



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0107159
(43) 공개일자 2016년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/42 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
C02F 101/38 (2006.01) C02F 103/04 (2006.01)
C02F 103/34 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C02F 1/42 (2013.01)
C02F 1/72 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7015227
(22) 출원일자(국제) 2014년11월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/074187
(87) 국제공개번호 WO 2015/067805
국제공개일자 2015년05월14일
(30) 우선권주장
61/902,576 2013년11월11일 미국(US)

(71) 출원인
라이첸, 필리페
프랑스, 에프-68640 뮌스파크-르-오, 뤼 드 레글
리스, 4
프랑크, 타마라
독일, 70437 슈투트가르트, 오펜아우어 슈트라쎈
13
셰이펠렌, 비아데
독일, 71287 바이사흐, 탄넨베크 26/1
(72) 발명자
라이첸, 필리페
프랑스, 에프-68640 뮌스파크-르-오, 뤼 드 레글
리스, 4
셰이펠렌, 비아데
독일, 71287 바이사흐, 탄넨베크 26/1
프랑크, 타마라
독일, 70437 슈투트가르트, 오펜아우어 슈트라쎈
13
(74) 대리인
강명구

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 물로부터 요소를 제거하기 위한 공정

(57) 요약

공급수로부터 1000 십억분을 미만의 농도의 요소를 제거하기 위한 공정, 상기 공정은 공급물에 아질산염 이온을 주입하는 단계 및 이후 주입 받은 공급수 용액을 교환 컬럼에서 강한 양이온 교환 수지에 통과시키는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C02F 2001/425 (2013.01)
C02F 2101/38 (2013.01)
C02F 2103/04 (2013.01)
C02F 2103/346 (2013.01)
C02F 2209/05 (2013.01)
C02F 2209/06 (2013.01)
C02F 2303/16 (2013.01)
C02F 2303/18 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

공급수로부터 1000 십억분을 미만 농도의 요소를 제거하기 위한 공정, 상기 공정은 강산 이온 교환 수지로 충전된 하나 이상의 직렬 이온 교환 컬럼에 공급수를 제공하는 단계 및 이온 교환 수지 용기의 전방에서 NaNO_2 와 같은 염, 질산(HNO_3) 또는 NO_2 가스 중 적어도 하나를 첨가하여 아질산염 이온(NO_2^-)을 첨가하는 단계를 포함함.

청구항 2

제1항에 있어서, 이온 교환 수지는 원수로부터의 양이온으로 로딩되고 재생 동안 하이드로늄으로써 대체되는 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 요소와 아질산염 이온의 반응에 의하여 부분적으로 생성된 암모늄 이온이 동시에 포화 동안 수지에 의하여 제거되고 재생 동안 하이드로늄으로써 대체되는 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 공정은 산성 용액을 사용한 수지상의 재생을 촉발시키기 위하여 전기전도도 또는 pH 중 하나에 의하여 공정을 제어하는 단계를 포함하는 공정.

청구항 5

제1항에 있어서, 두 용기 모두 산으로써 재생되고 물로 세척되는 공정.

청구항 6

제1항에 있어서, 이온 교환 컬럼의 전방에 첨가된 물에 존재하는 과잉의 아질산염 이온은 그 다음의 음이온 교환 수지 또는 차아염소산염 용액 또는 과산화수소 또는 다른 산화제와의 반응 또는 하류 역삼투 공정 중 하나에 의하여 제거되는 공정.

청구항 7

제1항에 있어서, 주입 받은 공급물을 최소 약 30°C 까지 가열하는 단계를 추가로 포함하는 공정.

청구항 8

제1항에 있어서, 주입된 NO_2 대 요소의 몰비는 50 내지 1500인 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 주입된 NO_2 대 요소의 몰비는 100 내지 700인 공정.

청구항 10

공급물로부터 1000 십억분을 미만 농도의 요소를 제거하기 위한 공정에 있어서, 다음 단계를 포함하는 공정:

NaNO_2 와 같은 염, 질산(HNO_3) 또는 NO_2 가스 중 적어도 하나를 첨가하여 공급물에 아질산염 이온(NO_2^-)을 주입하는 단계; 및

이후 주입 받은 공급물을 교환 컬럼에서 강한 음이온 교환 수지에 통과시키는 단계.

청구항 11

제10항에 있어서, 주입된 NO_2 대 요소의 몰비는 50 내지 1500인 공정.

청구항 12

제11항에 있어서, 주입된 NO_2 대 요소의 몰비는 100 내지 700인 공정.

청구항 13

제12항에 있어서, 공급물을 최소 약 30°C 까지 가열하는 단계를 추가로 포함하는 공정.

청구항 14

제13항에 있어서, 이온 교환 수지는 원수로부터의 양이온으로 로딩되고 재생 동안 하이드로늄으로써 대체되는 공정.

청구항 15

제14항에 있어서, 요소와 아질산염 이온의 반응에 의하여 부분적으로 생성된 암모늄 이온은 동시에 포화 동안 수지에 의하여 제거되는 공정.

청구항 16

제15항에 있어서, 공정은 산성 용액을 사용한 수지상의 재생을 촉발시키기 위하여 전기전도도 또는 pH 중 하나에 의하여 공정을 제어하는 단계를 포함하는 공정.

청구항 17

제16항에 있어서, 두 용기 모두 산으로써 재생되고 물로 세척되는 공정.

청구항 18

제17항에 있어서, 이온 교환 컬럼의 전방에 첨가된 물에 존재하는 과잉의 아질산염 이온은 다음의 음이온 교환 수지 또는 차아염소산염 용액 또는 과산화수소 또는 또 다른 산화제와의 반응 또는 하류 역삼투 공정 중 하나에 의하여 제거되는 공정.

발명의 설명

배경 기술

- [0001] 요소($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)는 매우 작고, 매우 극성이며 물에 고도로 용해된다. 이는 요소가 저농도(최대 1000 ppb, 십억분율)에서 제거되기 어렵게 만든다. 대부분의 천연수(우물물, 음용수, 및 지표수) 및 재생된 폐수(도시용수, 산업용수 및 농업용수)에서, 특히 계절적인 농업용수 방류에 따라, 요소가 1-100 ppb 범위로 존재할 수 있다.
- [0002] 특히 반도체 웨이퍼의 제작에서 사용하기 위한 초순수(ultrapure water, UPW) 제조에 있어서, 반도체 장치 제조 동안 요소가 표면에서 가수분해되어, 이온성 화합물인 금지된 암모니아를 주로 생성하므로, 요소는 매우 핵심적인 오염물이다.
- [0003] 종래의 UPW 공정에서 요소 감소의 양은 매우 적고 요소를 허용되는 수준까지 낮추기에 충분하지 않다. 바이오-필터가 요소를 다소 처리할 수 있기는 하지만, 이러한 낮은 요소 농도 수준에서 바이오-필터가 어떻게 작동할지를 제어하는 것이 매우 어렵다. 염소, 브롬을 사용한 산화와 같은 화학적 과정에 이은 흡착, 역삼투 등이 요소 감소를 위하여 공지이지만, 자본 비용 및 조업 비용이 많이 든다.
- [0004] NaNO_2 (아질산 나트륨)와 같은 염, 질산(HNO_3) 또는 NO_2 가스로서 아질산염 이온(NO_2^-)을 사용하여 요소 수준을 낮추는 것이 또한 공지이지만, 낮은 농도에서, 요소를 더욱 용이하게 제거 가능한 원소 또는 화합물로 전환하기에 충분한 반응을 일으키기에는 요소가 지나치게 분산된다.
- [0005] 현재, UPW 공정은 다층 여과, 활성탄 여과, 양이온 교환 수지 컬럼, 탈기, 음이온 교환 수지 컬럼, 및 역삼투 단계를 포함하고, 이들은 전체 UPW 공정의 표준 전처리 공정 그룹을 구성한다.

발명의 내용

- [0006] 요약
- [0007] 본 발명의 공정은 본 발명의 각각의 공정 단계에서 저농도 요소의 85-95%를 제거하여 현행 공정의 결점을 부분적으로 또는 완전히 극복한다.
- [0008] 더욱 구체적으로, 종래의 공정에서, 미량 수준(1-1,000 ppb)의 요소를 함유하는 양이온 교환 용기로의 공급수(feed water)가 강산 이온 교환 수지에 매우 약하게 흡착할 것임이 발견되었다. 이는 요소가 매우 약한 염기 분자이며 ($pK_b=1.5 \times 10^{-14}$) 수지의 작용기($R-SO_3-H^+$)가 대략 0.7의 pK_a 를 가진다는 사실로 인한 것이다. 더 많은 DVB(디비닐벤젠)을 포함하는 수지는 약간 더 높은 흡착 용량을 보인다. 이러한 미량 수준에서, 흡착 용량은 5 meq/L 양이온(Ca, Mg, Na, K, NH_4)을 함유하는 물에 대한 총 수지 용량의 5-20% 범위이다. 증가된 농도의 수지상의 요소로써, $NaNO_2$ (아질산 나트륨)와 같은 염, 질산(HNO_3) 또는 NO_2 가스로서의 아질산염 이온(NO_2^-)이 요소와 반응하여 이를 산화시킬 수 있고, 요소를 더욱 용이하게 제거 가능한 원소 또는 화합물로 전환함이 밝혀졌다.
- [0009] 요약하면, 본 발명의 공정은 UPW 공정에 강산 이온 교환 수지 사용 단계, 양이온 교환 수지 유닛의 공급수에 아질산염을 첨가하는 선행 단계를 부가하고, 아질산염은 NO_2 , HNO_2 , 또는 NO_2 를 위한 주입 유닛에 의하여 첨가된다. 더욱 구체적으로, 본 발명의 공정은 공급물로부터 1000 십억분율 미만 농도의 요소를 제거하기 위한 공정이고, 상기 공정은 공급물에 아질산염 이온을 주입하는 단계 및 이후 주입 받은 공급물을 교환 컬럼에서 강한 음이온 교환 수지에 통과시키는 단계를 포함한다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0010] 더욱 구체적으로, 본 발명의 개선된 공정은 하나, 또는 둘의 직렬 양이온 교환 컬럼을 포함하고, 이들은 각각 강산성 양이온 교환 수지 유형 $R-SO_3-H^+$ (DVB와 가교된 폴리스타이렌)로 충전된다. 이온 교환 수지는 원수(raw water)로부터의 양이온(칼슘, 마그네슘, 소듐, 포타슘, 암모니아 등)으로 로딩되고 하이드로늄(H^+)으로 대체된다.
- [0011] 본 발명의 공정은, $NaNO_2$ (아질산 나트륨)와 같은 염, 질산(HNO_3) 또는 NO_2 가스로서의 아질산염 이온(NO_2^-)을, 양이온 교환 용기 또는 용기들의 전방에서, 또는 각각의 용기의 전방에서 주입 장치를 통하여 공급수에 첨가한다. NO_2 대 요소의 몰비는 50 내지 1500, 이상적으로 100 내지 700이어야 한다. 이후 강음이온 교환 수지에서 일어나는 반응은 다음과 같다:
- [0012] $CO(NH_2)_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow N_2 + CO_2 + NH_4^+ + H_2O$
- [0013] 수지 베드 상에서 반응 동안 생성된 암모늄(NH_4^+)은 이온 교환 수지에 포획된다. 생성된 기체 CO_2 및 N_2 는 가압 하에 물에 용해되고 물을 감압하는 동안 방출된다. 강산성 양이온 교환 수지와 함께 아질산염 이온의 조합은 이후 공정 컬럼으로 지칭된다.
- [0014] 반응의 속도론은 공급수의 온도를 30-60°C까지 상승시켜 증가될 수 있다. 시스템 효율을 향상시키고, 수온을 40-50°C로부터 20-25°C까지 낮추기 위하여 열회수 시스템이 또한 유출수에 부가될 수 있다. 공급수 가열은 또한 수지 접촉 시간을 감소시키고, 따라서 더 작은 수지 용기가 사용될 수 있다.
- [0015] 공정에 공급된 과잉 NO_2 는 UPW-전처리 공정 연쇄에서 하류에 보통 존재하는 그 다음의 음이온 교환 수지 용기에 서 포획될 것이다. 음이온 교환 수지 용기가 존재하지 않을 경우, 과잉 NO_2 는 또한 하류 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정에 의하여 제거될 수 있다. 폐수측에서, 나머지 NO_2 이온은 차아염소산나트륨(표백제) 또는 과산화수소 또는 음이온 교환 수지로써 파괴될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 공정 컬럼에는 pH 측정이 갖추어진다. 이온 교환 사이클 및 요소 산화 반응은 유출수의 pH를 변화시킨다. 주어진 설정 지점에서의 증가하는 pH에서, 공정이 정지될 필요가 있고 산(HCl , H_2SO_4 , 또는 HNO_3)을 이용한 재생 공정이 시작되며, 수세척이 이어진다. 재생은 병류 재생 또는 바람직하게는 향류 재생일 수 있다. 동일한 공정 제어가 재생 이전 공정의 마지막에서 파과 시(at breakthrough) 전도도 감소 및 비저항 증가에 대한 전도도/비저항 측정에 의하여 또한 수행될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 개선된 공정은 단지 하나의 강산 양이온 교환 수지 컬럼(CAX)을 필요로 하지만, 제1 CAX와 직렬로 제

2 CAX 연마 필터(polishing filter)를 가지는 것이 유리하다.

[0018] 다음 표는 본 발명의 공정 이용 결과의 예를 나타낸다.

표 1

공급수: 3 meq. /L 양이온 - 200 ppb 요소 - 50 ppm NO ₂			
제1컬럼 이후		제2컬럼 이후	
20-50 ppb 요소		< 5 ppb 요소	
pH= 3	전도도 800 microS/cm	pH= 3	
파과 시			
80 ppb 요소		< 5 ppb 요소	
pH=5	전도도 400 microS/cm	pH= 3	

[0020] 이점

[0021] 본 발명의 각각의 공정 컬럼은 완전한 이온 교환 사이클에 걸쳐 85-95%의 요소 제거 효율을 가질 수 있다. 두 공정 컬럼이 직렬로 배치될 경우, 제1 공정 컬럼은 작동 필터로서 작용하고 제2 공정 컬럼은 연마 필터로서 작용하며, 나머지 과잉 NO₂가 물에 존재하는 것이 유리하다.

[0022] 본 발명의 다양한 다른 특징이 다음 청구항에 제시된다.