



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0127665
(43) 공개일자 2009년12월14일

(51) Int. Cl.

B01J 8/02 (2006.01) B01J 8/00 (2006.01)

B01J 2/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0053755

(22) 출원일자 2008년06월09일

심사청구일자 2008년06월09일

(71) 출원인

케이엔디티앤아이 주식회사

서울특별시 구로구 구로동 170-5 우림 이비지센터
8층 805호

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 서천동 1 경희대학교 국제
캠퍼스내

(72) 발명자

홍종팔

서울특별시 노원구 월계3동 삼호아파트 35동 706
호

강혜련

서울특별시 중랑구 중화3동 331-112 신경아트빌라
302호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

신진만

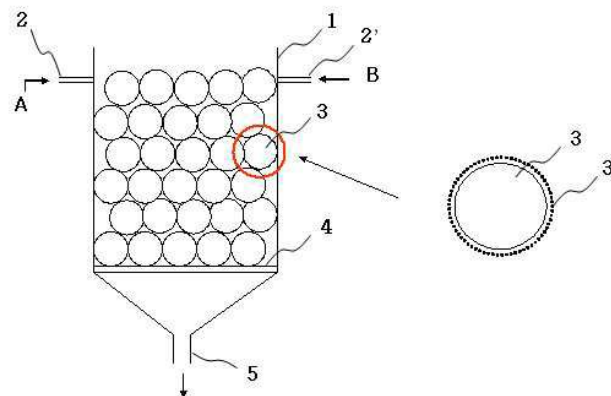
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 결정화 반응기 및 이를 이용한 거대 결정입자의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 시드가 충전되고 반응물이 유입되어 결정화가 진행되는 반응조; 상기 반응조 내의 단부에 설치된 여과망; 및 상기 여과망을 통과한 액체가 배출되는 배출구를 포함하는 반응성 결정화 반응기 및 거대 결정입자의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김다영

서울특별시 은평구 갈현2동 505-1

이창훈

서울특별시 종로구 명륜동1가 36-56 양지빌라 101
동 402호

김우식

서울특별시 광진구 자양2동 한양아파트 2동 401호

강정기

서울특별시 노원구 상계2동 대동아파트 102동 120
3호

특허청구의 범위

청구항 1

시드가 충전되고 반응물이 유입되어 결정화가 진행되는 반응조; 상기 반응조내의 단부에 설치된 여과망; 및 상기 여과망을 통과한 액체가 배출되는 배출구를 포함하는 결정화 반응기.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 여과망은 1차 여과망; 상기 1차 여과망의 하부에 상기 1차 여과망보다는 구경의 크기가 작은 2차 여과망이 설치된 것을 특징으로 하는 결정화 반응기.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 2차 여과망에 걸러진 결정입자들을 재용해하기 위한 용해조가 더 설치된 결정화 반응기.

청구항 4

시드가 충전된 반응조에 반응물을 유입시켜 상기 시드상에 결정을 성장시키는 단계; 반응조의 단부에 여과망을 두어 액체를 투과시켜 제거하는 단계를 포함하는 거대 결정입자의 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 여과망을 빠져 나온 결정을 2차 여과망에 의해 걸러 회수한 결정을 재용해한 후 반응조로 재환류시키는 단계를 더 포함하는 거대 결정입자의 제조방법.

청구항 6

제 4항 또는 제 5항에 있어서, 결정은 NaF 또는 CaF_2 인 것을 특징으로 하는 거대 결정입자의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 결정화 반응기 및 이를 이용하는 거대 결정입자의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 작은 결정입자의 형성을 배제하여 투입된 반응원료가 시드의 결정성장에 주로 사용되어 결정입자를 크게 성장시킬 수 있는 결정화 반응기 및 이를 포함하는 거대 결정입자의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 결정화 반응은 어떠한 물질을 순수한 형태로 분리하기 위해 채택되어지거나, 입자의 크기나 형태가 조절된 결정을 얻기 위해 많이 사용되고 있다.
- <3> 대부분의 결정화 공정에서 결정형성과정은 먼저 결정핵 (nucleation)이 형성되는 제 1결정화 단계와 이 결정핵으로부터 결정이 성장하는 제 2결정화 단계로 통상 2단계에 의해 수행되어진다. 하지만 종래의 일반적인 반응성 결정화 공정에 의하면 초기에 투입되는 많은 량의 반응물들이 결정핵의 형성에 주로 사용되어 결정이 크게 성장하지 못하게 되는 문제가 있어 왔다. 이는 결국 생성되는 결정입자가 작아 후단의 분리공정에서 결정을 순수분리하는데 어려움을 야기시키는 요인이 된다.
- <4> 또한, 산업현장에서 사용 후 폐기되는 많은 부산물에는 환경에 매우 유해한 화합물들이 포함되어 있다. 이들을 재활용하고자 하는 많은 시도들이 있으나, 아직까지는 주로 폐기처리에 많이 의존하고 있는 실정이다. 현재까지도 이와 같이 폐기처리시 유해한 화합물을 안전하게 제거하면서 산업적으로 유용한 물질로 재구성하고자 하는 연구는 극히 미진한 상황이다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

- <5> 본 발명은 상기한 바와 같은 종래기술이 가지는 문제를 해결하기 위해 안출된 것으로, 그 목적은 반응물로부터 작은 결정입자의 형성을 배제하여 투입된 반응원료가 시드의 결정성장에 주로 사용되어 결정입자를 크게 성장시킬 수 있는 반응기를 제공함에 있다.
- <6> 본 발명의 다른 목적은 투입된 반응물이 작은 결정의 형성에 사용되지 않고 시드의 결정성장에 주로 사용되어 결과적으로 결정입자를 크게 성장시켜 결정의 회수를 용이하는 거대 결정입자의 제조방법을 제공함에 있다.
- <7> 또한 본 발명의 다른 목적은 산업폐수내 함유된 유해화합물을 제거하고 동시에 유용한 결정입자를 얻게 하는 결정화 반응기 및 이를 이용한 결정입자의 제조방법을 제공함에 있다.

과제 해결수단

- <8> 상기한 바와 같은 기술적 과제는 본 발명에 따른 다음과 같은 구성에 의해 달성된다.
- <9> (1) 시드가 충전되고 반응물이 유입되어 결정화가 진행되는 반응조; 상기 반응조내의 단부에 설치된 여과망; 및 상기 여과망을 통과한 액체가 배출되는 배출구를 포함하는 결정화 반응기.
- <10> (2) 상기 (1)에 있어서, 상기 여과망은 1차 여과망; 상기 1차 여과망의 하부에 상기 1차 여과망보다는 구경의 크기가 작은 2차 여과망이 설치된 것을 특징으로 하는 결정화 반응기.
- <11> (3) 상기 (2)에 있어서, 상기 2차 여과망에 걸러진 결정입자들을 재용해하기 위한 용해조가 설치된 결정화 반응기.
- <12> (4) 시드가 충전된 반응조에 반응물을 유입시켜 상기 시드상에 결정을 성장시키는 단계; 반응조의 단부에 여과망을 두어 액체를 투과시켜 제거하는 단계를 포함하는 거대 결정입자의 제조방법.
- <13> (5) 상기 (4)에 있어서, 상기 여과망을 빠져 나온 결정을 2차 여과망에 의해 걸러 회수한 결정을 재용해한 후 반응조로 재환류시키는 단계를 더 포함하는 거대 결정입자의 제조방법.
- <14> (6) 상기 (4) 또는 (5)에 있어서, 결정은 NaF 또는 CaF_2 인 것을 특징으로 하는 거대 결정입자의 제조방법.

효 과

- <15> 본 발명의 상기 구성에 의하면, 반응조에 시드를 충전하고 여기에 반응물을 투입함으로써, 이들 투입된 반응물이 작은 결정의 형성에 사용되지 않고 시드의 결정성장에 주로 사용되어 결과적으로 결정입자를 크게 성장시켜 결정의 회수를 용이하게 한다. 뿐만 아니라 산업폐수에 함유된 유해물질을 효율적으로 제거할 수 있고 동시에 유용한 결정입자를 얻을 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <16> 이하, 본 발명의 내용을 도면에 도시되어 있는 실시예를 참조하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- <17> 본 발명은 시드가 충전되고 반응물이 유입되어 결정화가 진행되는 반응조; 상기 반응조내의 단부에 설치된 여과망; 및 상기 여과망을 통과한 용액이 배출되는 배출구를 포함하는 결정화 반응기를 포함한다.
- <18> 도 1은 제 1측면에 따른 본 발명의 결정화 반응기의 구성도를 나타낸다.
- <19> 본 발명에 따른 제 1측면의 결정화 반응기는 반응조 (1), 반응물 투입구 (2, 2'), 여과망 (4), 배출구 (5)를 구비한다.
- <20> 반응조 (1) 내부에는 결정화 반응을 위해 시드 (3)가 충전되어진다. 이때 시드가 될 수 있는 물질은 사용되는 반응물에 따라 적의 선택되어질 수 있다. 예를 들어, 반응물 A로 수산화칼슘 ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)와 반응물 B로 HF가 사용될 경우 시드로서 CaF_2 원석의 분쇄물이 선택되어질 수 있을 것이다. 또 반응물 A로 NaOH와 반응물 B로 NH_4F 가 사용될 경우 시드로서는 NaF의 분쇄물이 사용될 수 있다. 이와 같이 어떠한 반응을 수행할 지에 따라 당업자라면 사용될 시드를 적절히 선택할 수 있다.
- <21> 시드 (3)가 충전된 반응조내에 반응물 A와 반응물 B를 반응물 투입구 (2, 2')에 각각 투입하면 반응조 (1) 내부에서는 결정화 반응이 개시될 수 있다. 이때 결정화 반응은 주로 시드 (3)의 표면상에서 결정이 성장하는 방향으로 진행하게 되고, 결정핵의 형성을 상당량 배제할 수 있다. 결과적으로 도 1의 우측에 제시된 바와 같이

시드 (3)의 표면에 성장되는 결정 (3') 으로 인해 결정입자의 크기는 거대하게 된다.

- <22> 반응조 (1)의 단부에는 여과망 (4)이 설치되어 있다. 여과망 (4)은 결정입자를 최대한 통과시키지 않으면서 반응결과 얻어진 액체들은 투과시킬 수 있는 것이어야 한다. 투과되는 액체의 예로 상기 반응예에 의하면 H_2O , NH_4OH 등을 들 수 있다. 이들 물질들은 배출구 (5)를 통해 배출된다.
- <23> 상기 제 1측면에 따른 본 발명의 결정화 반응기는 원하는 형상 및 크기를 가지는 결정입자를 얻기 위한 용도로서 사용될 수도 있고, 산업현장 등에서 폐기처리되는 유해물질의 안전한 제거를 위한 용도로서도 사용될 수 있다. 예를 들어, 반도체 생산라인에서 식각용액으로 많이 사용되는 불산 (HF)을 폐수로부터 제거하기 위한 용도로 본 발명에 따른 반응기가 사용될 수 있다.
- <24> 예를 들어, 상기 도 1에 제시된 바와 같이 CaF_2 시드 (3)가 충전된 반응조 (1)에 반응물 투입구 (2)를 통해 수산화칼슘 ($Ca(OH)_2$)을 투입하고, 반응물 투입구 (2') 을 통해 불산 (HF)을 함유한 폐수를 투입하여 반응조 (1) 내에서 결정화 반응을 진행한다. 이때 불산의 불소 (F)는 수산화칼슘의 칼슘 (Ca)과 반응하여 CaF_2 결정을 상기 충전된 시드 (3)의 표면에 성장시킨다. 이에 따라 불산은 폐수로부터 제거되고, 동시에 산업적으로 유용하게 사용될 수 있는 거대한 CaF_2 결정을 동시에 얻을 수 있다.
- <25> 상기 결정화 반응에 있어서, 필요에 따라 무기응집제 (수산화알루미늄 등), pH 조절제 (산 또는 염기) 등이 추가적으로 더 투입되어질 수도 있다.
- <26> 도 2는 제 2측면에 따른 본 발명의 결정화 반응기의 구성도를 나타낸다.
- <27> 본 발명에 따른 제 2측면의 결정화 반응기는 반응조 (11), 반응물 투입구 (12, 12'), 1차 여과망 (14), 2차 여과망 (14'), 배출구 (15), 용해조 (16) 및 액체펌프 (17)를 구비한다.
- <28> 반응조 (11) 내부에는 결정화 반응을 위해 시드 (13)가 충전되어진다. 이때 시드가 될 수 있는 물질은 앞에서 설명한 바와 동일하다.
- <29> 시드 (13)가 충전된 반응조 (11) 내에 반응물 A와 반응물 B를 반응물 투입구 (12, 12')에 각각 투입하면 반응조 내부에서는 결정화 반응이 개시될 수 있다. 이때 결정화 반응은 주로 시드 (13)의 표면에 결정이 성장하는 방향으로 진행하게 되고, 결정핵의 형성을 상당량 배제할 수 있다.
- <30> 위 제 1측면에 따른 본 발명의 반응기에서와 마찬가지로 반응조 (11)의 단부에는 여과망 (14)이 설치되어 있다. 여과망 (14)은 결정입자를 최대한 통과시키지 않으면서 반응결과 얻어진 액체들은 투과시킬 수 있는 것이어야 한다. 하지만, 경우에 따라서는 여과망의 눈금보다 작은 직경의 결정입자들이 투과하는 경우가 있을 수 있다. 이러한 결정입자들을 회수하기 위해 상기 여과망 (1차 여과망이라 한다)의 하단에 2차 여과망 (14')을 둘 수 있다. 바람직하게는 상기 2차 여과망 (14')은 1차 여과망을 투과한 결정입자를 차단하기 위해 위 1차 여과망의 눈금보다 작은 눈금을 가지는 것으로 선택한다.
- <31> 2차 여과망 (14')에서 차단된 결정입자들은 회수되어 용해조 (16)에 투입되어진다. 용해조 (16)은 회수된 상기 결정입자들을 용해하여 액체화하고, 이들은 액체펌프 (17)를 통해 반응조 (11)내로 재환류되어지도록 한다.
- <32> 이와 같이 재투입된 결정입자의 용액은 다시 반응조 (11) 내부에 충전된 시드 (13)의 표면에 결정성장에 사용되어지게 되고, 결과적으로 거대한 결정입자를 얻을 수 있다.
- <33> 이하 본 발명의 내용을 실시예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <34> <실시예 1>
- <35> 입경 1~5mm인 CaF_2 입자가 충전된 500ml 반응조에 불소농도 150mg/ℓ, pH 2.8인 H사 반도체 제조공장 중합배수를 원수로 하여 20ℓ/일의 유량이 되도록 주입하였다. 반응조의 pH가 10이 되도록 $Ca(OH)_2$ 의 함량을 제어하여 주입하여 결정화 반응을 유도하였다.
- <36> 반응결과 충전된 CaF_2 의 표면에 새로이 형성된 CaF_2 결정이 석출되어 전체 입자의 평균입경은 입도분석기(PSA)로 측정한 결과 15% 증가한 것으로 확인되었으며, 배출수에서 불소의 함량은 10mg/ℓ 정도의 낮은 수치를 나타내었다.

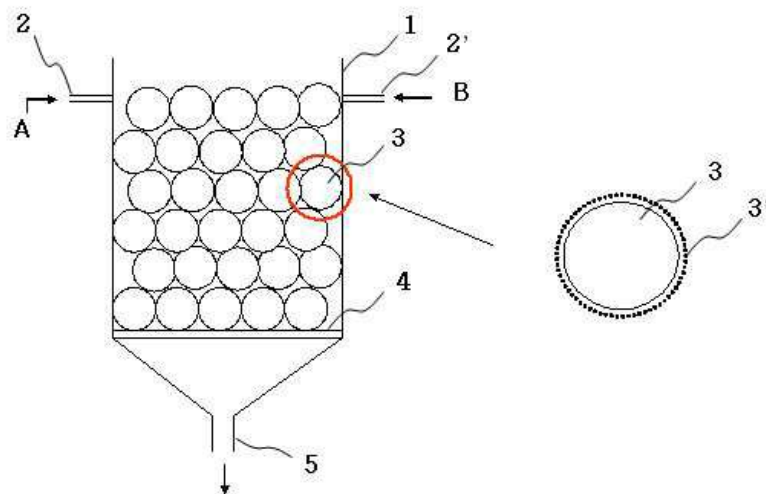
- <37> <실시예 2>
- <38> 입경 1~5mm인 NaF 입자가 충전된 500ml 반응조에 불소농도 155mg/ℓ, pH 2.5인 H사 반도체 제조공장 종합배수를 원수로 하여 20ℓ/일의 유량이 되도록 주입하였다. 반응조의 pH가 10이 되도록 Na(OH)의 함량을 제어하여 주입하여 결정화 반응을 유도하였다.
- <39> 반응결과 충전된 NaF입자의 표면에 새로이 형성된 NaF 결정이 석출되어 전체 입자의 평균입경은 입도분석기로 측정한 결과 20% 증가한 것으로 확인되었으며, 배출수에서 불소의 함량은 10mg/ℓ 정도의 낮은 수치를 나타내었다.
- <40> <실시예 3>
- <41> 실시예 1과 동일한 조건하에 실시하였으며, 다만 반응조내에 설치된 2차 여과망에 걸러진 미세한 결정입자를 용융시켜 반응조 내로 재주입시킨 점을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- <42> <실시예 4>
- <43> 실시예 2와 동일한 조건하에 실시하였으며, 다만 반응조내에 설치된 2차 여과망에 걸러진 미세한 결정입자를 용융시켜 반응조 내로 재주입시킨 점을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- <44> 상기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시 예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- <45> 도 1은 제 1측면에 따른 본 발명의 결정화 반응기의 구성도이다.
- <46> 도 2는 제 2측면에 따른 본 발명의 결정화 반응기의 구성도이다.
- <47> <도면의 주요부분에 대한 부호설명>
- <48> 1, 11: 반응조
- <49> 2, 2', 12, 12' : 반응물 투입구
- <50> 3, 13: 시드
- <51> 4, 14, 14' : 여과망
- <52> 5, 15: 배출구
- <53> 16: 용해조
- <54> 17: 액체펌프

도면

도면1



도면2

