



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

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

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)	(71) 출원인
<i>C02F 1/42</i> (2006.01) <i>C02F 1/72</i> (2006.01)	<b>라이첸, 필리페</b>
<i>C02F 101/38</i> (2006.01) <i>C02F 103/04</i> (2006.01)	프랑스, 에프-68640 뮤스파크-르-오, 뤼 드 레글리스, 4
<i>C02F 103/34</i> (2006.01)	<b>프랑크, 타마라</b>
(52) CPC특허분류	독일, 70437 슈투트가르트, 오펜아우어 슈트라쎄 13
<i>C02F 1/42</i> (2013.01)	<b>쉐이펠렌, 비아테</b>
<i>C02F 1/72</i> (2013.01)	독일, 71287 바이사흐, 탄넨베크 26/1
(21) 출원번호 10-2016-7015227	(72) 발명자
(22) 출원일자(국제) 2014년11월10일	<b>라이첸, 필리페</b>
심사청구일자 <b>없음</b>	프랑스, 에프-68640 뮤스파크-르-오, 뤼 드 레글리스, 4
(85) 번역문제출일자 2016년06월08일	<b>쉐이펠렌, 비아테</b>
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/074187	독일, 71287 바이사흐, 탄넨베크 26/1
(87) 국제공개번호 WO 2015/067805	<b>프랑크, 타마라</b>
국제공개일자 2015년05월14일	독일, 70437 슈투트가르트, 오펜아우어 슈트라쎄 13
(30) 우선권주장	(74) 대리인
61/902,576 2013년11월11일 미국(US)	<b>강명구</b>

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 물로부터 요소를 제거하기 위한 공정

### (57) 요 약

공급수로부터 1000 십억분율 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 십억분율 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  $\text{NaNO}_2$ 와 같은 염, 질산( $\text{HNO}_2$ ) 또는  $\text{NO}_2$  가스 중 적어도 하나를 첨가하여 아질산염 이온( $\text{NO}_2^-$ )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  $30^\circ\text{C}$ 까지 가열하는 단계를 추가로 포함하는 공정.

#### 청구항 8

제1항에 있어서, 주입된  $\text{NO}_2$  대 요소의 몰비는 50 내지 1500인 공정.

#### 청구항 9

제8항에 있어서, 주입된  $\text{NO}_2$  대 요소의 몰비는 100 내지 700인 공정.

#### 청구항 10

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

$\text{NaNO}_2$ 와 같은 염, 질산( $\text{HNO}_2$ ) 또는  $\text{NO}_2$  가스 중 적어도 하나를 첨가하여 공급물에 아질산염 이온( $\text{NO}_2^-$ )을 주입하는 단계; 및

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

#### 청구항 11

제10항에 있어서, 주입된  $\text{NO}_2$  대 요소의 몰비는 50 내지 1500인 공정.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 주입된  $\text{NO}_2$  대 요소의 몰비는 100 내지 700인 공정.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 공급물을 최소 약 30°C까지 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****배경기술**

[0001]

요소( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ )는 매우 작고, 매우 극성이며 물에 고도로 용해된다. 이는 요소가 저농도(최대 1000 ppb, 섭여분율)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 있는 하지만, 이러한 낮은 요소 농도 수준에서 바이오-필터가 어떻게 작동할지를 제어하는 것이 매우 어렵다. 염소, 브롬을 사용한 산화와 같은 화학적 과정에 이온 흡착, 역삼투 등이 요소 감소를 위하여 공지이지만, 자본 비용 및 조업 비용이 많이 듈다.

[0004]

$\text{NaNO}_2$ (아질산 나트륨)와 같은 염, 질산( $\text{HNO}_2$ ) 또는  $\text{NO}_2$  가스로서 아질산염 이온( $\text{NO}_2^-$ )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 ( $pK_b=1.5$  E-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<sub>4</sub>)을 함유하는 물에 대한 총 수지 용량의 5-20% 범위이다. 증가된 농도의 수지상의 요소로써, NaNO<sub>2</sub>(아질산 나트륨)와 같은 염, 질산(HNO<sub>2</sub>) 또는 NO<sub>2</sub> 가스로서의 아질산염 이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)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<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub>, 또는 NO<sub>2</sub>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<sup>+</sup>)으로 대체된다.
- [0011] 본 발명의 공정은, NaNO<sub>2</sub>(아질산 나트륨)와 같은 염, 질산(HNO<sub>2</sub>) 또는 NO<sub>2</sub> 가스로서의 아질산염 이온(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)을, 양이온 교환 용기 또는 용기들의 전방에서, 또는 각각의 용기의 전방에서 주입 장치를 통하여 공급수에 첨가한다. NO<sub>2</sub> 대 요소의 물비는 50 내지 1500, 이상적으로 100 내지 700이어야 한다. 이후 강음이온 교환 수지에서 일어나는 반응은 다음과 같다:
- $$CO(NH_2)_2 + HNO_2 + H^+ \rightarrow N_2 + CO_2 + NH_4^+ + H_2O$$
- [0012] 수지 비드 상에서 반응 동안 생성된 암모늄(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)은 이온 교환 수지에 포획된다. 생성된 기체 CO<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub>는 가압 하에 물에 용해되고 물을 감압하는 동안 방출된다. 강산성 양이온 교환 수지와 함께 아질산염 이온의 조합은 이후 공정 컬럼으로 지정된다.
- [0013] 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.
- [0014] 공정에 공급된 과잉 NO<sub>2</sub>는 UPW-전처리 공정 연쇄에서 하류에 보통 존재하는 그 다음의 음이온 교환 수지 용기에 포획될 것이다. 음이온 교환 수지 용기가 존재하지 않을 경우, 과잉 NO<sub>2</sub>는 또한 하류 역삼투(reverse osmosis, RO) 공정에 의하여 제거될 수 있다. 폐수측에서, 나머지 NO<sub>2</sub> 이온은 차아염소산나트륨(표백제) 또는 과산화수소 또는 음이온 교환 수지로써 파괴될 수 있다.
- [0015] 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 또는 HNO<sub>3</sub>)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.
- [0016] 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 <sub>2</sub>		
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 NO<sub>2</sub>가 물에 존재하는 것이 유리하다.

[0022] 본 발명의 다양한 다른 특징이 다음 청구항에 제시된다.