

(51) 국제특허분류:
C02F 1/58 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007856

(22) 국제출원일: 2014년 8월 25일 (25.08.2014)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2013-0123181 2013년 10월 16일 (16.10.2013) KR

(71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152 (장동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: 이인구 (LEE, In Gu); 305-721 대전시 유성구 가정로 63 (신성동, 럭키하나아파트) 110 동 308 호, Daejeon (KR). 하중현 (HA, Jong Hyeon); 621-730 경상남도 김해시 가락로 332 번길 13 (구산동, 한라비발디아파트) 106 동 802 호, Gyeongsangnam-do (KR). 양재복 (YANG, Je Bok); 300-768 대전시 동구 계족로 489 번길 73 (용전동, 한솔아파트) 101 동 1702 호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김정수 (KIM, Jung Su); 138-050 서울시 송파구 올림픽로 360 (방이동) 202 호, Seoul (KR).

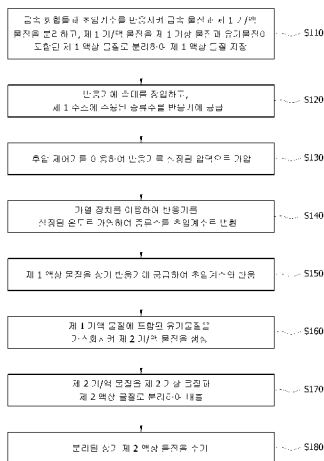
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING METAL MATERIALS AND ORGANIC MATERIALS FROM EDTA-METAL COMPOUND CLEANING WASTEWATER BY USING SUPERCRITICAL WATER TREATMENT

(54) 발명의 명칭: 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법



S110 ... React metal compound with supercritical water to be separated into metal material and first gas/liquid material and separate first gas/liquid material into first gas phase material and first liquid phase material including organic material to store first liquid phase material

S120 ... Insert catalyst into reactor and supply distilled water contained in first water tank to reactor

S130 ... Press reactor with predetermined pressure by using back pressure controller

S140 ... Heat reactor to predetermined temperature by using heater to convert distilled water into supercritical water

S150 ... Supply first liquid phase material to reactor so as to be reacted with supercritical water

S160 ... Gasify organic material included in first gas/liquid material to generate second gas/liquid material

S170 ... Separate second gas/liquid material into second gas phase material and second liquid phase material to discharge separated material

S180 ... Collect separated second liquid phase material

(57) Abstract: The present invention relates to a method for removing metal materials and organic materials from ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA)-metal compound cleaning wastewater by using a supercritical water treatment and, more specifically, to a method for removing metal materials and organic materials from EDTA-metal compound cleaning wastewater by using a supercritical water treatment, which can remove the metal materials and the organic materials included in the EDTA-metal compound cleaning wastewater generated using EDTA during a chemical cleaning process in nuclear power plants or thermoelectric power plants through supercritical water treatment of the EDTA-metal compound cleaning wastewater.

(57) 요약서: 본 발명은 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질과 유기물질을 제거하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 EDTA(Ethylene diamine Tetra Acetic Acid)를 이용하여 원자력 발전소나 화력 발전소에서 화학적 세정 과정에서 발생하는 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 초임계수 처리를 통해 EDTA-금속 화합물 세정폐액에 포함된 금속물질과 유기물질을 제거할 수 있는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법에 관한 것이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질과 유기물질을 제거하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 EDTA(Ethylene diamine Tetra Acetic Acid)를 이용하여 원자력 발전소나 화력 발전소에서 화학적 세정과정에서 발생하는 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 초임계수 처리를 통해 EDTA-금속 화합물 세정폐액에 포함된 금속물질과 유기물질을 제거할 수 있는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 원자력 발전소나 화력 발전소 등의 발전소에서 발전기를 장기간 가동하면 수증기 발생기, 열교환기 및 각종 관로의 내부가 부식되거나 이물질의 유입에 의한 금속산화물이 내벽에 부착되기 때문에 열전달 등의 효율이 떨어질 수 있다.
- [3] 따라서 정기적인 세정을 통하여 부착된 금속산화물을 제거할 필요가 있다.
- [4] 이러한 금속산화물의 세정방법으로는 화학적 세정과 물리적 세정이 있는데, 화학적 세정은 주로 EDTA를 적절한 반응조건에서 장치에 투입하여, EDTA가 금속산화물과 킬레이트를 형성 및 용해시킴으로써 장치로부터 금속산화물을 제거할 수 있다.
- [5] EDTA(Ethylene diamine Tetra Acetic Acid)는 아미노산 화합물(amino acid compound)의 일반명칭으로, EDTA를 이용한 금속산화물의 제거 반응식은 식 1과 같다.
- [6] [식 1]
- [7]
$$\text{Fe}_2\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 3\text{EDTA} \rightarrow 2\text{Fe(III)EDTA} + \text{Fe(II)EDTA} + 4\text{H}_2\text{O}$$
- [8] 이때, 세정능력을 높이기 위하여, 환원제인 하이드라진(N_2H_2)과 중화제인 암모니아수(NH_4OH)가 첨가되고, 세정으로 통해 생성된 화학 화합물은 무기물질과 유기물질이 혼합된 난분해성 세정폐수(EDTA-금속 화합물 세정폐액)가 된다.
- [9] EDTA-금속 화합물 세정폐액의 발생량은 국내 원자력 발전소에서만 연간 약 1000톤 정도로 추정되며, 처리비용은 1m^3 당 약 4,000천원으로 일반 폐수의 처리비용에 비하여 매우 높은 수준이다.
- [10] 현재 상용화되고 있는 EDTA-금속 화합물 세정폐액의 처리 기술로는 플라즈마 열분해, 농축 고주파 소각, 수상 소각 기술 등이 있다.
- [11] 세정폐액에 대한 화학적 처리 기술과 관련하여, 대한민국 등록특허 제 10-0919771호는 킬레이트 약품과 방사성 물질을 함유한 원전 증기발생기

화학세정폐액 처리방법 및 처리장치에 관한 것으로, 원전 증기발생기 화학세정시 발생하는 방사성 액상 폐기물을 증발농축기술, 펌프반응과 수중플라즈마 발생기술을 포함하는 물속산화기술, 저온 촉매 산화환원기술을 이용하여 안전하게 처리할 수 있게 되고, 수중 플라즈마 연속 흐름 반응기의 다중 모듈 운전이 가능하게 설계함으로써 산화제 사용량을 절감할 수 있는 기술이 개시되고 있다.

- [12] 그러나, 이러한 종래기술은 공정이 복잡하고, 증발에 따른 휘발분, 암모니아, 비산성 중금속의 비산 가능성이 있어 공정 이후 2차 처리가 필요한 단점이 있다.
- [13] 또한, 고온 플라즈마 처리공정의 경우 연소 배가스에 NO_x 나 중금속 비산재(fly ash)가 포함될 수 있어, 이러한 배가스 처리시설을 별도로 설치해야 하기 때문에 장치투자비용이 증가될 수 있다.
- [14] 예를 들어, 대한민국 등록특허 제 10-0956975호는, 고온 플라즈마 기술을 이용한 방사성 물질을 함유한 폐액의 처리방법 및 처리장치에 관한 것으로, 방사성 물질을 함유한 폐액을 고온의 플라즈마로 열분해한 후 산화시키는 2단계 처리를 통해 바닥재(Bottom ash)와 고온 가스로 분리시킨 다음 바닥재(Bottom ash)를 포집하여 배출하고, 고온 가스에 포함된 비산재(Fly ash)를 제거한 후, 비산재가 제거된 고온 가스를 냉각시킨 후 배출하며, 냉각 과정에서 발생된 응축수를 증발 건조시켜 순수한 물과 고체 폐기물로 분리한 후 각각 배출할 수 있는 기술이 개시되고 있다.
- [15] 그러나, 이러한 종래기술에서는 대용량의 분사식 증기상 열분해 설비가 필요하고, 고온의 플라즈마를 사용해야 하기 때문에 공정의 특성상 에너지 소모량이 매우 높아 전력 피크기간에 가동 중단 사태가 발생할 수 있고, 운전비용이 매우 높다는 단점이 있다.
- [16] 또한, 유럽에서 일부 사용 중인 수상소각 기술은 아임계수(subcritical fluid)에서 EDTA와 하이드라진, 암모니아 등을 소각하는 기술로서 휘발성분과 NO_x 발생을 줄일 수 있으나 완벽히 제거할 수는 없고, 게다가 과산화수소와 같은 산화제를 사용함으로써 연속 흐름 반응기 부식이 일어나기 때문에 비교적 저온에서 처리하는 대신 세정폐수 처리 기간이 긴 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 초임계수(supercritical water) 처리 기술을 이용하여 별도의 촉매 사용없이 간단한 공정으로 EDTA-금속 화합물 세정폐액으로부터 금속성분을 분리 및 침전시켜 제거하고, 촉매를 사용하여 초임계수 상태에서 유기물질이 포함된 액상물질을 가스화시켜 유기물질 제거시킬 수 있는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거방법의 제공을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [18] 상기의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법은, 관형 흐름 반응기에서 EDTA-금속 화합물과 초임계수를 반응시켜 금속물질과 제 1 기/액 물질을 분리시킨 후, 상기 제 1 기/액 물질로부터 제 1 기상물질과 제 1 기액 물질로 분리하여 유기물질이 포함된 기액 물질을 저장하는 제 1 단계와, 상기 반응기에 촉매를 장입하고, 제 1 수조에 수용된 증류수를 상기 반응기에 공급하는 제 2 단계와, 후압 제어기를 이용하여 증류수가 공급된 상기 반응기를 설정된 압력으로 가압하는 제 3 단계와, 가열 장치가 상기 반응기를 설정된 온도로 가열하여, 가압된 증류수를 초임계수로 변환시키는 제 4 단계와, 초임계수 상태에서 저장된 상기 제 1 기액 물질을 상기 반응기에 공급하여, 상기 제 1 기액 물질과 초임계수를 반응시켜 상기 제 1 기액 물질에 포함된 유기물질을 가스화시켜 제 2 기/액 물질을 생성하는 제 5 단계와, 기/액 분리기에서 제 2 기/액 물질을 제 2 기상물질과 제 2 액상물질로 분리하여 배출하는 제 6 단계 및 분리된 상기 제 2 액상물질을 수거하는 제 7 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거방법에 의하면 초임계수(supercritical water) 처리 기술을 이용하여 별도의 촉매 사용없이 간단한 공정으로 EDTA-금속 화합물 세정폐액으로부터 금속성분을 분리 및 침전시켜 제거하고, 금속물질이 제거된 액상물질에 대해 촉매를 사용하여 초임계수 상태에서 유기물질이 포함된 액상물질을 가스화시켜 유기물질 제거시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은, 본 발명의 실시예에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거방법을 나타내는 흐름도이다.
- [21] 도 2는, 본 발명의 실시예에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 제거공정을 나타내는 흐름도이다.
- [22] 도 3은, 본 발명의 실시예에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거하는 장치를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [23] 도 4는, 본 발명의 실시예에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거방법 중 Ni-Y/AC 촉매를 이용한 경우의 결과를 나타내는 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [24] 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법은, 관형 흐름 반응기에서 EDTA-금속 화합물과 초임계수를 반응시켜 금속물질과 제 1 기/액 물질을 분리시킨 후, 상기

제 1 기/액 물질로부터 제 1 기상물질과 제 1 기액 물질로 분리하여 유기물질이 포함된 기액 물질을 저장하는 제 1 단계와, 상기 반응기에 촉매를 장입하고, 제 1 수조에 수용된 증류수를 상기 반응기에 공급하는 제 2 단계와, 후압 제어기를 이용하여 증류수가 공급된 상기 반응기를 설정된 압력으로 가압하는 제 3 단계와, 가열 장치가 상기 반응기를 설정된 온도로 가열하여, 가압된 증류수를 초임계수로 변환시키는 제 4 단계와, 초임계수 상태에서 저장된 상기 제 1 기액 물질을 상기 반응기에 공급하여, 상기 제 1 기액 물질과 초임계수를 반응시켜 상기 제 1 기액 물질에 포함된 유기물질을 가스화시켜 제 2 기/액 물질을 생성하는 제 5 단계와, 기/액 분리기에서 제 2 기/액 물질을 제 2 기상물질과 제 2 액상물질로 분리하여 배출하는 제 6 단계 및 분리된 상기 제 2 액상물질을 수거하는 제 7 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [25] 또한, 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법은, 상기 제 1 단계가 제 1 수조에 수용된 증류수를 연속 흐름 반응기에 공급하는 공정과, 상기 연속 흐름 반응기 내부에 증류수가 공급된 상태에서 설정된 압력으로 가압하는 공정과, 상기 증류수가 가압된 상태에서, 설정된 온도로 상기 연속 흐름 반응기를 가열하여 상기 증류수를 초임계수로 변환시키는 공정과, 상기 초임계수 상태에서 제 2 수조에 수용된 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 상기 연속 흐름 반응기 내부에 공급하는 공정과, 공급된 EDTA-금속 화합물 세정폐액과 초임계수를 반응시켜 상기 EDTA-금속 화합물 세정폐액으로부터 금속물질을 석출하고 제 1 기/액 물질을 생성하는 공정과, 고압 필터를 사용하여, 석출된 금속물질과 상기 제 1 기/액 물질을 분리하는 공정과, 분리된 상기 제 1 기/액 물질을 일정 압력으로 감압하는 공정 및 상기 제 1 기/액 물질을 제 1 기상물질 및 제 1 액상물질로 분리하여 상기 제 1 액상물질을 수거하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [26] 또한, 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법은, 상기 제 2 단계에서 장입되는 촉매는, 활성차콜(AC), Ni/AC, Ni-M/AC 중 어느 하나이고, 상기 Ni-M/AC에서 M은 철(Fe), 코발트(Co), 이트륨(Y) 중 어느 하나인 것을 특징으로 한다.

- [27] 아울러, 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질을 제거하는 방법은, 상기 제 1 단계 및 제 6 단계에서 배출되는 제 1 기상물질 및 제 2 기상물질이 상기 제 4 단계에서 상기 반응기의 가열원으로 사용하는 것을 특징으로 한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [28] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는

구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

- [29] 본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변형을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변형, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [30] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거방법을 나타내는 흐름도이고, 도 2는 본 발명에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 제거공정을 나타내는 흐름도이며, 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질 제거하는 장치를 개략적으로 나타내는 도면이다.
- [31] 도면을 참조하면, 금속물질 및 유기물질 제거장치(100)에 구비되는 관형 흐름 반응기(113)에서 EDTA-금속 화합물과 초임계수를 반응시켜 금속물질과 제 1 기/액 물질을 분리시킨 후, 제 1 기/액 물질로부터 제 1 기상물질과 제 1 액상물질로 분리하여 유기물질이 포함된 액상물질을 수거조(126)에 저장할 수 있다(S110).
- [32] 이후, 반응기(113)에 촉매를 장입하고, 제 1 수조(101)에 수용된 증류수를 펌프(103)를 이용하여 반응기(113)에 공급한 후(S120), 후압 제어기(122)를 이용하여 증류수가 공급된 반응기(113)를 설정된 압력으로 가압한다(S130).
- [33] 반응기(113)에 장입된 촉매는 활성차콜(AC), Ni/AC, Ni-M/AC 중 어느 하나일 수 있으며, 이 중 Ni-M/AC는 바람직하게는 Ni-Fe/AC, Ni-Co/AC, Ni-Y/AC 중 어느 하나일 수 있다.
- [34] 또한 공급되는 증류수는 제 1 수조 하단에 위치하는 저울(102)를 이용하여 그 유속을 측정할 수 있다. 또한 반응기(113)의 압력은 반응기(113)의 끝단에 장착된 압력계(118)를 이용하여 확인할 수 있다.
- [35] 다음에, 내부히터(111), 외벽히터(112) 및 가열로(114)로 이루어지는 가열장치(119)를 이용하여 반응기(113)를 설정된 온도로 가열하면, 가압된 증류수가 초임계수 상태로 변환된다(S140). 이때, 반응기(113) 내부의 온도는 반응기(113)의 양 끝단에 장착된 열전대(115, 117)를 이용하여 확인할 수 있다.
- [36] 이후, 저장된 제 1 액상물질을 초임계수 상태의 반응기(113)에 공급하여, 제 1 액상물질과 초임계수를 반응시켜(S150), 제 1 액상물질에 포함된 유기물질을 가스화시킨 후 제 2 기/액 물질을 생성한다(S160).
- [37] 그 후, 반응기(113)에서 반응이 완료된 제 2 기/액 물질은 반응기(113)의 타 측단에 있는 열교환기(116)와 후압제어기(122)를 거치면서 냉각 및 감압된 후, 기/액 분리기(123)로 전달된다.

- [38] 이때 열교환기(116)와 후압제어기(122) 사이에 있는 필터(121)에서 제 2 기/액 물질에 있을 수 있는 고상 물질을 필터링할 수 있다.
- [39] 기/액 분리기(123)에서 제 2 기/액 물질은 제 2 기상물질과 제 2 액상물질로 분리되어 배출된다(S170). 제 2 기상물질은 기/액 분리기(123)의 상단에 위치하는 가스 유량 측정기(125)를 통과하여 배출될 수 있으며, 가스유량 측정기(125)로 가는 배관에 위치하는 가스 샘플 채취구(124)를 통해 제 2 기상물질의 샘플을 채취하여 성분 등의 분석이 가능하다.마지막으로, 분리된 상기 제 2 액상물질은 기/액 분리기(123)로부터 배출되어 별도의 수거조에 수거될 수 있다(S180).
- [40] 상술한 바와 같이, 금속물질 및 유기물질 제거장치(100)는 금속물질의 분리 및 유기물질의 분리를 위해 하나의 장치에서 공정이 수행될 수 있고, 연속적인 처리를 위하여 다수의 장치를 연결하여 사용할 수도 있다.
- [41] [실시예]
- [42] 본 발명의 실시예에 따른 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서의 금속물질 제거장치(100)를 이용하여 금속물질을 다음과 같이 제거할 수 있다.
- [43] 첨부된 도면을 참조하면, 금속물질 제거장치(100)에 구비되는 연속 흐름 반응기(113)는 관형 흐름 연속 흐름 반응기로서, 연속적으로 유입되는 EDTA-금속 화합물 세정폐액 반응물질의 가열 및 반응온도 유지를 위하여, 가열장치(119)를 이루는 1개의 전기 가열로(114)를 연속 흐름 반응기 외부에 설치하였고, 반응물질의 가열을 촉진하기 위하여 연속 흐름 반응기(113) 내부에 1개의 내부히터(111)와 연속 흐름 반응기(113) 상부 외벽에 1개의 코일형 외부히터(112)를 장착하였다.
- [44] 세정폐액을 연속 흐름 반응기에 유입하기 전에 수조(101)에 있는 물을 고압 펌프(103)를 통하여 연속 흐름 반응기(113)에 연속 유입하고, 후단에 설치된 후압 제어기(122)를 이용하여 연속 흐름 반응기(113)의 압력을 반응압력까지 가압한 후, 히터(111, 112) 및 가열로(114)를 가동하여 반응온도까지 수온을 올려 반응조건을 확보하였다.
- [45] 연속 흐름 반응기(113)에 유입되는 물의 양은 수조(101) 하부의 디지털 저울(102)을 통하여 측정하였다.
- [46] 연속 흐름 반응기(113) 내부의 온도와 압력이 원하는 조건에 도달한 다음, 수조(101)의 물 유입을 중지시키고, 고압 미터링 펌프(106)를 이용하여 수조(104)에 있는 반응물질인 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 연속 흐름 반응기(113)로 연속 유입하였다.
- [47] 연속 흐름 반응기(113)에 유입되는 세정폐액의 양은 수조(104) 하부에 설치된 디지털 저울(105)를 이용하여 측정하였다.
- [48] 세정폐액의 예열을 방지하기 위하여 연속 흐름 반응기(113)의 전단에는 제 2 열교환기(107)가 설치되었다.
- [49] 반응온도는 연속 흐름 반응기(113) 내부에 설치된 열전대(TC)(117)를 통하여 측정하였고, 연속 흐름 반응기에 유입되는 세정폐액의 온도를 측정하기 위하여

연속 흐름 반응기(113) 상부에도 열전대(115)를 설치하였다.

[50] 연속 흐름 반응기에서 유출되는 금속물질과 기/액물질은 열 교환기(제 1 열 교환기)(116)를 통과하면서 상온으로 냉각되고, 압력계(118)에 의하여 압력측정 후, 2 세공의 필터로 이루어지는 고압 필터(121)를 통하여 고형물, 즉 금속물질을 제거한 다음 후압 제어기(122)를 이용하여 상압으로 감압하였다.

[51] 후압 제어기(122)를 통과한 상온, 상압의 생성물을 기/액 분리기(123)에 유입되어 기상과 액상물질로 분리하였다.

[52] 기상물질은 가스유량 측정기(125)를 통과시켜 실시간으로 생성가스의 유속을 측정하였고, 액상물질은 기/액 분리기(123) 하부에 배치되는 수거조(123)에서 일정 시간동안 수거되어 유속을 측정하였다.

[53] 기상물질의 조성은 가스샘플 채취구(124)에서 주사기로 샘플을 채취하여 가스크로마토그래피를 통하여 분석하였다. 상기의 과정에서 얻어진 제 1 기상물질 및 제 2 기상물질은 가연성 가스일 수 있으며, 연소하여 본 공정의 에너지 공급에 활용하거나, 분리, 정제 후 다른 용도로 이용할 수 있다.

[54] (1) 결과

[55] 1) 초임계수 전처리에 의한 금속 제거

[56] EDTA-금속(Fe, Ni) 화합물 세정폐수를 무축매 초임계수 처리한 예를 표 1에 나타내었다.

[57] [표 1]

반응온도 (°C)	419	575	560	451
반응압력 (MPa)	28	28	28	28
LHSV (h ⁻¹)	50	50	33	50
EDTA-금속 화합물				
COD (mg/L)	8,640	9,200	9,360	9,760
TOC (mg/L)	4,866	5,288	5,056	4,594
Fe (mg/L)	2,000	2,006	1,974	1,938
Ni (mg/L)	19	19	19	19
pH	8.9	9.5	9.6	9.0
금속이 제거된 액상 화합물				
COD 제거율 (wt%)	43.52	60.9	65.0	35.3
TOC 제거율 (wt%)	51.99	63.4	49.3	37.2
Fe 제거율 (wt%)	100	99.5	99.8	99.9
Ni 제거율 (wt%)	100	100	100	100
pH	8.4	8.5	8.4	8.4

[59] 반응온도가 증가함에 따라 화학적 산소요구량(COD) 제거율과 총 유기탄소(TOC) 제거율이 다소 높아졌으나 최고온도인 575°C에서 65% 이하에 머물렀다. 한편 철과 니켈 금속 제거율은 거의 100%를 나타내었다.

[60] 이러한 결과로 보아, EDTA-금속 화합물이 초임계수에서 완전히 파괴되어 금속은 침전, 분리되지만 EDTA는 상당부분이 가스화되지 못하고 그대로 존재하거나 액상 유기물질로 전환된다고 판단된다. 유사한 반응온도인 570°C 근방에서 LHSV(처리공간속도)에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

[61] 여기서 LHSV는 반응물질의 유입 유속을 반응기 부피로 나눈 값으로서 이 수치가 높을수록 세정폐액의 처리속도가 높다. 또한 EDTA-금속 세정폐수

반응물질의 유기물질 농도가 높으면 화학적 산소요구량(COD)와 총유기탄소(TOC) 제거율이 떨어지는 경향을 보였다.

- [62] 그러나 어떠한 반응조건에서도 철과 니켈 금속의 제거율은 거의 100%를 보였다. 따라서 초임계수 전처리를 통하여 EDTA-금속 세정폐수로부터 금속을 완전히 분리, 제거할 수 있다고 결론지을 수 있다.
- [63] 초임계수 전처리 공정의 반응온도 범위는 420 내지 600°C가 적합하며, 반응압력은 물의 임계 압력 이상이면 되나 안정적인 운전을 위해서 25 내지 35MPa를 유지하는 것이 바람직하다.
- [64] 또한 세정폐액의 처리유속을 반응기 부피로 나눈 LHSV는 50h⁻¹ 이하에서 유기물질 가스화 제거율에는 다소 영향을 미치나 금속 제거율에는 거의 영향이 없었다.
- [65] 2) 활성차콜(activated charcoal, AC) 촉매 적용에 따른 결과
- [66] EDTA-금속 화합물 세정폐액을 초임계수 처리한 결과 420°C 이상의 반응온도에서 금속성분은 거의 모두 제거되었으나, 575°C의 반응온도에서도 화학적 산소요구량 및 총 유기탄소함량 제거율이 60% 내외에 머물렀는데 이는 EDTA가 초임계수 처리에 의하여 완전히 가스상 물질로 제거되기 어렵고 상당부분은 액상 중간 유기물질로 잔존하는 것을 의미한다.
- [67] 따라서 1단계 공정에서 나온 액상 생성물 내의 유기물질을 완전히 가스화하여 제거하기 위하여 촉매 초임계수 가스화 공정이 필요하다.
- [68] 표 2는 촉매 초임계수를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액으로부터 유기물질 제거공정을 적용한 예로, 촉매 초임계수 가스화 공정에서 활성차콜을 촉매로 이용하였다.
- [69] 금속물질이 제거된 EDTA 화합물 세정폐액을 약 450°C에서 무촉매 처리하여 얻은 1차 처리수의 화학적 산소요구량은 표 2에서와 같이 3,760 내지 5,280mg/L의 범위였고, 금속(Fe, Ni) 농도는 10 mg/L 이하였다.

[70] [표 2]

SCWG 조건				
온도 (°C)	502	479	442	504
압력 (MPa)	28	28	28	28
LHSV (h ⁻¹)	33	50	50	50
촉매	AC	AC	AC	AC
유입조건				
COD (mg/L)	5,280(9,760) ^a	5,280(9,760)	3,760(9,120)	3,760(9,120)
TOC (mg/L)	2,615(4,594)	2,615(4,594)	2,539(4,942)	2,539(4,942)
Fe (mg/L)	5.2(1,938)	5.2(1,938)	1.6(2,028)	20.3(2,028)
Ni (mg/L)	N.D.(19.2)	N.D.(19.2)	0.5(18.5)	0.5(18.5)
pH	8.5(9.0)	8.5(9.0)	8.6(9.0)	8.6(9.0)
금속이 제거된 액상 화합물				
COD 감소율 (wt%)	94.5(97.0) ^b	97.3(98.5)	84.3(93.5)	97.2(98.8)
TOC 감소율 (wt%)	90.6(94.7)	98.0(98.8)	89.6(94.6)	100(100)
Fe 제거율 (wt%)	100(100)	100(100)	99.98(100)	100(100)
Ni 제거율 (wt%)	100(100)	100(100)	100(100)	100(100)
pH	8.4	8.4	8.5	8.4

[72] 표 2의 a에서 괄호 밖의 5,280mg/L는 촉매 초임계수 가스화에 이용한

반응물질의 화학적 산소요구량이고, 괄호 안의 9,760mg/L는 1단계인 무촉매 초임계수 처리에서 이용한 반응물질의 화학적 산소요구량을 나타낸다.

[73] 또한, b에서 괄호 밖의 94.5%는 촉매 초임계수 가스화 공정의 반응물질 대비 액상 생성물의 화학적 산소요구량 제거율이고, 괄호 안의 97.0%는 무촉매 초임계수 철 공정의 반응물질 대비 촉매 초임계수 가스화 공정의 액상 생성물의 화학적 산소요구량 제거율을 나타낸다.

[74] 특히, EDTA-금속 화합물 세정폐액의 철금속 농도가 2000mg/L 내외임을 고려하면 무촉매 초임계수 처리를 통하여 금속의 99% 이상이 제거되었음을 알 수 있다. 무촉매 초임계수 처리수를 활성차콜이 충전된 연속 흐름 반응기에서 초임계수 가스화를 수행한 결과, 금속 성분은 100% 제거되었고 유기물질은 원액기준 93% 이상 가스화 제거되었다. 약 500의 촉매층 온도에서 LHSV(처리공간속도, 반응물질 유입속도를 반응기 부피로 나눈 값)는 33 내지 50h⁻¹ 범위에서 가스화 효율에 거의 영향이 없는 것으로 나타났다.

[75] 그러나 같은 온도(500°C)에서 반응물질의 유기물질 농도가 높으면 다소 가스화 제거율이 감소하는 경향을 보였다.

[76] 결론적으로 촉매층 반응온도 500°C, 반응압력 28MPa, LHSV 50h⁻¹ 조건에서 반응물질의 화학적 산소요구량이 3,800mg/L 이하일 경우 활성차콜 촉매상에서 유기물질을 98% 이상 가스화 제거할 수 있었다.

[77] 생성가스 발생속도는 반응조건에 따라 반응기 부피당 150 내지 200L/h/L를 보였고, 주요 가스성분으로는 수소(H₂, 35-50vol%), 일산화탄소(CO, 10-20vol%), 메탄(CH₄, 2-10vol%) 및 이산화탄소(CO₂, 28-32vol%)가 발견되었다.

[78] 2) Ni-Y/AC 촉매 적용에 따른 결과

[79] 표 3은 Ni-Y/AC 촉매가 충전된 반응기에서 무촉매 초임계수 처리된 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 초임계수 가스화한 결과이다.

[80] [표 3]

[81] 반응조건		
온도 (°C)	512	556
압력 (MPa)	28	28
LHSV (h ⁻¹)	50	50
촉매	Ni-Y/AC	Ni-Y/AC
유입조건		
COD (mg/L)	6,240(9,120)	6,240(9,120)
TOC (mg/L)	2,920(4,942)	2,920(4,942)
Fe (mg/L)	333.3(2,028)	333.3(2,028)
pH	8.7(9.0)	8.7(9.0)
금속이 제거된 액상 화합물		
COD 감소율 (wt%)	99.5(99.6)	99.6(99.7)
TOC 감소율 (wt%)	100(100)	100(100)
Fe 제거율 (wt%)	100(100)	100(100)
pH	8.0	8.1

[82] 가스화 반응물질의 화학적 산소요구량이 6,240mg/L로서 활성차콜 촉매 가스화의 경우에 비하여 65% 이상 높았음에도 불구하고 512°C 이상의 반응온도에서 99.6%의 화학적 산소요구량 제거율을 보였다. 이는 Ni-Y/AC

- 촉매가 유기물질의 초임계수 가스화 반응에 더 활성이 높다는 것을 의미한다.
- [83] 생성가스 발생속도는 140L/h/L 내외를 보였고, 가스 조성은 수소농도는 50vol% 내외이고 일산화탄소 농도는 5vol% 이하로 낮게 나타났다. 이러한 결과는 Ni-Y/AC 촉매가 수소 생산반응을 촉진한 것으로 판단될 수 있다.
- [84] 도 4는 표 3의 Ni-Y/AC 촉매상에서 초임계수 가스화에 사용한 반응물과 액상 생성물의 사진을 나타낸 것이다.
- [85] 1단계에서 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 무촉매 초임계수 처리하여 얻은 반응물질은 갈색을 나타내었으나(왼쪽), 이를 Ni-Y/AC 촉매상에서 초임계수 가스화하여 얻은 액상 생성물은 투명하고 거의 무색이었다(가운데 및 오른쪽).
- [86] 이러한 결과로부터 2단계 초임계수 처리 공정을 통하여 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 완전히 처리할 수 있음을 알 수 있다. 이 공정을 통하여 금속은 고형물로 침전 제거되고 유기물은 가스화를 통하여 제거될 수 있다.

산업상 이용가능성

- [87] 본 발명에 따르면 초임계수(supercritical water) 처리 기술을 이용하여 별도의 촉매 사용없이 간단한 공정으로 EDTA-금속 화합물 세정폐액으로부터 금속성분을 분리 및 침전시켜 제거할 수 있고, 금속물질이 제거된 액상물질에 대해 촉매를 사용하여 초임계수 상태에서 유기물질이 포함된 액상물질을 가스화시켜 유기물질 제거시킬 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

관형 흐름 반응기에서 EDTA-금속 화합물과 초임계수를 반응시켜 금속물질과 제 1 기/액 물질을 분리시킨 후, 상기 제 1 기/액 물질로부터 제 1 기상물질과 제 1 기액 물질로 분리하여 유기물질이 포함된 기액 물질을 저장하는 제 1 단계;
상기 반응기에 촉매를 장입하고, 제 1 수조에 수용된 증류수를 상기 반응기에 공급하는 제 2 단계;
후압 제어기를 이용하여 증류수가 공급된 상기 반응기를 설정된 압력으로 가압하는 제 3 단계;
가열 장치가 상기 반응기를 설정된 온도로 가열하여, 가압된 증류수를 초임계수로 변환시키는 제 4 단계;
초임계수 상태에서 저장된 상기 제 1 기액 물질을 상기 반응기에 공급하여, 상기 제 1 기액 물질과 초임계수를 반응시켜 상기 제 1 기액 물질에 포함된 유기물질을 가스화시켜 제 2 기/액 물질을 생성하는 제 5 단계;
기/액 분리기에서 제 2 기/액 물질을 제 2 기상물질과 제 2 액상물질로 분리하여 배출하는 제 6 단계; 및
분리된 상기 제 2 액상물질을 수거하는 제 7 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질의 제거방법.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 단계는,
제 1 수조에 수용된 증류수를 연속 흐름 반응기에 공급하는 공정;
상기 연속 흐름 반응기 내부에 증류수가 공급된 상태에서 설정된 압력으로 가압하는 공정;
상기 증류수가 가압된 상태에서, 설정된 온도로 상기 연속 흐름 반응기를 가열하여 상기 증류수를 초임계수로 변환시키는 공정;
상기 초임계수 상태에서 제 2 수조에 수용된 EDTA-금속 화합물 세정폐액을 상기 연속 흐름 반응기 내부에 공급하는 공정;
공급된 EDTA-금속 화합물 세정폐액과 초임계수를 반응시켜 상기 EDTA-금속 화합물 세정폐액으로부터 금속물질을 석출하고 제 1 기/액 물질을 생성하는 공정;
고압 필터를 사용하여, 석출된 금속물질과 상기 제 1 기/액 물질을 분리하는 공정;
분리된 상기 제 1 기/액 물질을 일정 압력으로 감압하는 공정; 및
상기 제 1 기/액 물질을 제 1 기상물질 및 제 1 액상물질로 분리하여 상기 제 1 액상물질을 수거하는 공정;을 포함하는 것을 특징으로

하는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질의 제거방법.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 단계에서 장입되는 촉매는,

활성차콜(AC), Ni/AC, Ni-M/AC 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질의 제거방법.

[청구항 4]

제 3 항에 있어서,

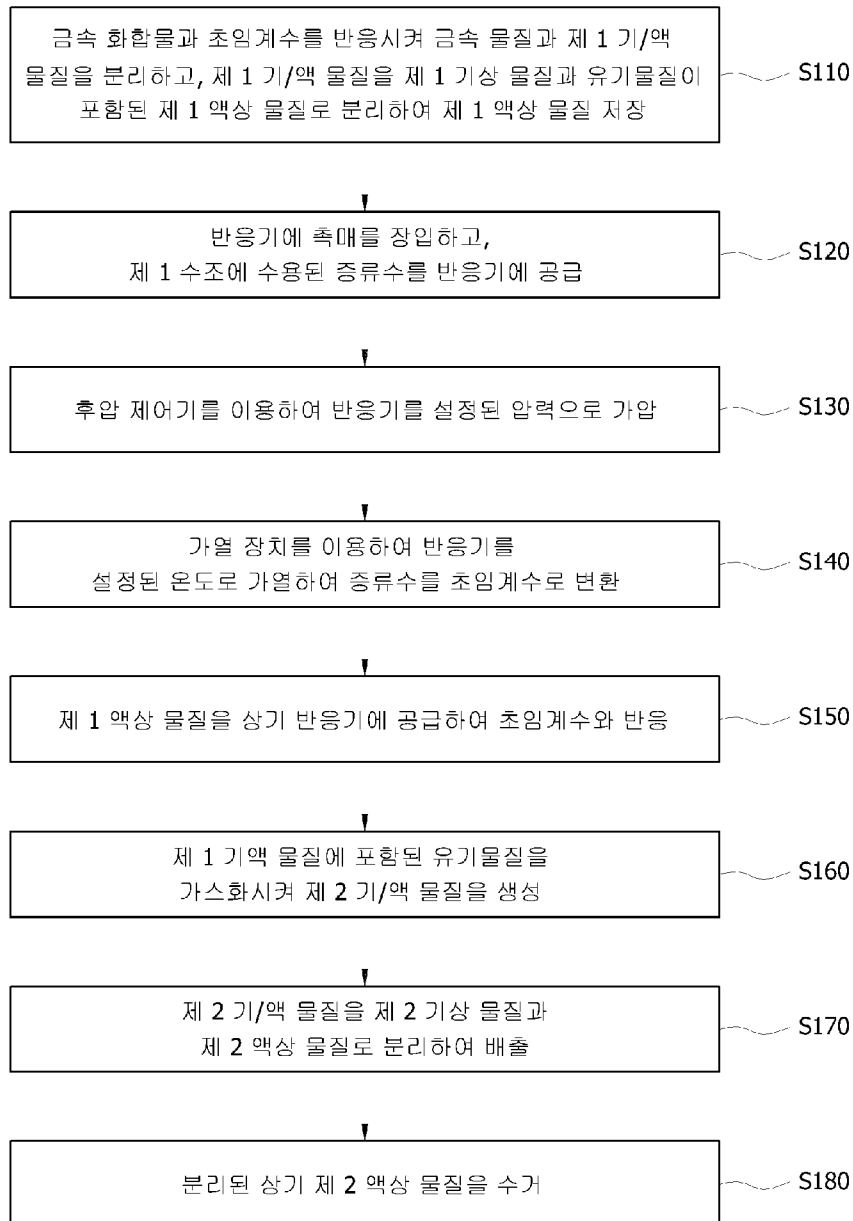
상기 Ni-M/AC에서, M은 철(Fe), 코발트(Co), 이트륨(Y) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질의 제거방법.

[청구항 5]

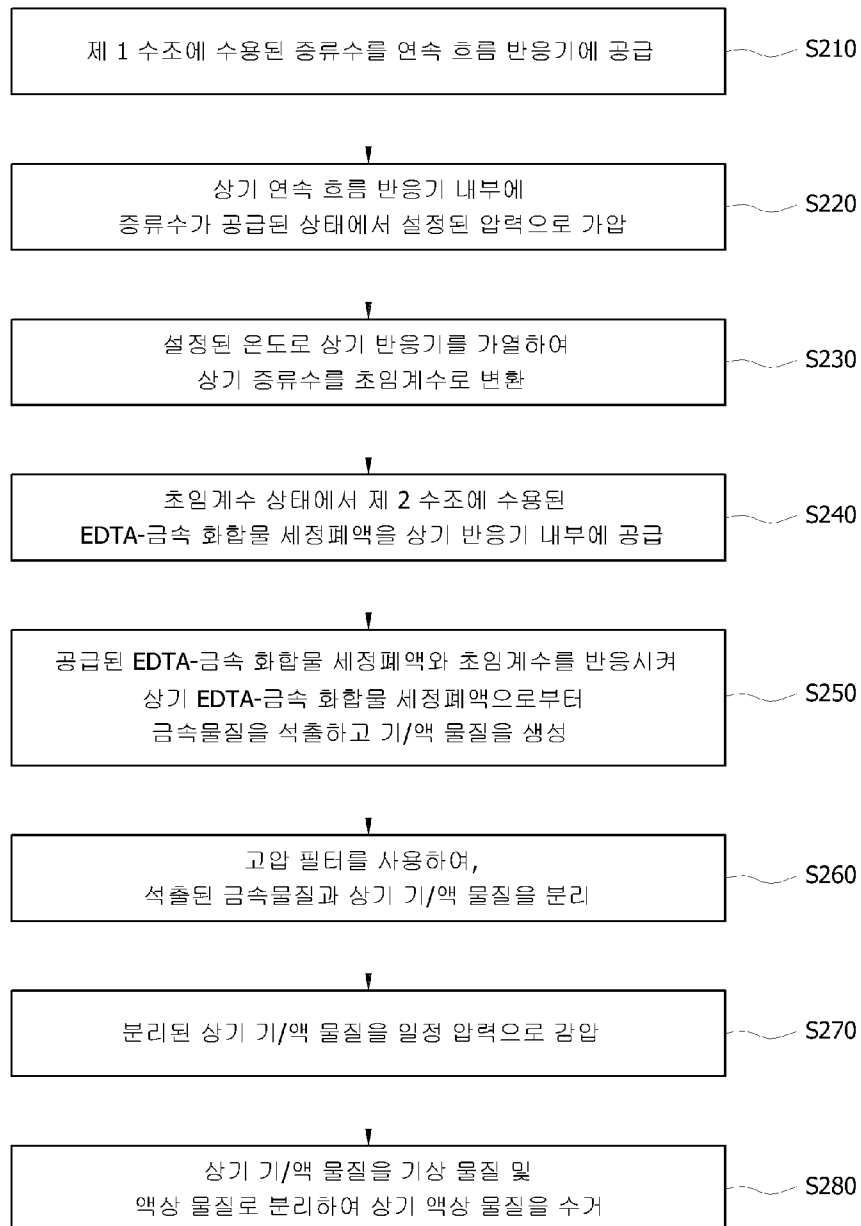
제 1 항에 있어서,

상기 제 1 단계 및 제 6 단계에서 배출되는 제 1 기상물질 및 제 2 기상물질은, 상기 제 4 단계에서 상기 반응기의 가열원으로 사용하는 것을 특징으로 하는 초임계수 처리를 이용한 EDTA-금속 화합물 세정폐액에서 금속물질 및 유기물질의 제거방법.

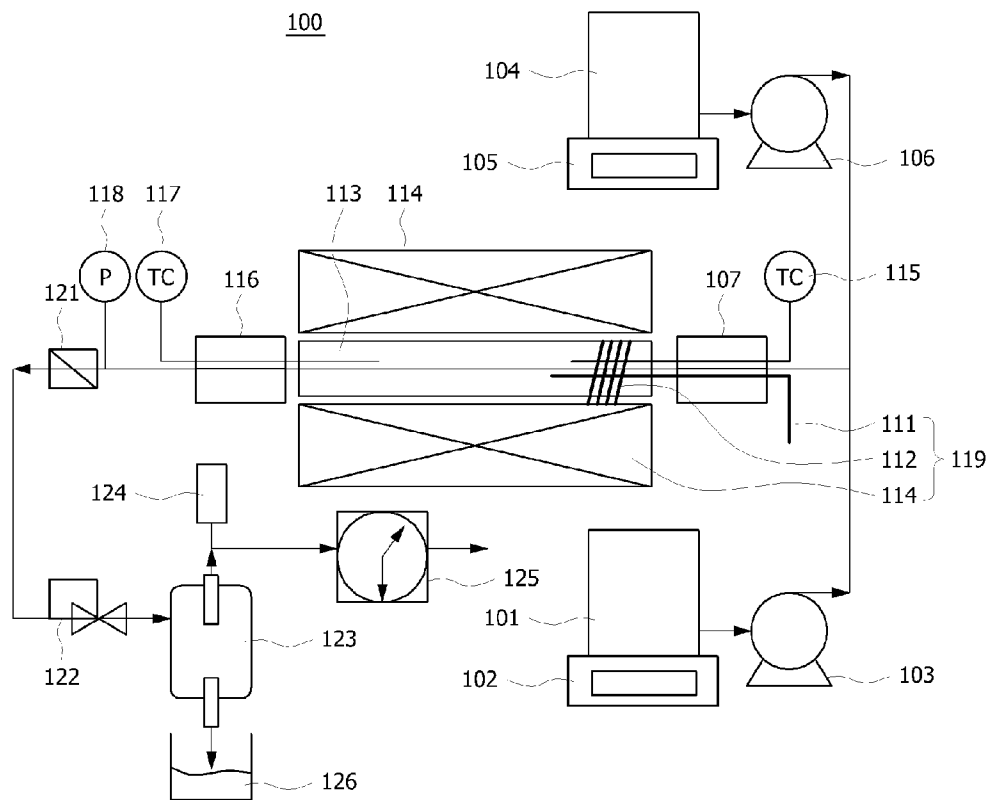
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007856**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C02F 1/58(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C02F 1/58; B01J 21/18; C02F 11/08; B01J 37/02; B01J 3/00; B01J 23/755

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: EDTA, supercritical water, metal, organic matter, vapor-liquid separation, heating, pressurizing, catalyst, cleaning wastewater

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	"Eco-friendly technology for the treatment of refractory compounds and the synthesis of nanoparticle by using supercritical water." Ministry of Environment. July 2007 See pages 29 - 34 and 92 - 163	1-5
A	KR 10-0780910 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 30 November 2007 See abstract, all claims and figure 2	1-5
A	KR 10-0916210 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 08 September 2009 See abstract, all claims and figure 2	1-5
A	JP 2006-021069 A (DONG YANG HI PRESSURE IND. CO.; ECOPLANET INC.) 26 January 2006 See abstract, all claims and figure 1	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 NOVEMBER 2014 (26.11.2014)

Date of mailing of the international search report

27 NOVEMBER 2014 (27.11.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/007856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0780910 B1	30/11/2007	NONE	
KR 10-0916210 B1	08/09/2009	KR 1020090082766 A	31/07/2009
JP 2006-021069 A	26/01/2006	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C02F 1/58(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C02F 1/58; B01J 21/18; C02F 11/08; B01J 37/02; B01J 3/00; B01J 23/755 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: EDTA, 초임계수, 금속, 유기물, 기액분리, 가열, 가압, 촉매, 세정폐액		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	`초임계수를 이용한 환경친화적 난분해성물질처리 및 나노입자제조기술.` 환경부, 2007.07. 페이지 29 - 34 및 92 - 163 참조	1-5
A	KR 10-0780910 B1 (한국에너지기술연구원) 2007.11.30 요약, 청구항 전항 및 도면 2 참조	1-5
A	KR 10-0916210 B1 (한국에너지기술연구원) 2009.09.08 요약, 청구항 전항 및 도면 2 참조	1-5
A	JP 2006-021069 A (주식회사 동양고압; 유한회사 에코 플라넷) 2006.01.26 요약, 청구항 전항 및 도면 1 참조	1-5
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 11월 26일 (26.11.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 11월 27일 (27.11.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 박재우 전화번호 +82-42-481-3324 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2014/007856

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0780910 B1	2007/11/30	없음	
KR 10-0916210 B1	2009/09/08	KR 1020090082766 A	2009/07/31
JP 2006-021069 A	2006/01/26	없음	