이 달성될 때까지 눈금이 매겨진 실린더 내에서 칭량된 샘플을 탭핑(tapping)함으로써 (비교예 또는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된) 샘플의 겉보기 밀도를 결정하였다. 최밀 충전은 탭핑이 탄소 기재 샘플의 부피에 있어서 추가의 감소를 일으키지 않을 때 일어나는 것으로 여겨졌다.
- [0088] 클로라민 시험
- [0089] 샘플 내의 총 염소 함량으로부터 물 샘플의 클로라민 함량을 결정하였다. DPD 총 염소 방법, 하치 방법(Hach Method) 8167 - 이는 하치 컴퍼니(Hach Company)가 USEPA 방법 330.5와 등가인 것으로 주장함 - 에 의해 총 염소 (OCl^- 및 클로라민) 농도를 측정하였다. 유리 염소 (OCl^-) 농도를 DPD 유리 클로라민 분석(Free Chloramine Analysis), 하치 방법 8021 - 이는 하치 컴퍼니가 EPA 방법 330.5와 등가인 것으로 주장함 - 에 의해 주기적으로 측정하였다. 유리 염소는 무시가능한 농도 (< 0.2 ppm)로 유지되었으며, 이에 따라 총 염소 분석은 물 중 클로라민이 농도의 우수한 근사인 것으로 간주되었다. 모든 시약 및 기구는 표준 하치 방법에 기술되어 있는 것들이었으며, 미국 콜로라도주 러브랜드 소재의 하치 컴퍼니로부터 입수될 수 있다.
- [0090] 클로라민 제조
- [0091] 적절한 양의 시판 표백제 (5.25% NaOCl)를 탈이온수에 첨가함으로써 3 ppm 클로라민을 제조하였다. 교반하면서, 물 중 염화암모늄의 1.5 당량 용액을 표백제 용액에 첨가하고 1시간 동안 교반하였다. NaOH 또는 HCl 을 첨가함으로써 pH를 7.6으로 조정하고, (미국 매사추세츠주 윌탐 소재의 써모 피셔 사이언티픽, 인크.(Thermo Fisher Scientific, Inc.)로부터 상표명 "오리온 3-스타(ORION 3-STAR)"로 입수된) pH 미터를 사용하여 시험하였다.
- [0092] 클로라민 제거 시험
- [0093] 27°C 에서 pH 7.6에서 (전술된 바와 같이 제조된) 3 ppm NH_2Cl 을 포함하는 클로라민 시험 수용액을 제조하였다. 시험 직전에, 클로라민 시험 수용액의 초기 총 염소 함량을 상기 클로라민 시험에서 기술된 바와 같이 측정하였다. 연속 교반하면서, 0.46 g 분취량의 탄소 기재 샘플 (즉, 비교예 또는 본 발명에 따른 실시예에 따라 제조된 샘플), 또는 지정량의 금속 또는 금속 산화물 기재 샘플을 클로라민 시험 수용액에 첨가하였다. 표 1에 나타난 구매가능한 금속 또는 금속 산화물에 대하여, 이들 샘플을 1.5 cc로 측정하여 부피 기준으로 비교하였다. 혼합 직후에, 타이머를 작동시켰다. 30초 후에, 5 mL 분취량의 혼합물을 취출하고, 취출 5초 이내에, 이 혼합물을 1-마이크로미터 시린지 필터로 통과시켜 현탁된 고형물을 제거하였다. 여과된 분취량의 클로라민 함량을 전술된 바와 같이 5 mL 분취량을 취한 지 30초 이내에 측정하였다. 혼합물로부터의 분취량을 5분에 걸쳐 주기

적으로 취하고 전술된 바와 같은 클로라민 시험을 사용하여 분석하였다. 클로라민 제거 효율을 하기 식에 의해 결정된 %클로라민 감소로 기록한다:

$$\left(1 - \frac{[NH_2Cl]_{\text{여과된 분취량}}}{[NH_2Cl]_{\text{초기}}}\right) \times 100$$

재료

표 1

금속 산화물

금속 또는 금속 산화물	설명
1	시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 MnO의 분말
2	시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 Mn ₃ O ₄ 의 분말
3	시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수된, 325 메쉬로 지정된 Mn ₂ O ₃ 의 분말
4	미국 매사추세츠주 월탐 소재의 피셔 사이언티픽, 인크.로부터 입수된 MnO ₂ 의 분말
5	피셔 사이언티픽, 인크.로부터 입수된 Fe ₃ O ₄ 의 분말
6	미국 뉴저지주 윌립스버그 소재의 코비디엔(Covidien)의 부서인 제이.티. 베이커(J.T. Baker)로부터 입수된 Fe ₂ O ₃ 의 분말
7	미국 뉴욕주 플레인뷰 소재의 케인 앤드 케이 케미칼스(K&K Chemicals)로부터 입수된 CoO의 분말
8	시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 Co ₃ O ₄ 의 분말
9	제이.티. 베이커로부터 입수된 NiO의 분말
10	제이.티. 베이커로부터 입수된 Cu ₂ O의 분말
11	시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수된, 5 μm 미만으로 지정된 CuO의 분말
12	피셔 사이언티픽, 인크.로부터 입수된 ZnO의 분말
13	미국 펜실베이니아주 웨인 소재의 존슨 매티(Johnson Matthey)로부터 입수된 ZnTiO ₄ 의 분말
14	미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사(Alfa Aesar)로부터 입수된 CeO ₂ 의 분말
15	시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수된 Cu 금속의 분말

표 2

명칭	설명
기재 A	(RGC 탄소)는 (미국 사우스 캐롤라이나주 노스 찰스턴 소재의 미드웨스트바코 스페셜티 케미칼스(MeadWestvaco Specialty Chemicals)로부터 입수된) 애쉬(ash) 함량이 2.9 중량%인 활성탄 분말이며, 추가 처리 없이 받은 그대로 사용하였다.
기재 B	(미국 사우스 캐롤라이나주 노스 찰스턴 소재의 미드웨스트바코 스페셜티 케미칼스로부터 상표명 "아쿠아가드(AQUAGUARD)"로 입수된) 활성탄 분말을 그라인딩하여 레이저 회절에 의해 측정했을 때 RGC 탄소와 유사한 입자 크기를 제공하였다.
기재 C	(미국 일리노이주 데스 플레인즈 소재의 유오피, 엘엘씨(UOP, LLC)로부터 입수된) Al ₂ O ₃ 비드를 사용 전에 유발 및 막자를 사용하여 미세한 분말로 파쇄하였다.
기재 D	(독일 뒤스베르크 소재의 작트레벤 케미(Sachtleben Chemie)로부터 입수된) 롬비파인(Hombifine) N (TiO ₂) 분말을 추가 처리 없이 받은 그대로 사용하였다.

비교예 A

다양한 구매가능한 금속 산화물 및 구리 금속을 전술된 클로라민 제거 시험에 따라 시험하였다. 금속 산화물을 받은 그대로 사용하였다. 구리 금속이 들어 있는 병을 미리 개봉하였지만 (약간의 산화가 발생되었을 수 있음), 이 분말은 광택/금속성을 나타내었다. 표 1에는 사용된 금속 산화물 및 구리 금속이 기재되어 있고, 표 3에는 5분 후의 클로라민 감소의 백분율이 기록되어 있다.

표 3

금속 또는 금속 산화물	재료 상(phase)	클로라민 감소 (%)
1	MnO	0
2	Mn ₃ O ₄	0
3	Mn ₂ O ₃	4
4	MnO ₂	0
5	Fe ₃ O ₄	3
6	Fe ₂ O ₃	0
7	CoO	8
8	Co ₃ O ₄	4
9	NiO	7
10	Cu ₂ O	56
11	CuO	7
12	ZnO	7
13	ZnTiO ₄	4
14	CeO ₂	10
15	Cu	7

[0100]

[0101] 옥살산제2구리 또는 옥살산제1철이 함침된 기재의 제조 절차 (실시예 15 제외)

[0102] (미국 오하이오주 포웰 소재의 지에프에스 케미칼스, 인크.(GFS Chemicals, Inc.)로부터 입수되고 받은 그대로 사용된) 옥살산제2구리 반수화물 또는 (시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 입수되고 받은 그대로 사용된) 옥살산제1철 수화물 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 물 중 슬러리로서 (중량 백분율로서 기재에 대해 금속 함량을 기준으로 백분율로 나타낸 비로) 지정된 기재와 배합하였다. 일부 경우에 함침 공정을 가속시키기 위해 가열을 적용하였다 (표 4에 나타냄). 옥살산제2구리 반수화물 또는 옥살산제1철 수화물의 약한 용해성으로 인해, 용액으로부터의 (각각) 청색 또는 황색인 미립자의 소실은 함침의 완료를 나타내었다. 예를 들어, 실시예 1에서는, 1.26 g의 옥살산제2구리 반수화물을 100 mL의 물 중에서 5 g의 기재 A와 배합하고, 환류에서 대략 2일 동안 교반한 후, 탄소 함침된 재료를 분리하였다.

[0103] 아세트산제2구리가 함침된 기재의 제조 절차

[0104] 지시된 지지체에 대한 구리의 질량 백분율을 기준으로 (미국 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이.티. 베이커 케미칼 컴퍼니로부터 입수되고 받은 그대로 사용된) 지시된 양의 아세트산제2구리 수화물 $\text{Cu}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 최소량의 물 중에 용해시켜 용액을 형성하였다. 함침시키기 위해, 이 용액을 기재에 첨가하여 초기 습윤이 되게 하였다. 용액 전부를 지지체 내로 포함시키기 위해, 함침 후 건조로 이루어진 다수의 사이클을 사용하였다.

[0105] 실시예 1 내지 실시예 4, 실시예 7 내지 실시예 14, 및 실시예 17 내지 실시예 19

[0106] 상기에 개략적으로 설명된 절차에 따라 실시예 1 내지 실시예 4, 실시예 7 내지 실시예 14, 및 실시예 16 내지 실시예 18을 제조하였다. 금속 카복실레이트 함침이 열거된 칸에 온도가 나타나 있지 않다면, 함침 기술은 실온에서 달성되었다. 이어서, 함침된 샘플을 N_2 (가열 전에 N_2 로 퍼지됨) 또는 공기 분위기 하에서 열거된 온도에서 1시간 동안 노(furnace)에서 소성하였다. 샘플을 노 내에서 실온으로 냉각되게 하였다. 이어서, 추가 처리 없이 클로라민 제거 시험을 사용하여 %클로라민 감소에 대해 샘플을 시험하였다.

[0107] 실시예 5 및 실시예 6, 실시예 16, 및 실시예 20 및 실시예 21

[0108] 실시예 5 및 실시예 6, 실시예 16, 및 실시예 20 및 실시예 21은 구매가능한 분말이며, 이를 N_2 (가열 전에 N_2 로 퍼지됨) 또는 공기 중의 주어진 분위기 하에서 주어진 온도에서 1시간 동안 열처리하였다. 샘플을 노 내에서 실온으로 냉각되게 하였다. 이어서, 추가 처리 없이 클로라민 제거 시험을 사용하여 %클로라민 감소에 대해 샘플을 시험하였다.

[0109] 실시예 15

[0110] 88.0 g의 염화구리(II) 2수화물, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (미국 매사추세츠주 워드 힐 소재의 알파 에이사)를 400 g의 탈이온수 중에 용해시킴으로써 구리 함유 용액을 제조하였다. 120.56 g의 옥살산칼륨 수화물, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (미국 펜실베이니아주 센터 밸리 소재의 아반토 퍼포먼스 머티리얼즈, 인크.(Avantor Performance Materials, Inc.))를

400 g의 탈이온수 중에 용해시킴으로써 옥살산칼륨 함유 용액을 제조하였다. 이들 용액을 200 g의 탈이온수 중 100.0 g의 흙비파인 티타니아 (기재 D)의 금속 교반된 분산물에 동시에 적가하였다. 아이케이에이(IKA) T25 울트라-투락스(Ultra-turrax) 회전자-고정자 혼합기 (미국 노쓰 캐롤라이나주 윌밍턴 소재의 아이케이에이 워크스 인크.(IKA Works Inc.))를 사용하여 이 첨가 동안 분산물을 교반하였다. 이 침전 후, 30분 동안 원심분리 (3500 rpm(분당 회전수))에 의해 고형 생성물을 분리하였다. 상청액을 폐기하고, 이 생성물을 약 500 ml 탈이온수로 세척하고, 원심분리에 의해 다시 분리하였다. 얻은 생성물을 하룻밤 95℃에서 건조시켰으며, 냉각 후, 이어서 클로라민 제거 시험을 사용하여 %클로라민 감소에 대해 샘플을 시험하였다.

[0111] 비교예 B 내지 비교예 E

[0112] 비교예 B 내지 비교예 E는 구매가능한 기재이며, 이를 N₂ (가열 전에 N₂로 퍼지됨) 또는 공기 중의 주어진 분위기 하에서 주어진 온도에서 1시간 동안 열처리하였다. 샘플을 노 내에서 실온으로 냉각되게 하였다. 이어서, 추가 처리 없이 클로라민 제거 시험을 사용하여 %클로라민 감소에 대해 샘플을 시험하였다.

[0113] 하기 표 4에는 재료들 (예컨대, 기재 및 금속 함침물, 또는 기재 없이 단순히 금속 카르복실레이트뿐만 아니라 그들의 상대 조성) 및 비교예 B 내지 비교예 E 및 실시예 1 내지 실시예 20 각각의 샘플을 제조하는 데 사용된 공정 조건이 요약되어 있다. 일반적 조건으로부터 벗어난 사항들이 기재되어 있다. 금속%는 열분해 후, 금속 함유 기재에 대해 금속의 목표 중량%로서 정의된다. 제조된 샘플에 대한 클로라민 감소 백분율이 또한 표 4에 포함되어 있다. 표 4에 기록된 %클로라민 감소는 180초 후에 전술된 바와 같은 클로라민 감소 시험을 사용하여 결정한다.

표 4

예	기재	금속 함유 열분해 전구체	노 처리 온도 (°C)	180 초에서의 클로라민 감소 (%)
비교예 B	A	NA	NA	41
비교예 C	B	NA	NA	90
비교예 D	C	NA	NA	0
비교예 E	D	NA	NA	4*
1	A	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O (9% Cu), 100 °C	300, N ₂	86
2	A	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O (4.5% Cu)	300, N ₂	82
3	A	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O (9% Cu), 100 °C	300, 공기	38*
4	C	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O (9% Cu)	300, N ₂	87
5	없음	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O	300, N ₂	96*
6	없음	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O	300, 공기	3*
7	A	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	300, N ₂	82
8	A	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (4.5% Cu)	300, N ₂	64
9	A	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	400, N ₂	94
10	A	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	500, N ₂	94
11	A	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	600, N ₂	86
12	A	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	300, 공기	45*
13	C	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	300, N ₂	81
14	D	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O (9% Cu)	300, N ₂	100
15	D	CuC ₂ O ₄ ·0.5H ₂ O	300, N ₂	30
16	없음	Cu(O ₂ C ₂ H ₃) ₂ ·H ₂ O	350, N ₂	24
17	A	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (9% Fe) 100 °C	400, N ₂	37
18	A	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (9% Fe)	500, N ₂	71
19	A	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O (9% Fe)	600, N ₂	74
20	없음	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	400, N ₂	48*
21	없음	FeC ₂ O ₄ ·2H ₂ O	240, 공기	0 ⁺

*는 클로라민 제거 시험에서 0.46 g 대신에 1.5 cc의 탄소 기재 샘플이 사용된 샘플을 나타낸다.

+는 클로라민 제거 시험에서 0.46 g 대신에 2.5 g의 탄소 기재 샘플이 사용된 샘플을 나타낸다.

[0114]

[0115]

금속 침출 및 에이징 실험

[0116]

1.0 g의 실시예 1, 실시예 4, 및 실시예 17을 각각 4일 동안 150 mL의 3 ppm 클로라민 용액에 노출시켰다. 유사한 실험에서, 0.50 g의 실시예 5를 2일 동안 20 mL의 물에 노출시켰다. 각각의 용액을 (미국 펜실베이니아주 래드너 소재의 브이더블유알 인터내셔널, 엘엘씨(VWR International, LLC)로부터 입수된) 0.45 μm 폴리프로필렌 시린지 필터를 통해 여과하고, ICP-OES (미국 매사추세츠주 월탐 소재의 퍼킨 엘머, 인크.(Perkin Elmer, Inc.)로부터 입수된 모델 퍼킨 엘머 옵티마(Perkin Elmer Optima) 3300VP)에 의해 철 또는 구리 농도에 대해 분석하였다. 또한, 에이징 후의 각각의 샘플을 공기 중에서 건조시키고, 전술된 방법에 의해 클로라민 제거에 대해 시험하였다. 에이징 연구 후의 금속 농도 및 3분 반응 시간 후의 클로라민 제거 백분율이 표 5에 표로 나타나 있다. 실시예 4는 클로라민 제거에 대해 분석하지 않았다. 본 명세서에 기재된 바와 같은 알루미늄 표면에 지지된 불용성 구리 함유 재료를 갖기 위해 더 높은 노 처리 온도 또는 다른 표면 개질이 필요할 수 있다.

표 5

예	분석된 금속 및 농도 (ppm)	3 분에서의 클로라민 제거 (%)
1	Cu, 0.09	52
4	Cu, 33.3	NA
5	Cu, 0.047	60
17	Fe, <0.1	50

[0117]

[0118]

p-XRD에 의한 재료의 분석

[0119]

본 명세서에 기술된 실시예들 중 일부를 p-XRD (구리 K_{α} 방사선을 갖는 필립스(Philips) 수직 회절계-다른 경우에)에 의해 분석하여 클로라민 제거 반응에 관여하는 잠재적으로 활성인 금속 산화물 상을 결정하였으며, 그 결과가 표 6에 표로 나타나 있다.

표 6

예	확인된 (구리 또는 철을 함유하는) 금속 또는 금속 산화물 상
2	Cu
4	Cu
8	Cu
15	Cu
21	Fe_2O_3
20	Fe_3O_4 (마그네타이트)

[0120]

[0121]

표 6은 실시예 2 및 실시예 4에서의 $CuC_2O_4 \cdot 0.5H_2O$ 및 실시예 8에서의 $Cu(O_2C_2H_3)_2 \cdot H_2O$ 의 열분해가 X선 분석에 의해 구리 금속과 일치하는 재료를 생성했다는 것을 보여준다. 그러나, 실시예 2, 실시예 4, 및 실시예 8은 구매가능한 미분된 구리 금속보다 클로라민의 제거에 대해 더 큰 활성을 보여주었다. 표 3을 참조한다. 실시예 16에서 $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ 의 열분해는 X선 분석에 의해 Fe_3O_4 와 일치하는 재료를 생성하였지만, 그럼에도 불구하고 실시예 16은 구매가능한 Fe_3O_4 보다 클로라민의 제거에 대해 더 큰 활성을 보여주었다. 동일한 내용이 실시예 20에 대해서도 그러하다. 이들 데이터는, 열분해가 조성을 독특하게 변화시켜서 분해 생성물이 클로라민의 제거에서 더 효과적이게 할 수 있음을 나타내는 것으로 보인다.

[0122]

비교예 B와 실시예 5 및 실시예 20의 표면적 분석

[0123]

비교예 B와 실시예 5 및 실시예 20을 분석하였으며, 표 7에 나타난 하기의 BET 표면적을 갖는 것으로 확인되었다. 실시예 5 및 실시예 20은 고표면적을 갖지 않지만, 이들은 여전히, 비교예 A에서와 같은 매우 높은 BET 표면적을 갖는 기재와 유사한, 충분한 클로라민 제거율을 나타낸다는 것은 주목할 가치가 있다.

표 7

샘플	BET 표면적, m^2g^{-1}
비교예 B	1637
5	2.5
20	13.5

[0124]

[0125]

본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시의 목적으로 본 출원에 기재된 실시 형태로 제한되지 않아야 한다. 본 명세서와 본 명세서에 참고로 포함되는 임의의 문헌의 개시 내용 간에 상충 또는 모순이 있는 경우에는, 본 명세서가 우선할 것이다.