



등록특허 10-2239054



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월12일
(11) 등록번호 10-2239054
(24) 등록일자 2021년04월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/28 (2006.01) *B01J 20/20* (2018.01)
B01J 20/28 (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)
C02F 101/12 (2006.01) *C02F 101/20* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C02F 1/283 (2013.01)
B01J 20/20 (2018.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7025704
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월03일
심사청구일자 2019년01월23일
- (85) 번역문제출일자 2015년09월18일
- (65) 공개번호 10-2015-0131058
- (43) 공개일자 2015년11월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/019904
- (87) 국제공개번호 WO 2014/164013
국제공개일자 2014년10월09일
- (30) 우선권주장
61/777,013 2013년03월12일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
WO2011125504 A1*
US20110203993 A1*
JP59078915 A*

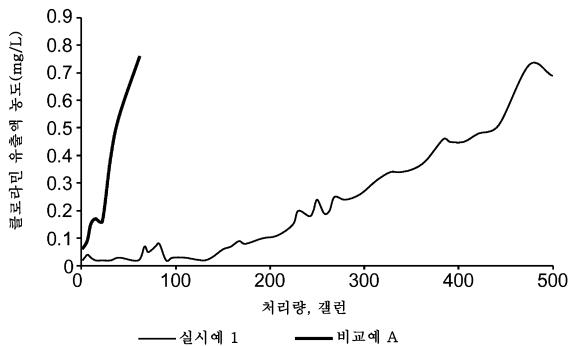
*는 심사관에 의하여 인용된 문현

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 윤민정

(54) 발명의 명칭 **수용액으로부터의 클로라민 및 수은의 제거****(57) 요약**

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

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

B01J 20/28011 (2013.01)

B01J 20/3085 (2013.01)

C02F 1/288 (2013.01)

C02F 2101/12 (2013.01)

C02F 2101/20 (2013.01)

C02F 2303/185 (2013.01)

(72) 발명자

모레노 안젤라 엠

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

펩밸튼 에릭 씨

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

시들 알렌 알

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

명세서

청구범위

청구항 1

클로라민 및 수은을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및
다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며,
다공성 탄소 기재는 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는,
수용액으로부터 클로라민 및 수은을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다공성 탄소 기재의 표면이 CO_xS_y 의 화학종을 포함하며, x는 0.1 이하이고, y는 0.005 내지 0.3인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 다공성 탄소 기재가 질소를 추가로 포함하며, 황과 질소의 합계가 4.0 질량% 이상인 방법.

청구항 4

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

청구항 5

(i) 탄소 지지체의 표면 및 (ii) 황을 포함하는 반응 화합물의 열 처리에 의해 제조된 매체를 제공하는 단계이며, 상기 매체는 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는 단계; 및
매체를 클로라민 및 수은을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,
매체와의 접촉 후에 수용액은 감소된 양의 클로라민 및 감소된 양의 수은을 갖는 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

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

발명의 내용

[0002] 현재 입수 가능한 여과 매체보다 클로라민 및 수은의 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 수은을 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 수은을 제거하는 방법이 제공된다.

[0004] 다른 태양에는, 0.5 ppm 이상의 클로라민 및 수은을 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 수은을 제거하는 방법이 제공된다.

[0005] 또 다른 실시 형태에는, (i) 탄소질 고체의 표면 및 (ii) 황-함유 반응물 화합물의 열 처리에 의해 제조된 매체를 제공하는 단계; 및 매체를 클로라민 및 수은을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 매체와의 접촉 후에 수용액은 감소된 양의 클로라민 및 감소된 양의 수은을 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 비교예 A 및 실시예 1을 사용하여 처리한 갤런의 도표이다.

도 2는, 유출액 내의 수은의 양 대 이중실험으로 실행된 실시예 2를 사용하여 처리한 갤런의 도표이다.

도 3은, 유출액 내의 수은의 양 대 이중실험으로 실행된 비교예 B를 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 둘다의 언급된 경우가 발생할 수 있음을 지시하는데 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"는 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 들면, 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 미국 특허 제6,699,393호(Baker et al.)는, 촉매-활성 탄소질 차르에 비하여 질소-함유 분자의 존재 하에서 열분해된 활성탄과 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 수은을 제거하도록 이들 매체를 조정하여, 각종 부류의 불순물, 이 경우에는 클로라민 및 수은을 제거하기 위한 단일 여과 매체를 가능하게 할 수 있음이 이제 밝혀졌다.
- [0017] 소정의 바람직하지 않은 금속 화합물은, 바람직하게는 제거되는, 음용수 공급 내에서 확인되는 오염물질, 예를 들어 수은일 수 있다. 전형적으로 이들 바람직하지 않은 금속 화합물은 미량(예를 들어, 수 ppb 내지 수백 ppb)으로 존재한다. 전통적으로, 델라웨어주 글래스고 소재의 그레이버 테크놀로지스 LLC(Graver Technologies LLC)에 의한 상표명 "메트소르브 HMRP(METSORB HMRP)", 또는 뉴저지주 플로럼 파크 소재의 바스프 코포레이션 (BASF Corp.)에 의한 "ATS"로 입수 가능한 것들과 같은 금속 제거제를 여과 매체에 첨가함으로써 음용수 내에서 원치 않는 금속을 감소시킨다. 그러나, 이들 제거 재료는 비쌀 수 있으며 그들은 클로라민, 염소, 및/또는 유기 화합물과 같이 물 내에 존재할 수 있는 다른 오염물질의 제거에 기여하지 않는다. 추가로, 이들 금속 제거제의 사용량은 전형적으로 수은에 대한 그의 용량을 기준으로 하는데, 이는 이것이 제거하기가 더 어려운 금속이고 그것이 높은 관심의 대상인 오염물질이기 때문이다.
- [0018] 그러므로, 클로라민 및 수은 양자 모두를 제거할 수 있는 매체를 갖고자 하는 요구가 있다. 본 개시의 목적은 이러한 매체를 제공하고, 바람직하게는 클로라민 및 수은 양자 모두의 제거를 위한 높은 용량을 갖는 매체를 제공하는 것이다.
- [0019] 본 개시에서는, 황을 포함하는 반응물 화합물과 탄소 기재를 접촉시키고 열 처리에 노출시켜 본 개시의 여과 매체를 형성한다.
- [0020] **반응물 화합물**
- [0021] 본 개시의 여과 매체를 제조하기 위해 사용되는 반응물 화합물은 황을 포함한다. 실시 형태에서, 반응물 화합물은 황-함유 반응물 화합물, 또는 황 및 질소-함유 반응물 화합물이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 황-함유 반응물 화합물은 황을 함유하는 임의의 반응물을 지칭하며, 이는 원소 황을 포함할 수 있다. 일 실시 형태에서, 반응물 화합물은 금속 염을 포함하지 않는다.
- [0022] 일 실시 형태에서, 반응물 화합물은 분자량이 800, 600, 500, 400, 또는 심지어 200 그램/몰 이하이다. 일 실시 형태에서, 반응물 화합물은 분자량이 32, 50, 또는 심지어 100 그램/몰 이상이다. 화합물의 분자량은 사용되는 탄소 기재의 성질에 적절할 필요가 있다.
- [0023] **황-함유 반응물 화합물**
- [0024] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된 국제특허 출원 제US2012/052502호에는, 탄소 기재와 함께 열 처리되는, 원소 황, SO₂, SOCl₂, SO₂Cl₂, CS₂, COS, H₂S, 및 에틸렌 설파이드 및 에폭사이드의 황 유사체와 같은 황-함유 화합물의 사용이 개시되어 있다.
- [0025] **황 및 질소-함유 반응물 화합물**
- [0026] 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된, 2012년 9월 11일자로 출원된 미국 특허 출원 Pat. Appl. 제61/699324 호에는 황 및 질소-함유 염의 사용이 개시되어 있다. 일 실시 형태에서, 반응물 화합물은 화학식 [C]^{+y}_x[A]^{-x}_y에 의해 나타내어지는 염이며, 여기서 [C]는 양이온이고; [A]는 음이온이며; x 및 y는 독립적으로 1 이상이다. 이

들 염은 하나 이상의 황 원자 및 하나 이상의 질소 원자를 포함한다.

[0027] 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, $(\text{NH}_4)^+$, $(\text{NH}_3\text{CH}_3)^+$ 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 페노타지늄을 포함한다.

[0028] 일 실시 형태에서, 음이온 [A]는 하나 이상의 황 원자를 함유한다. 예시적인 음이온은 살레이트, 바이설레이트, 살파이트, 바이설레이트, 폴리설파이드, 살파메이트, 폴리티오네이트[즉, $\text{Sx}(\text{SO}_3)_2^{2-}$], 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 티오설파이트, 티오시아네이트, 및 그의 조합을 포함한다.

[0029] 일 실시 형태에서, 염 $[\text{C}]^{+y}_{\text{x}}[\text{A}]^{-x}_{\text{y}}$ 는 금속 함유 염, 예를 들어, 포타슘 티오시아네이트 또는 소듐 티오시아네이트일 수 있다.

[0030] 다른 실시 형태에서, 황 및 질소 양자 모두를 함유하는 반응물 화합물은 염이 아니다. 예시적인 반응물 화합물은 티오모폴린, 페노티아진, 2-메르캅토피리딘, 티오우레아, 및 그의 조합을 포함한다.

부가적 화합물

[0032] 본 개시의 매체를 달성하기 위하여, 탄소 기재와의 열 처리에 사용되는 황-함유 반응물 화합물 및/또는 황- 및 질소-함유 반응물 화합물에 부가하여, 질소-함유 반응물 화합물 및/또는 산소-함유 반응물 화합물과 같은 부가적 화합물 또한 사용할 수 있다.

[0033] 일 실시 형태에서는, 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응물 화합물에 부가하여 산소 또한 포함될 수 있다.

[0034] 일 실시 형태에서는, 산소가 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응물 화합물의 일부일 수 있다.

[0035] 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.

[0036] 일 실시 형태에서는, 황- 및/또는 질소-함유 반응물 화합물에 노출되기 전에 산소를 탄소 기재에 첨가할 수 있다. 예를 들어, 탄소 기재는 공기 중에서 가열되거나 수성 질산, 과황산암모늄, 오존, 과산화수소, 과망간산칼륨, 펜톤 시약(Fenton's Reagent), 또는 다른 잘 알려진 산화제로 처리될 수 있다.

[0037] 다른 실시 형태에서는, 공기 또는 물의 존재 하에 탄소 기재와 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응물 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.

[0038] 탄소 기재 및 황- 및/또는 황- 및 질소-함유 반응물 화합물의 열 처리 중에 산소 공급원을 첨가하는 단계에 부가하여, 대안적 실시 형태에서는, 첨가된 산소의 부재 하에 열 처리를 수행한다.

탄소 기재

[0040] 탄소 기재는 과립형 재료, 분말 재료, 섬유, 튜브, 웨브, 또는 폼일 수 있다.

[0041] 탄소 기재의 모폴로지(morphology)는 특별히 제한되지 않으며, 비-미립자, 미립자, 또는 응집물을 포함할 수 있다. 비-미립자 탄소 기재는 식별가능한 별개의 입자로 구성되지 않은 지지체이다. 미립자 탄소 기재는 식별가

능한 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, 4mm, 6.5 mm, 또는 심지어 7 mm 이하이다. 더 작은 입자가 서로, 또는 더 큰 단체 입자 또는 표면과 연합하거나 복합체화됨으로써 응집물(또는 복합물)이 형성된다. 응집물은 자립형(free standing)(중력에 대항하여 자체-지지함(self-supporting))일 수 있다.

[0042] 전형적으로, 탄소 기재의 모폴로지는 응용에 기초하여 선택될 것이다. 예를 들어, 기체 또는 액체가 통과되는 충에서와 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.

[0043] 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.

[0044] 일 실시 형태에서, 탄소 기재는 활성탄, 다시 말해서, 고도로 다공성(즉, 단위 부피 당 기공의 수가 많음)이도록 가공됨으로써 높은 표면적을 부여하는 탄소로 구성된다.

[0045] 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 $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이며; 1000, 1200, 1400, 1500, 또는 심지어 $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하임)을 갖는다. 높은 표면적은 활성탄 기재와 같은 고도로 다공성인 탄소 기재를 사용하여 이용가능하도록 만들어질 수 있다.

[0046] 활성탄은 다양한 재료로부터 생성될 수 있으나, 대부분의 구매가능한 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.

[0047] 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.

[0048] 구매가능한 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 펜실베니아주 피츠버그 소재의 칼곤 카본 코포레이션(Calgon Carbon Corp.)에 의한 상표명 "카브소르브(CARBSORB)" 및 "필트라소르브(FILTRASORB)"로 입수가능한 석탄계 탄소를 포함한다.

열 처리

[0050] 원소상 탄소의 반응은 전형적으로 큰 활성화 에너지를 나타내며, 따라서 고온에서 수행된다. 반응물 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.

[0051] 일반적으로, 먼저 반응물 화합물의 열 분해 거동을 결정하기 위한 제어된 조건(분위기 및 가열 속도) 하에 수행되는 시차 열 분석/열 중량 분석(DTA/TGA)에 의해 반응물 화합물을 분석함으로써 열 처리를 수행하기 위한 온도를 결정할 수 있다. 이어서, 분해의 개시 온도로 시작하여 다양한 온도에서 탄소 기재 및 반응물 화합물을 열 처리함으로써 시험을 수행하여, 어느 지점에서 그리고 어느 조건(온도, 시간, 및 분위기) 하에서 가장 활성인 재료가 형성되는지를 결정할 수 있다.

[0052] 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.

[0053] 반응물 화합물은 고체, 액체, 또는 기체 형태로 사용될 수 있다. 단일 반응물 화합물을 사용할 수 있거나 하나 초과의 반응물 화합물을 사용할 수 있다(예를 들어, 황-함유 반응물 화합물 및 질소-함유 반응물 화합물). 반응물 화합물(들)의 비등점을 초과하는 반응 온도를 사용할 수 있다.

[0054] 일 실시 형태에서는, 건조 혼합에 의해 반응물 화합물(들)을 탄소 기재와 조합한 후에 열 처리(가열됨)에 노출시킬 수 있다. 최종 산물 내에 존재하는 충분한 황(및 임의로 질소 및/또는 산소)을 생성하기 위하여, 탄소 지지체에 첨가되는 반응물 화합물의 양을 실험을 통해 결정한다.

[0055] 다른 실시 형태에서는, 반응물 화합물(들)을 용융시키거나 용매(예를 들어, 물 또는 메탄올 또는 용매의 혼합물)에 용해시키거나 분산시키고 그 액체를 사용하여 탄소 기재를 습윤시켜, 탄소 기재를 반응물 화합물로 함침시킬 수 있다. 반응물 화합물-함유 용액을 탄소 기재 상에 분무하는 단계 또는 반응물 화합물을 용융시키고 그것을 탄소 기재와 접촉시키는 단계와 같은 단순한 기술을 사용하여 이러한 함침을 완수할 수 있다. 용매를 사용하여 용액을 형성하는 경우에 반응물 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.

[0056] 이어서, 함침된 탄소 기재를 가열하여 본 개시의 매체를 생성한다. 탄소 기재의 표면 상의 반응물 화합물의 분해는 반응성 황 및 임의로 반응성 질소 화학종을 생성하는 것으로 생각된다. 반응물 화합물을 이용한 탄소 기재의 함침은 탄소 기재 상에 더 고르게 분산된 반응성 표면을 가능하게 하여, 더 균일하고 성능이 더 양호한 매체를 생성할 것으로 생각된다.

[0057] 금속 염을 이용한 열 처리에는 열분해 공정이 사용될 수 있으며, 이는, 금속 염이, 존재한다면, 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.

[0058] 본 명세서에 개시된 반응 산물을 생성하기 위한 열 처리의 특정 실시 형태가 하기에 기재되어 있다.

[0059] 일 실시 형태에서는, 황 및 질소 양자 모두를 포함하는 반응물 화합물(예를 들어, 암모늄 설페이트, 암모늄 하이드로겐 설페이트, 및 암모늄 티오설페이트)로 탄소 기재를 함침시킨 후, 함침된 탄소를 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.

[0060] 일 실시 형태에서는, 550°C 이상의 온도에서 황-함유 반응물 화합물(예를 들어, 원소 황, H₂S, SO₂, 및 암모늄 황-함유 화합물)로 탄소 기재를 처리한다. 원소 황이 황-공급원으로서 바람직 할 수 있는데, 이는 그것이 용매의 부재 하에 고압의 기체가 필요 없이 사용될 수 있기 때문이다.

반응 산물

[0062] 황을 포함하는 반응물 화합물과 탄소 기재의 반응 산물을 본 명세서에서는 상호 교환적으로 반응 산물 또는 매체라고 지칭한다.

[0063] 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 반응물 화합물의 탄소 기재의 내측 기공 내로의 확산이 처리 시간에 비해 느릴 수 있기 때문이다. 부가적으로, 일부 경우에는, 산물의 오버레이(overlay)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).

[0064] 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 기술

된 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.

- [0065] 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.
- [0066] 탄소 기재가 큰 입자인 경우, 코어-쉘 구조가 생성되는데, 여기서 코어는 탄소 기재이며, 이는 반응물 화합물의 탄소 기재와의 열 처리로부터 생성되는 반응 산물을 포함하는 쉘 또는 제2 층으로 피복된다.
- [0067] 본 명세서에 개시된 반응은 표면 반응이므로, 탄소 기재가 높은 표면적을 가진 작은 입자(예를 들어, 1400 내지 1800 m^2/g)의 공칭 표면적을 갖는 공칭 -325 메쉬의 RGC 분말)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, 벌크 상의 황 및/또는 질소 함량은 표면 상의 함량에 근접하거나 심지어 이를 초과할 수 있다.
- [0068] 본 개시의 일 실시 형태에서 탄소 기재의 탄소, 및 황, 및 임의의 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.
- [0069] 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 포함하므로, 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.
- [0070] 반응물 화합물로부터의 모든 황(및/또는 질소, 존재하는 경우)이 탄소 기재 표면 내로 혼입되는 것은 아니므로(예를 들어, 일부는 COS 또는 H_2S 로 전환됨), 생성되는 조성물을 분석하여 매체의 탄소 기재 표면 상의 탄소, 산소, 황, 및 질소의 원자 분율을 결정하는 것이 중요할 수 있다.
- [0071] 탄소 기재가 고도로 다공성인 경우, 얼마나 많은 탄소, 수소, 질소, 및 황이 존재하는지를 결정하기 위한 연소 분석에 의해 반응물 화합물과 탄소 기재의 반응 산물을 분석할 수 있다.
- [0072] 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.
- [0073] 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.
- [0074] 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.
- [0075] 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.
- [0076] 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.
- [0077] 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.
- [0078] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 $\text{CN}_{\text{p}}\text{S}_{\text{r}}$ 을 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.

- [0079] 일 실시 형태에서, 본 개시의 매체는 CO_xS_y 를 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_y 로 본질적으로 구성된 표면을 가지며, 이는 그 표면이 반드시 탄소, 산소, 및 황을 포함하고, 또한, 다른 원자가 본 발명의 기본적이고 신규한 특성에 실질적으로 영향을 주지 않는 한 다른 원자를 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 심지어는 0.01% 미만이다.
- [0080] 일 실시 형태에서, 반응 산물을 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.
- [0081] 일 실시 형태에서, 본 개시의 조성물은 높은 열 안정성을 갖는다. 예를 들어, CO_xS_y 를 포함하는 탄소 기재에 있어서, 황의 비등점보다 아주 높은 800°C 이하의 온도에서 질소 하에 유의적인 중량 손실이 없으며, 이는 이들 조성물이 시재료의 단순한 물리적 혼합물이 아님을 나타낸다.
- [0082] 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_y 를 포함하는 탄소 기재의 신중하게 디콘볼루션된(deconvoluted) XPS(X-선 광전자 분광법) 스펙트럼은 황이, $\text{S}2\text{p}_{3/2}$ 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) SO_4^{2-} 또는 유기 설폰, C-SO₂-C에서와 같은 S(VI), (2) 유기 설폭사이드, 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(II)이다.
- [0083] 일 실시 형태에서, 반응 산물을 별크 밀도(bulk density)가 0.50, 0.57, 0.60 초과, 또는 심지어 0.65 g/cc 초과이다.
- [0084] 일 실시 형태에서, 반응 산물을 회분 함량이 4% 미만 또는 3% 미만, 또는 심지어 2% 미만이다.
- [0085] 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.
- [0086] **탄소 블록**
- [0087] 일 실시 형태에서, 반응 산물을 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 산물을 폴리에틸렌, 예를 들어 초고분자량 폴리에틸렌, 또는 고-밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 같은 결합제 재료와 블렌딩되고 압축될 수 있다. 다른 실시 형태에서, 반응 산물을 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.
- [0088] 일 실시 형태에서, 반응 산물을 수은의 감소에 대해 민감하다. 일 실시 형태에서, 반응 산물을 수용액 내의 납의 감소에 대해 민감하지 않다.
- [0089] 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 마이크로미터이다. 본 명세서에 개시된 반응 산물과 함께 사용하는 경우, 감소된 양의 티타늄 입자를 사용할 수 있다.

- [0090] 일 실시 형태에서, 본 명세서에 개시된 반응 산물을 포함하는 본 개시의 여과 매체에는 산화물 또는 규산염의 형태인 티타늄 입자 또는 다른 금속 제거 화합물이 실질적으로 없다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 금속 제거가 실질적으로 없다는 것은 5, 4, 3, 2, 또는 심지어 1 중량% 미만이 여과 매체 내에 존재함을 의미한다.
- [0091] 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% 이하, 또는 심지어 100 질량%를 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.
- [0092] 일 실시 형태에서는, 반응 산물을 유체 도관 내에 배치하며, 여기서 유체 도관은 유체 입구 및 유체 출구에 유동적으로 연결된다. 이러한 시스템은 충전총을 포함할 수 있다.
- [0093] 제거
- [0094] 유체 스트림, 특히 액체 유체 스트림, 더욱 구체적으로는 수성 유체 스트림으로부터 클로라민 및 수은을 제거하기 위해 본 개시의 매체를 사용할 수 있다.
- [0095] 클로라민은 암모니아와 염소(하이포클로라이트) 사이의 수성 반응으로부터 생성된다. 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.
- [0096] 음용수 공급 내에서 확인되는 바람직하지 않은 금속은 수은을 포함한다. 수은은 납보다, 사용 지점 물 여과기에 전형적으로 사용되는 티타늄계 매체를 사용하여 제거하기가 더 어렵다. 국립 위생 협회(National Sanitation Foundation) NSF /ANSI 표준 53("음용수 처리 단위, 건강 효과(Treatment Units, Health Effects)")을 사용하여 수은의 감소에 대해 시험할 수 있다. 제거를 위한 여과 매체의 제거 능력의 측정은, 물 중의 6 ppb 수은으로 여과 매체를 시험하고 2 ppb 초과의 돌파가 관찰될 때까지 처리된 갤런을 측정하는 것이다.
- [0097] 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. 이를 재료는, 클로라민 제거를 위해 상업적으로 시판되는 것들을 포함하는, 처리되지 않은 활성탄에 비교하여, 수용액으로부터의 클로라민의 제거에 있어서 유사하거나 심지어 더 높은 활성을 갖는 것으로 확인되었다. 클로라민의 제거에 부가하여, 반응 산물은 수성 샘플 내에서 소정의 바람직하지 않은 금속, 구체적으로는 수은의 수준 또한 감소시킬 수 있다는 것이 이제 확인되었다. 단일 구성요소가 다중 용도(특히, 클로라민 및 수은을 제거함)를 제공할 수 있고, 여과기에 첨가되는 전통적인 금속 제거 화합물은 비쌀 수 있으므로 이는 유리하다. 추가로, 본 명세서에 개시된 바와 같이, 한가지 탄소 처리를 사용하여 2가지의 매우 비유사한 화학물질, 즉, 클로라민 및 수은을 제거하기 위한 탄소 기재의 능력을 도입할 수 있다는 것은 의외이다.
- [0098] 용액을 매체와 접촉시킬 경우, 본 개시의 매체는 수용액 내의 클로라민 및 수은의 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 6 ppb 수은을 포함하며, 이를 매체와 접촉시에, 수용액의 수은 함량은 2 ppb 이하로 감소된다. 예를 들어, 일 실시 형태에서, 15 ppb 클로로포름을 포함하는 용액으로 시험할 경우, 수은의 양은 50%, 60%, 65%, 70%, 75%, 80%, 85%, 90%, 95%, 99% 이상, 또는 심지어 100% 만큼 감소된다.
- [0099] 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 수은-함유 금속 화합물 제거를 위한 높은 용량(예를 들어, 반응 산물의 부피 당 제거되는 수은의 양을 기준으로 0.00025 g/cc 또는 심지어 0.0005 g/cc 이상)을 갖는다. 캐퍼시티, 및 따라서 물의 처리량은 만족할만한 긴 수명을 갖는 필터를 설계하기 위해 중요하다.
- [0100] 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.

[0101] 여과 매체를 설계할 때, 문제의 오염물질과 신속하게 반응할 수 있는 매체를 갖는 것이 또한 유리하다. 본 명세서에 개시된 반응 산물을 사용하여 제조한 여과 매체는 신속한 반응 속도를 제공하며, 따라서 클로라민 및/또는 소정의 바람직하지 않은 금속 화합물을 3 내지 5 초 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 바람직하지 않은 금속 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 필터, 수도꼭지의 단부 필터, 조리대 필터, 휴대용 및 가정용 투석 시스템을 위한 필터, 중력식 유동 기기(피쳐) 및 포인트-오브-엔트리 하우스 필터(point-of-entry house filter)를 포함한다. 그러므로, 본 명세서에 개시된 매체는 물로부터의 클로라민 및 중금속 화합물 제거가 실현가능하고 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.

[0102] 본 명세서에 개시된 바와 같은 반응 산물을 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, 수은 등)의 제거를 위한 투석용수용 여과기.

[0103] 본 명세서에 개시된 바와 같은 반응 산물을 클로라민 및/또는 유기 화합물을 제거하기 위해 사용할 수 있을 뿐 아니라, 다른 오염물질을 제거하기 위해서도 또한 사용할 수 있다. 미국 가출원 Appl. 제61/777017호 및 제61/875998호(본 출원과 동일한 일자로 출원되었으며, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함됨)에 나타난 바와 같이, 반응 산물을 사용하여 유기 화합물(예를 들어 클로로포름과 같은 트라이할로메탄) 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 절약할 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.

[0104] 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.

[0105] 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 실시 예 색션 및 미국 가출원 Appl. 제61/777017호 및 제61/875998호(본 출원과 동일한 일자로 출원되었으며, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함됨)에 개시된 방법을 참조한다.

[0106] 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 실시 예 색션 및 미국 출원 제61/777017호 및 제61/875998호(본 출원과 동일한 일자로 출원되었으며, 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함됨)에 개시된 방법을 참조한다.

[0107] 본 발명의 예시적인 실시 형태는 하기를 포함한다:

- [0108] 실시 형태 1. A method of removing chloramine and mercury from an aqueous solution comprising:
- [0109] 클로라민 및 수은을 포함하는 수용액을 제공하는 단계; 및
- [0110] 다공성 탄소 기재를 포함하는 매체와 수용액을 접촉시키는 단계를 포함하며, 여기서 다공성 탄소 기재는 1.5 질량% 이상의 황을 포함하는, 수용액으로부터 클로라민 및 수은을 제거하는 방법.
- [0111] 실시 형태 2. 실시 형태 1에 있어서, 다공성 탄소 기재가 주로 미세다공성인 방법.
- [0112] 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.
- [0113] 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.
- [0114] 실시 형태 5. 실시 형태 1 내지 실시 형태 4 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 다공성 탄소 기재가 활성탄인 방법.
- [0115] 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.
- [0116] 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.
- [0117] 실시 형태 8. 실시 형태 1 내지 실시 형태 7 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 매체의 회분 함량이 3% 미만인 방법.
- [0118] 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.
- [0119] 실시 형태 10. 실시 형태 9에 있어서, 매체가 티타늄을 포함하는 입자를 추가로 포함하는 방법.
- [0120] 실시 형태 11. A method of removing organic compounds from an aqueous solution comprising:
- [0121] 0.5 ppm 이상의 클로라민 및 수은을 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.
- [0122] 실시 형태 12. 본 방법은
- [0123] (i) 탄소 지지체의 표면 및 (ii) 황을 포함하는 반응물 화합물의 열 처리에 의해 제조된 매체를 제공하는 단계; 및
- [0124] 매체를 클로라민 및 수은을 포함하는 수용액과 접촉시키는 단계를 포함하며,
- [0125] 여기서 매체와의 접촉 후에 수용액은 감소된 양의 클로라민 및 감소된 양의 수은을 갖는 방법.
- [0126] 실시 형태 13. 실시 형태 12에 있어서, 열 반응 산물이 (iii) 질소를 포함하는 반응물 화합물을 추가로 포함하는 방법.
- [0127] 실시 형태 14. 실시 형태 12 또는 실시 형태 13에 있어서, 황을 포함하는 반응물 화합물이 원소 황, 황 산화물, 황화수소, 황의 산소산 음이온(oxyanion)을 함유하는 염, 및 그의 조합 중 하나 이상으로부터 선택되는 방법.
- [0128] 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.
- [0129] 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.
- [0130] 실시 형태 17. 실시 형태 12 내지 실시 형태 16 중 어느 한 실시 형태에 있어서, 6 ppb 수은을 포함하는 용액으로 시험할 경우에 수은의 양이 60% 이상 만큼 감소되는 방법.
- [0131] 실시 예들

[0132] 본 개시의 이점 및 실시 형태는 하기 실시예에 의해 추가로 예시되지만, 이를 실시예에 열거된 특정 재료 및 그의 양과 더불어 다른 조건 및 상세사항은 본 발명을 부당하게 제한하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 이를 실시예에서, 모든 백분율, 비율, 및 비는 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0133] 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.

[0134] 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, MPa = 메가파스칼, 및 wt = 중량.

0135] 방법

0136] 클로라민 시험

[0137] 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(OC1⁻ 및 클로라민) 농도를 측정하였다. 해치 컴퍼니가 EPA 방법 330.5에 상응한다고 주장하는 DPD 유리 클로라민 분석법인 해치 방법 8021에 의해 유리 염소(OC1⁻) 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.

0138] 클로라민 제거 시험

[0139] 유수식(flow-through) 시스템 내의 클로라민 용량은 유수식 시험 방법에 의해 평가하였다. 7.6 ± 0.25의 pH; 200 내지 500 mg/L의 총 용해 고체; 170 mg/L 미만의 CaCO₃로서의 경도; 1 네펠로법 탁도 단위(Nephelometric Turbidity Unit) 미만의 탁도; 및 20 ± 3°C의 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.

[0140] 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.

[0141] 위에 개시된 수성 클로라민 시험 용액은 5 분 동안 여과 시스템을 통해 유동하여 카본 블록 샘플을 적셨다. 그 후, 유출액의 샘플(카본 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.

0142] 입자 감소 시험

[0143] 탄소 블록이 입자를 제거하는 능력을 유수식 장치에서 시험하였다. 미네소타주 번스빌 소재의 파우더 테크놀로지스 인코포레이티드(Powder Technologies Inc.)로부터 구입한 0 내지 5 마이크로미터 시험 분진을 물에 첨가하였다. 미립자-함유 물을 0.57 갤런/분의 초기 유속으로 탄소 블록에 통과시켰다. 미시간주 그拉斯 레이크 소재의 IBR 인코포레이티드(IBR Inc.)에 의해 공급되는 입자 계수기에 의해 유입액 및 유출액 내의 입자의 수를 측정하였다.

0144] 수은 제거 시험

[0145] 유수식 장치에서 6 ppb 수은으로 탄소 블록을 시험함으로써, 바람직하지 않은 금속 화합물을 제거하는 능력을 평가하였다. NSF(국립 위생 협회) 표준 53에 따라 pH 8.5에서 수은의 감소에 대해 시험을 수행하였다. 유속은 0.5 갤런/분이었다. 물 유동 작동 주기(duty cycle)는 15 min 온 / 15 min 오프 및 16 시간/일이었다. 2개의 탄소 블록에 대해 이중실험으로 시험을 수행하였다. 수은 감소를 위한 용량은 유출액 수은 농도가 2 ppb의 최대 오염물질 농도를 초과하기 전에 처리된 물의 부피로서 보고된다.

0146] 수소, 질소, 및 황의 연소 분석

[0147] 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 폐장한다. 이어서 샘플을 산소의 존재 하에 1000°C 초과 까지 가열하여 샘플을 연소한다. 이어서 샘플을 추가의 산화, 환원, 및 미립자 제거를 위해 제2 노를 통과시킨다. 이어서 연소 기체를 다양한 검출기를 통해 통과시키고 탄소, 수소, 질소 및 황의 함량을 측정한다.

[0148] 술파메타진 표준물질 (>99%, LECO로부터)을 희석하여 1 mg 내지 2.6 mg 술파메타진의 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, 술파메타진 표준물질을 분석하여 검정 곡선을 형성하였다. 원소에 대한 술파메타진 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).

샘플의 표면 분석

[0150] 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 이온화 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.

탄소 블록 샘플의 제조

[0152] 40 cm³의 선택된 탄소 기재(80x325 메쉬 공칭 입자 크기)를 블렌더 내에 첨가하였다. 최대 비압축 밀도 (uncompressed density)에서 탄소의 부피를 결정하였다. 40 cm³의 티코나 GUR 2126 초고분자량 폴리에틸렌 (UHMWPE: ultra high molecular weight polyethylene) 분말(켄터키주 플로랑스 소재의 티코나 엔지니어링 폴리머즈)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 임펠스 충전을 사용하여 최대 비압축 밀도까지 주형을 충전하였다. 몰드를 커버하였고 이어서 50 분 동안 180°C에서 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.

탄소 기재 A

[0154] 탄소 기재 A는 목재계 활성탄(공칭 80x325 메쉬, 사우스캐롤라이나주 노스 찰스턴 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.

탄소 기재 B

[0156] 탄소 기재 B는 코코넛 껍질 활성탄(공칭 80x325 메쉬, 일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미칼로부터 상표명 "PGW-100MP"로 입수됨)이었다. 그것은 공칭 100 마이크로미터의 평균 입자 크기(median particle size)를 가졌다.

탄소 기재 C

[0158] 탄소 기재 C는 코코넛 껍질 활성탄(공칭 80x325 메쉬, 일본 오사카 소재의 쿠라레이 케미칼로부터 상표명 "PGW-120MP"로 입수됨)이었다. 그것은 공칭 120 마이크로미터의 평균 입자 크기(median particle size)를 가졌다.

탄소 기재 1

[0160] 탄소 기재 B를 도가니 내에서 180°C로 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.

[0161] 탄소 기재-황 혼합물을 함유하는 도가니 상에 헐겁게 뒷팅되는 뚜껑을 덮었다. 이어서, 550°C로 평형화된 질소 퍼지 머플 퍼니스에 도가니를 넣고 그 온도에서 30 분 동안 유지하였다. 도가니를 퍼니스로부터 수거하고, 실온 부근으로 냉각시키기 위해 질소-퍼지 용기에 이전하였다. 탄소 기재 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.

탄소 기재 2

[0163] 탄소 기재 1과 동일한 방식으로 탄소 기재 2를 제조하였다. 탄소 기재 2는, 상기 "수소, 질소, 및 황의 연소 분석" 절차에 따라 시험할 경우에 14.79 중량% 황을 갖는 것으로 확인되었으며, 수소 및 질소 함량은 검출 한계 (0.10 중량%) 미만이었다.

탄소 기재 3

[0165] 탄소 기재 B를 탄소 기재 C로 대체한 점을 제외하고는, 탄소 기재 1과 동일한 방식으로 탄소 기재 3을 제조하였다. 탄소 기재 3은, 상기 "수소, 질소, 및 황의 연소 분석" 절차에 따라 시험할 경우에 15.43 중량% 황을 갖는 것으로 확인되었으며, 수소 및 질소 함량은 검출 한계(0.10 중량%) 미만이었다.

탄소 기재 4

[0167] 탄소 기재 2에서와 같이 탄소 기재 4를 제조하고 상기 "표면 분석" 방법에 의해 시험하였다. 탄소 기재 4는 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.

탄소 기재 5

[0169] 탄소 기재 3에서와 같이 탄소 기재 5를 제조하고 상기 "표면 분석" 방법에 의해 시험하였다. 탄소 기재 5는 92.1 원자% 탄소, 0.4 원자% 질소, 2.3 원자% 산소, 및 5.1 원자% 황을 포함하는 것으로 확인되었다. 샘플의 표면 상의 5.1 원자% 황의, 7.5%는 -2 산화 상태였고, 62.2%는 0 산화 상태였으며, 14.1%는 +2 산화 상태였고, 10.6%는 +4 산화 상태였으며, 5.6%는 +6 산화 상태였다.

실시예 1

[0171] 상기 기재된 "탄소 블록 샘플의 제조" 절차에 따라 탄소 기재 1을 탄소 블록으로 제조하였다.

비교예 A

[0173] 상기 기재된 "탄소 블록 샘플의 제조" 절차에 따라 탄소 기재 A를 탄소 블록으로 제조하였다.

[0174] 실시예 1 및 비교예 A를 각각 개별적으로 클로라민 제거 시험에 따라 시험하였다. 실시예 1 및 비교예 A에 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. 탄소 기재 1(실시예 1)을 이용하여 제조한 탄소 블록의 경우에 용량은 약 440 갤런이었고, 반면에 탄소 기재 A(비교예 A) 탄소 블록을 이용하여 제조한 탄소 블록은 약 40 갤런이었다.

실시예 2

[0176] 블렌더를 하기의 50 중량% 탄소 기재 2, 20 중량% 탄소 기재 3, 7 중량% 티코나 GUR 2126 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 분말(켄터키주 플로랑스 소재의 티코나 엔지니어링 폴리머즈), 및 18 중량% 티코나 GUR 4150-3 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 분말(켄터키주 플로랑스 소재의 티코나 엔지니어링 폴리머즈)로 충전하였다. 탄소 기재와 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 임펠스 충전을 사용하여 최대 비압축 밀도까지 주형을 충전하였다. 몰드를 커버하였고 이어서 50 분 동안 180°C에서 컨벡션 오븐에서 가열하였다. 가열 후에, 4.5 in.(11 cm)의 고정 블록 길이까지 피스톤으로 주형을 즉시 압축하였다. 주형을 실온으로 냉각시 키고 생성된 탄소 블록을 주형으로부터 수거하였다. 고온 용융 접착제를 사용하여 말단 캡을 블록에 적용하고 블록을 여과기 하우징에 넣었다.

[0177] 상기 기재된 입자 감소 시험에 따라 실시예 2를 시험하였다. 이 시험은 2 마이크로미터 입자의 99.98%보다 큰 감소를 나타냈다.

비교예 B

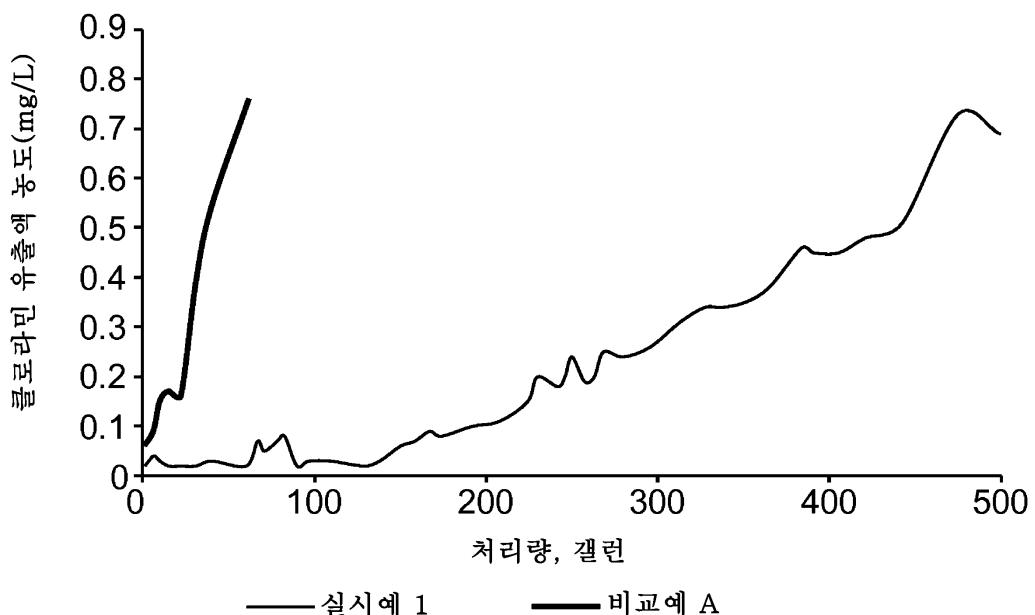
[0179] 탄소 기재 2를 탄소 기재 B로 대체하였고, 탄소 기재 3을 탄소 기재 C로 대체한 점을 제외하고는, 상기 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방식으로 탄소 블록을 제조하였다.

[0180] 수은 제거 시험에 따라 실시예 2 및 비교예 B를 수은 감소에 대해 시험하였다. 결과는 도 2(실시예 2- 이중실험으로 실행함) 및 도 3(비교예 3- 이중실험으로 실행함)에 나타낸다. 비교예 B의 경우에 수은을 제거하는 용량은 100 갤런이었고, 반면에 실시예 2의 경우에 용량은 700 갤런을 초과하였다. 700 갤런에서 시험의 종료 전에 수은에 대한 최대 오염물질 수준이 초과되지 않았음에 유의한다.

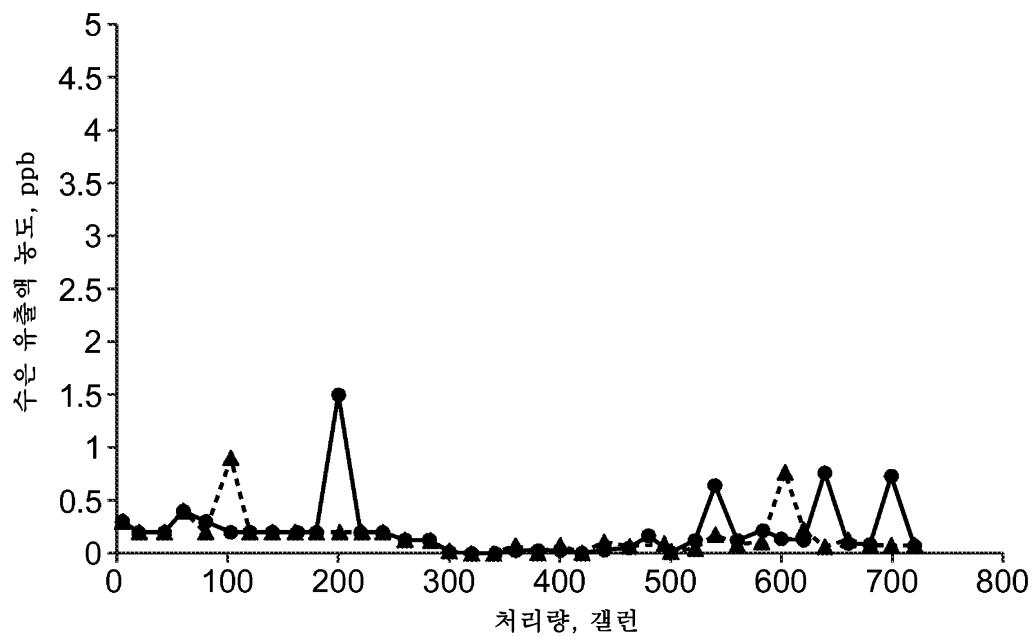
[0181] 본 발명의 범주 및 사상으로부터 벗어남이 없이, 본 발명의 예측가능한 변형 및 변경이 당업자에게 명백할 것이다. 본 발명은 예시적 목적으로 본 출원에 기술된 실시 형태로 제한되지 않아야 한다. 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 문헌의 개시와 본 명세서 사이의 상충 또는 모순이 존재하는 경우에는, 본 명세서가 우선할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

