

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 6월 25일 (25.06.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/093702 A1

- (51) 국제특허분류:
F27D 17/00 (2006.01) F27D 7/02 (2006.01)
F27D 3/14 (2006.01) F23L 7/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/005823
- (22) 국제출원일: 2014년 6월 30일 (30.06.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0160116 2013년 12월 20일 (20.12.2013) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이은도 (LEE, Uen Do); 305-340 대전시 유성구 대덕대로 596, 604 호, Daejeon (KR). 양원 (YANG, Won); 412-753 경기도 고양시 덕양구 백양로 126, 1104-305, Gyeonggi-do (KR). 문지홍 (MOON, Ji Hong); 503-832 광주시 남구 회서로 11 번길 4, Gwangju (KR).
- (74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울시 강남구 양재천로 163 STX R&D 센터 6층 한얼국제특허사무소, 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.

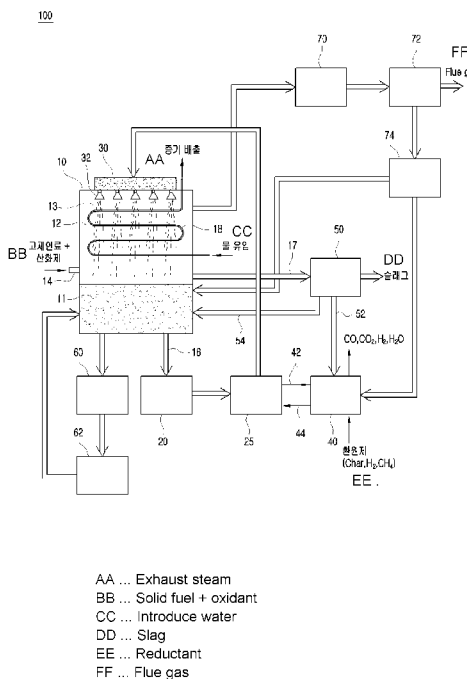
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: PURE OXYGEN DIRECT COMBUSTION SYSTEM USING LIQUID METAL

(54) 발명의 명칭: 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템



(57) Abstract: A pure oxygen direct combustion system using a liquid metal according to the present invention comprises: a reactor (10) for receiving a liquid metal (11); a heat exchanger (20), connected to the bottom of the reactor (10), for exchanging heat for the liquid metal (11); a circulation pump (25), connected to the heat exchanger (20), for circulating the incoming liquid metal (11); a nozzle (32), connected to the circulation pump (25) and disposed on the reactor (10); a reduction device (40), connected to the circulation pump (25), for performing a reduction for the oxidized liquid metal (11); and a separation device (50), connected to the reactor (10) and the reduction device (40), wherein the particles of the liquid metal (11) injected from the nozzle (32) are subjected to sensible heat from the gas generated from the reactor (10), heat-exchanged by the heat exchanger (20) and regenerated by the reduction device (40), and then supplied back to the reactor (10).

(57) 요약서: 본 발명에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템은 액체금속(11)이 수용되는 반응로(10), 반응로(10)의 하부에 연결되어 액체금속(11)에 대한 열적 교환이 이루어지는 열교환기(20), 열교환기(20)에 연결되어 유입되는 액체금속(11)을 순환시키는 순환 펌프(25), 순환 펌프(25)에 연결되며 반응로(10) 상에 위치하는 노즐(32), 순환 펌프(25)에 연결되어 산화된 액체금속(11)에 대한 환원 작업을 수행하는 환원 장치(40) 및 반응로(10)와 환원 장치(40)에 연결되는 분리 장치(50)를 포함하며, 노즐(32)로부터 분사된 액체금속(11)의 입자가 반응로(10)에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 열교환기(20) 및 환원 장치(40)를 통해 각각 열교환 및 재생되어진 후 다시 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템

기술분야

- [1] 본 발명은 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템에 관한 것으로서, 석탄과 같은 고체연료에 대해 산소만을 공급하여 연소하게 하고, 순산소 연소시 발생하는 고온의 열원을 증물질 및 열전달 매체로 사용되는 액체 금속의 유동화 과정에 이용하여 종래 시스템의 문제점이던 열교환기의 부하를 줄이는 동시에 열효율을 극대화시킬 수 있는 장점을 가지는 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 통상적으로, 산업에서 발생하는 이산화탄소의 54% 정도가 화력발전소에서 배출이 되는 것으로 알려져 있다. 보통 이산화탄소는 연료를 연소하는 과정에서 다량 발생하는 가스이므로, 연료 연소시점에서 배출량 자체를 줄이는 것에 초점을 맞추어야 한다.
- [4] 기존 화력발전소는 산화제로서 공기를 사용하고 석탄, 석유, 천연가스 등과 같은 화석연료를 연소시킴으로써 전력을 생산하는 공기연소방식을 사용한다. 이러한 공기연소방식은 공기 중의 21% 정도인 산소만을 순수한 산화제로 사용하고, 나머지 79% 정도의 질소는 불필요하게 가열한다.
- [5] 한편, 공기 연소시 발생한 열량의 상당 부분이 질소를 가열하는데 사용되기 때문에, 그로 인어 열손실이 발생하며, 배기 가스(flue gas) 중의 이산화탄소 농도가 20% 이하로 낮아서 배기 가스 중의 저농도 이산화탄소를 고농도로 농축시키는데 상당한 비용이 소요된다.
- [6] 이에 따라 최근에는, 산화제로서 공기 대신 산소만을 이용하여 연료를 연소시키는 순산소 연소방식이 개발되고 있다. 순산소 연소 방식은 기존의 공기연소방식과는 달리 질소 성분이 거의 없어 연소되는 가스의 열 손실량이 75 내지 80% 정도 감소되고, 배기 가스의 주성분은 이산화탄소(CO_2)와 수분(H_2O)으로 구성된다.
- [7] 산화제로써 산소를 사용하는 것은 공기를 사용하는 것과는 달리, 산화제와 연료 접촉시 급격한 발열반응이 진행되므로 화염의 조절이 어렵다. 즉, 일반적으로 순산소 직접 연소는 열효율이 좋고 대기오염물질 배출이 적을 수는 있는 반면, 3000도 이상의 고온의 연소가스를 발생하여 열교환기에 적용시키기 어려운 단점이 있다.
- [8] 이러한 문제를 해결하기 위한 한국공개특허 10-2012-0033458 및 10-2011-0010731은 순산소 연소 보일러 시스템을 이용하여 전력을 생산하는 방안에 관한 것으로서, 순산소 연소를 통한 발전 과정에서 발생하는 고온의

배기가스, 고온 스팀 및 응축열 등을 순산소 연소 발전장치 내부에서 가열이 필요한 부분과 열교환하는 과정을 통해 열 효율 및 에너지 절감 효과를 개선하거나 이중-점화 보일러에서 생산된 전력의 손실을 최소화하기 위한 개선 방안에 관련된 발명을 공개하고 있다.

- [9] 그러나, 상기 인용문헌들은 연소 유닛에서 배출되는 폐스팀 또는 배기 가스 중의 일부에 대해 열교환을 실시한다는 내용 및 연소가스의 재순환을 통해 공급수 예열 및 증기 재가열 등에 열교환을 가능하게 한다는 내용에 대한 기재만 있을 뿐, 연소 가스의 재순환이 수반되지 않는 순산소 직접 연소 장치에 대해서는 별도의 기재가 없다는 문제가 존재한다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 공급되는 고체연료와 순산소의 연소 반응 과정에서 발생하는 고온의 현열을 반응로 상의 금속에 제공하여 상기 금속의 액화 과정에 이용하는 동시에 순환 공급이 이루어지게 하고, 고온의 액체 금속이 순환되는 과정에서 열교환이 이루어지게 함으로써 중저온이 된 액체금속을 다시 반응로에 공급하는 과정을 통해 반응로의 과부하를 감소하고자 하는 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템을 제공하는 것이다.

[12]

과제 해결 수단

- [13] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 일실시예에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템은 액체금속(11)이 수용되는 반응로(10); 상기 반응로(10)의 하부에 연결되어 상기 액체금속(11)에 대한 열적 교환이 이루어지는 열교환기(20); 상기 열교환기(20)에 연결되어 유입되는 상기 액체금속(11)을 순환시키는 순환 펌프(25); 및 상기 순환 펌프(20)에 연결되며 반응로(10) 상에 위치하는 노즐(32);를 포함하며, 상기 노즐(32)로부터 분사된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10)에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 열교환기(20)를 통과한 후 다시 상기 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 한다.
- [14] 바람직하게는, 상기 순환 펌프(25)에 연결되어 산화된 상기 액체금속(11)에 대한 환원 작업을 수행하는 환원 장치(40); 및 상기 반응로(10)와 상기 환원 장치(40)에 연결되는 분리 장치(50);를 더 포함하며, 상기 노즐(32)로부터 분사된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10)에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 환원 장치(40)를 통해 재생되어진 후 다시 상기 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 한다.
- [15] 바람직하게는, 상기 연소 시스템은, 상기 반응로(10) 내에 배치되는 물

유동관(18);을 더 포함하고, 상기 물 유동관(18) 내의 물은 분사된 상기 액체금속(11)의 입자 및 상기 반응로(10)에서 생성된 가스 중 어느 하나 이상으로부터 열전달을 받아 증기화되는 것을 특징으로 한다.

[16] 바람직하게는, 상기 분리 장치(50)에서 분리된 산화된 액체금속(11) 중 일부는 산화금속 배출관로(52)를 통해 상기 환원 장치(40)로 유입되거나, 산화금속 공급관로(54)를 통해 상기 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 한다.

[17] 바람직하게는, 상기 연소 시스템은, 상기 반응로(10)에 결합되는 슬래그 배출구(17);를 더 포함하며, 상기 슬래그 배출구(17)를 통해 상기 반응로(10) 내의 상기 액체금속(11)에 용융된 슬래그가 상기 반응로(10)의 외부로 배출되는 것을 특징으로 한다.

[18] 바람직하게는, 상기 액체금속은 Sn, Bi 및, Sn 와 Bi의 혼합물, 및 운전조건을 만족하는 어떠한 금속으로 이루어진 그룹 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[19] 바람직하게는, 상기 반응로에서 생성되는 상기 가스는 황화합물을 포함한 배기가스인 것을 특징으로 한다.

[20] 바람직하게는, 상기 연소 시스템은, 상기 반응로(10) 상부에 배치되며, 상기 순환 펌프(25)로부터 상기 액체금속(11)을 전송받는 버퍼 탱크(30);를 더 포함하며, 상기 버퍼 탱크(30)에 상기 노즐(32)을 탈착할 수 있어, 상기 노즐(32)의 분사구 크기에 따라 상기 버퍼 탱크(30)에 상기 노즐(32)을 선택적으로 결합할 수 있는 것을 특징으로 한다.

[21] 바람직하게는, 본 발명에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템은 액체금속(11)이 수용되는 반응로(10'); 상기 반응로(10')의 하부에 연결되어 상기 액체금속(11)에 대한 열적 교환이 이루어지는 제1열교환기(20); 상기 제1열교환기(20)에 연결되어 유입되는 상기 액체금속(11)을 순환시키는 순환 펌프(25); 및 상기 순환 펌프(25)에 연결되며 상기 반응로(10') 상면에 위치하는 버퍼 탱크(30);를 포함하며, 상기 버퍼 탱크(30)로부터 공급된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10')에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 제1열교환기(20)를 통과한 후 다시 상기 반응로(10')에 재공급되는 것을 특징으로 한다.

[22] 바람직하게는, 상기 순환 펌프(25)에 연결되어 산화된 상기 액체금속(11)에 대한 환원 작업을 수행하는 환원 장치(40); 및 상기 반응로(10')와 상기 환원 장치(40)에 연결되는 분리 장치(50);를 더 포함하며, 상기 버퍼 탱크(30)로부터 공급된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10')에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 환원 장치(40)를 통해 재생되어진 후 다시 상기 반응로(10')에 재공급되는 것을 특징으로 한다.

[23] 바람직하게는, 상기 반응로(10') 내에 배치되는 물 유동관(18')은 상기 액체금속(11)과 접하는 것을 특징으로 한다.

[24]

발명의 효과

- [25] 상기한 바와 같은 본 발명인 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템은 고체 연료의 순산소 연소 반응 과정에서 발생하는 고온의 현열을 반응로 상의 금속에 제공하여 금속의 액화 과정에 이용하는 동시에 순환 공급이 이루어지게 하고, 고온의 액체 금속이 순환되는 과정에서 열교환이 이루어지게 함으로써 중저온이 된 액체금속을 다시 반응로에 공급하는 과정을 통해 반응로의 과부하를 감소하게 한다.
- [26] 본 발명은 노즐을 이용하여 액체금속을 가스에 분사하여, 가스에 포함된 불순물 및 미연분을 가스와 분리시키는 과정을 통해 후단에 배치된 정제설비의 부하를 줄여주는 효과가 발생한다.
- [27] 본 발명은 액체금속을 노즐을 이용하여 가스에 분사하여, 가스에 포함된 불순물을 제거할 수 있는 효과가 발생한다.
- [28] 또한, 본 발명에 사용되는 액체금속은 작동 운전 범위에서 용융되어 액상을 유지하며 끓는점이 높아 증발에 의한 손실이 없는 효과가 발생한다.
- [29] 또한, 본 발명에 사용되는 액체금속은 기존 열교환에 주로 사용되는 공기 및 물에 비하여 열용량이 크므로, 열 이동량이 높아 열교환에 효과적이고, 점성이 낮아 이동이 편리한 효과가 발생한다.
- [30] 또한, 본 발명에 사용되는 액체금속은 가열 대상인 가스와 직접 접촉하여 열교환을 하고 액체금속의 분무조건 변경을 통해 열교환율을 쉽게 제어할 수 있는 특징을 지닌다.
- [31] 또한, 본 발명에 사용되는 액체금속은 배기가스와 직접 접촉할 때 발생할 수 있는 각종 불순물(회재, 미연 연료, 수분)과 비중차이가 크므로 필터 및 비중차에 의한 분리에 효과적이다.

[32]

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템을 전체적으로 나타내는 개념도 및
- [34] 도 2는 본 발명의 제2실시예에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템을 전체적으로 나타내는 개념도이다.

[35]

발명의 실시를 위한 형태

- [36] 본 발명에서 "연료"는 석탄을 포함한 고체 상태의 연료, 액체 연료, 및 기체 연료를 모두 포함하는 개념으로 이해될 수 있다.
- [37] 본 발명에서 "가스"는 연소로 또는 가스화 시스템과 같은 열기관에서 배출되는 연소가스 또는 합성가스를 포함하는 개념으로 정의한다. 상기 "가스"에는 순산소 직접 연소 시스템에서 발생하는 CO₂ 및 H₂O를 포함하는 연소 가스를 포함하는 개념으로 정의한다.

[38] 본 발명에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템(100)을 이루는 구성요소들은 필요에 따라 일체형으로 사용되거나 각각 분리되어 사용될 수 있다. 또한, 사용 형태에 따라 일부 구성요소를 생략하여 사용 가능하다.

[39]

[40] 본 발명에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템(100)의 바람직한 실시예를 도 1을 참조하여 설명한다. 이 과정에서 도면에 도시된 선들의 두께나 구성요소의 크기 등은 설명의 명료성과 편의상 과장되게 도시되어 있을 수 있다. 또한, 후술되는 용어들은 본 발명에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 이러한 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 기술되어야 할 것이다.

[41]

[42] 순산소 직접 연소 시스템(100)에 대한 설명

[43] 도 1을 참조하여 본 발명의 제1실시예에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템(100)의 구성을 설명하면 다음과 같다.

[44] 본 발명에 따른 순산소 직접 연소 시스템(100)은 산화제 및 연료가 공급되어 연소과정이 이루어지는 반응로(10), 반응로(10)의 하부에 연결되어 액체금속(11)에 대한 열적 교환이 이루어지는 제1열교환기(20), 열교환기(20)의 후단에 연결되어 유입되는 액체금속(11)을 순환시키는 순환 펌프(25), 순환 펌프(20)에 연결되며 반응로(10) 상면에 위치하는 버퍼 탱크(30), 버퍼 탱크(30)의 하면에 결합되고 상기 버퍼 탱크(30)의 액체금속(11)을 반응로(10) 내부로 분사하는 다수의 분사구를 가지는 다수의 노즐(32), 순환 펌프(25)에 연결되어 산화된 액체 금속에 대한 환원 작업을 수행하는 환원 장치(40), 및 반응로(10)와 환원 장치(40)에 연결되는 분리 장치(50)를 포함한다.

[45]

[46] 반응로(10)는 용융 상태의 액체금속(11)과 정화 대상인 연소 가스(12)가 위치하는 곳으로, 공급되는 산화제 및 연료의 연소 과정에서 발생하는 현열을 이용하여 액체금속(11)이 용융 상태로 유지되며, 노즐(32)을 통해 액체금속(11)이 분사되어 생성되는 가스(12)가 정화된다.

[47] 반응로(10) 내의 액체금속(11)과 가스(12)는 그 비중 차이에 의해 상하로 분리된다. 구체적으로 액체금속(11)은 반응로(10) 내의 하부에 위치하고, 가스(12)는 반응로(10) 내에서 액체금속(11)의 상부에 위치한다.

[48] 반응로(10)의 상부에는 노즐(32)이 위치한다. 액체금속(11)은 노즐(32)에 의해 연소 가스(12) 사이로 액체금속 입자(13)의 형태로 분사된다. 가스(12) 중에 분사된 액체금속 입자(13)는 가스(12)에 포함된 H₂S 등의 불순물을 액체금속 입자(13) 내로 용융시킨다. 분사된 액체금속 입자(13)와 불순물은 결합된 상태로 반응로(10) 하부로 낙하하게 되어 반응로(10) 하부에 위치하는 액체금속(11)과 함께 모이게 된다.

- [49] 반응로(10)의 연소 과정에서 현열이 전달된 액체금속(11)은 제1열교환기(20)로 이송되어지고, 상기 제1열교환기(20)에서는 고온의 액체금속(11)으로부터 별도의 열교환매체를 통해 폐열의 재활용이 이루어진다.
- [50] 상기 제1열교환기(20)에서 500도 이하의 중저온으로 온도가 저하된 액체금속(11)은 순환 펌프(25)를 이용해 반응로(10)로 순환된다.
- [51] 버퍼 탱크(30)는 순환 펌프(25)에 연결되어진 상태에서 이동된 액체금속(11)을 노즐(32)을 통하여 반응로(10) 상부에 위치하는 가스(12) 사이에 액체금속 입자(13)의 형태로 분사한다.
- [52] 노즐(32)은 버퍼 탱크(30)의 하단에 다수개가 일렬로 배치될 수 있고, 노즐(32)에 형성된 분사구는 방사상으로 형성되어 반응로(10) 상부에 위치하는 가스(12) 사이로 액체금속(11)을 세밀하게 분사할 수 있다.
- [53] 상기와 같이 순환되는 액체금속은 반응로(10) 상단에서 유입되는 방법이 바람직할 수 있다. 상기와 같이 노즐(32)을 통해 반응로(10) 상으로 유입되거나 반응로(10) 내부의 벽면으로 유입 흐름을 주어 단열효과를 볼 수 있다.
- [54] 상기와 같은 노즐 분사 방법은 액체금속이 미립화되어 하강하고, 순산소 연소 반응으로 생성되어 상향 기류하는 연소가스와 접촉하여 연소가스 정제 효과를 볼 수 있다. 또한 반응로(10) 내부의 물 유동관(18)에 액체금속을 분사시켜 종래의 문제점이던 수냉관의 과열을 방지하고 수냉관 벽면의 슬래깅을 방지할 수 있다.
- [55] 한편, 반응로(10)에서 발생하는 연소가스인 CO₂ 와 H₂O는 반응로(10) 외부에 배치된 별도의 열교환기로 이송되어 열교환이 이루어지고, CO₂는 CCS(Carbon Capture & Storage) 기술을 통해 별도의 저장소에 저장되고 응축수는 배출된다.
- [56]
- [57] 한편, 반응로(10) 내부의 연소가스(12)는 액체금속(11)의 산화물과 함께 반응로(10)에서 배출되어 제2열교환기(70)를 거친 후, 집진기(72)로 이동한다. 이후, 집진기(72)에서 산화물은 포집되고, 가스는 후단 공정으로 배출된다. 집진기(72)에서 포집된 산화물은 산화물 저장조(74)를 통해 바로 반응로(10)에 투입하거나, 환원 장치(40)로 투입된다.
- [58]
- [59] 반응로(10)에 있는 액체금속(11)은 상황 및 여건에 따라 바로 배출조(60)로 배출될 수 있다. 배출조(60)로 배출된 액체금속(11)은 밀링 혹은 커팅 공정을 통해 저장조(62)에 보관한 뒤, 반응로(10)로 재투입될 수 있다.
- [60]
- [61] 반응로(10)는 고체 연료 및 산화제가 혼합 주입되는 연료 주입구(14) 및 물이 유입되어 고온의 액체금속으로부터 열을 받아 증발하게 하는 물 유동관(18)이 배치된다. 반응로(10) 내부에서 생성되는 연소가스(12)는 반응로(10)를 통해 정화되어 외부로 배출될 수 있다. 즉, 분사된 액체금속이 가스 중으로 이동하여 열교환이 이루어짐으로서 배출되는 가스의 온도가 감소하게 된다. 고체 연료 및

산화제의 연소로 인하여 발생하는 화염의 온도가 매우 고온이기 때문에 상기 연료 주입구(14)는 물 유동관(18)과 반응로(10)의 액체금속(11) 사이에 배치되는 것이 바람직하다.

[62]

[63] 한편, 물 유동관(18)으로 유입되는 물은 노즐(32)에서 분사되는 액체금속 입자(13)와 연소가스(12)로부터 전달되는 열로 인해 가열되어 증기화되고, 이를 통해 스팀터빈, 난방수 등으로 이용할 수 있다. 상기 물 유동관(18)은 액체금속 입자(13)에 의해 과열 및 슬래깅을 방지할 수 있다.

[64]

[65] 반응로(10)는 슬래그를 외부로 배출하는 슬래그 배출 관로(17)를 더 포함할 수 있다. 액체금속 입자(13)가 가스(12)를 통과하면서 액체금속 입자(13)에 용융된 불순물인 슬래그는 액체금속(11)이 반응로(10)의 하부에 머무르는 동안 액체금속(11)과의 비중의 차이로 액체금속(11)의 표면에 떠오르게 된다. 따라서 슬래그 배출 관로(17)는 액체금속(11)의 상단 인근에 위치하여 슬래그를 외부로 배출할 수 있다. 이때, 배출되는 슬래그에는 산화된 금속 입자가 같이 혼합된 상태에서 배출된다.

[66]

[67] 순환 펌프(25)는 제1열교환기(20) 및 버퍼 탱크(30)와 연결되어 순산소 직접 연소 시스템(100)에서 액체금속(11)이 순환되도록 한다. 순환 펌프(25)는 슬래그가 적게 함유된 액체금속(11)을 순환시키기 위하여, 반응로(10)의 하부에 연결될 수 있다. 즉, 반응로(10) 내에서 비중이 작은 슬래그가 부유함으로써 상대적으로 액체금속(11)의 하층에는 불순물이 적게 된다.

[68]

[69] 환원 장치(40)는 순환 펌프(25)에서 유입관(42)을 통해 유입되는 산화된 액체금속을 환원제를 이용하여 재생을 가능하게 하고 환원된 액체금속은 배출관(44)을 통해 다시 순환 펌프(25)로 유동한다. 여기에서, 산화된 액체금속에 대한 환원제로는 char, H₂, CH₄ 등이 사용되며, 환원 반응을 통해 환원 장치(40)로부터는 CO, CO₂, H₂, H₂O 등이 배출된다. 또는, 상기 환원매체를 제1열교환기(20) 유체로 사용하여 액체금속 환원반응과 열교환을 동시에 수행할 수 있다.

[70]

분리 장치(50)는 슬래그 배출 관로(17)를 통해 방출되는 슬래그 및 액체금속의 분리공정을 시행한다. 상기 분리 장치(50)는 밀도차를 이용한 원심분리기 등이 적합할 수 있다. 분리 장치(50)에서 분리된 산화된 액체금속은 산화금속 배출관로(52)를 통해 환원 장치(40)로 유입되거나, 산화금속 공급관로(54)를 통해 반응로(10)에 직접적으로 재공급된다.

[71]

[72] 본 발명에서 열을 순환시키는 액체금속(11)은 기존 열교환에 주로 사용되는 공기 및 물에 비하여 열용량이 커 적절한 공정 설계가 수반될 경우 열 이동량이

높아 효과적인 열교환에 적절하며 다른 액체금속에 비해 점성이 매우 낮아 이동이 편리하여 상기 공정에 적합하다.

[73] 또한 본 발명에서 열을 순환시키는 액체금속(11)은 가스와 직접 접촉할 때 발생할 수 있는 각종 불순물(회재, 미연 연료, 수분)과 비중차이가 크므로 필터 및 비중차에 의한 분리에 효과적이다.

[74] 또한, 본 발명에서 열을 순환시키는 액체금속(11)은 주석(Sn), 비스무트(Bi), 또는 주석(Sn) 및 비스무트(Bi)의 혼합물 중 어느 하나가 용융되어 형성되는 것이 바람직하며 이외 운전조건을 만족하는 어떠한 금속도 가능하다. 주석(Sn), 비스무트(Bi), 또는 주석(Sn) 및 비스무트(Bi)의 혼합물로 이루어진 액체금속(11)은 본 발명에 따른 가스 정제 장치(100)의 작동에 따라 용융되어 액상을 유지하며, 또한 끓는 점이 높아 본 발명에 따른 가스 정제 장치(100)의 작동 중에도 증발에 의한 손실이 없는 장점이 있다.

[75]

[76] 이하에서는, 도 2를 참조하여 본 발명의 제2실시예에 따른 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템(100')의 구성을 설명하면 다음과 같다.

[77] 제2실시예(100')에서는 제1실시예(100)와 동일한 부분에 대해서는 설명을 생략하고 상이한 기술적 부분에 대해서 중점적으로 설명한다.

[78] 순산소 직접 연소 시스템(100')은 반응로(10') 내의 연소가스(12)가 생성되는 공간을 둘러싸는 형태로 액체금속(11)이 배치된다. 제1실시예(100)에서의 노즐(32)은 제거된 상태에서, 공급되는 액체금속(11)은 별도의 노즐 없이 버퍼 탱크(30)에서 바로 반응로(10')의 상부를 통해 공급될 수 있다. 물 유동관(18')은 반응로(10')의 벽면 상에 배치되어 상기 벽면을 타고 흘러내리는 액체금속(11)과 접하는 구조를 이루게 된다. 상기와 같은 구조를 통해서 물 유동관(18')의 과열 및 슬래깅이 방지될 수 있다. 이를 통해 실제 반응로에서 물 유동관의 특정 영역에서 고온 영역이 발생한다는 점을 해소할 수 있게 된다.

[79]

[80] 이상, 본 발명인 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템은 고체 연료의 순산소 연소 반응 과정에서 발생하는 고온의 현열을 반응로 상의 금속에 제공하여 금속의 액화 과정에 이용하는 동시에 순환 공급이 이루어지게 하고, 고온의 액체 금속이 순환되는 과정에서 열교환이 이루어지게 함으로써 중저온이 된 액체금속을 다시 반응로에 공급하는 과정을 통해 반응로의 과부하를 감소하게 한다는 점에서 특징이 있다.

[81] 즉, 본 발명은 석탄과 같은 고체연료를 순산소 직접 연소 시스템으로 순산소 연소시 발생하는 고온의 열원을 금속의 액화 처리 및 열교환 특성을 이용함으로써 기존 시스템의 문제점이던 열교환기의 부하를 줄이고, 열효율을 극대화시킬 수 있는 장점이 있다. 이를 통해 종래에 순산소 직접 연소 과정에서 3000도 이상의 고온의 연소가스를 발생하여 열교환기에 적용시키기 어려운 단점을 극복하는 동시에 열효율을 증가시키고 대기오염물질 배출을 줄일 수

있다.

- [82] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 이하의 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[83]

청구범위

[청구항 1]

액체금속(11)이 수용되는 반응로(10);
 상기 반응로(10)의 하부에 연결되어 상기 액체금속(11)에 대한 열적 교환이 이루어지는 열교환기(20);
 상기 열교환기(20)에 연결되어 유입되는 상기 액체금속(11)을 순환시키는 순환 펌프(25); 및
 상기 순환 펌프(20)에 연결되며 반응로(10) 상에 위치하는 노즐(32);
 를 포함하며,
 상기 노즐(32)로부터 분사된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10)에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 열교환기(20)를 통과한 후 다시 상기 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.

[청구항 2]

제 1 항에 있어서,
 상기 순환 펌프(25)에 연결되어 산화된 상기 액체금속(11)에 대한 환원 작업을 수행하는 환원 장치(40); 및
 상기 반응로(10)와 상기 환원 장치(40)에 연결되는 분리 장치(50);를 더 포함하며,
 상기 노즐(32)로부터 분사된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10)에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 환원 장치(40)를 통해 재생되어진 후 다시 상기 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 하는,
 액체금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,
 상기 연소 시스템은,
 상기 반응로(10) 내에 배치되는 물 유동관(18);을 더 포함하고,
 상기 물 유동관(18) 내의 물은 분사된 상기 액체금속(11)의 입자 및 상기 반응로(10)에서 생성된 가스 중 어느 하나 이상으로부터 열전달을 받아 증기화되는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.

[청구항 4]

제 2 항에 있어서,
 상기 분리 장치(50)에서 분리된 산화된 액체금속(11) 중 일부는 산화금속 배출관로(52)를 통해 상기 환원 장치(40)로 유입되거나, 산화금속 공급관로(54)를 통해 상기 반응로(10)에 재공급되는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.

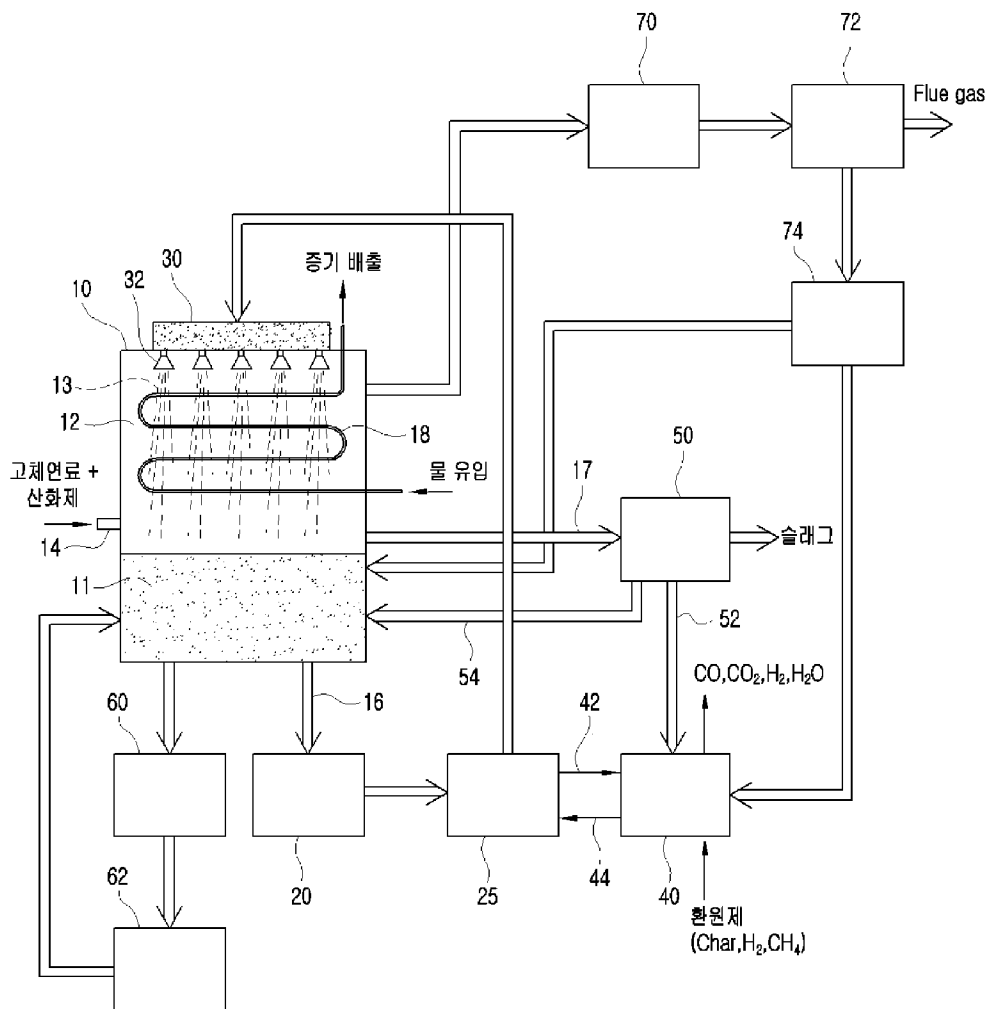
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
 상기 연소 시스템은,
 상기 반응로(10)에 결합되는 슬래그 배출구(17);를 더 포함하며,
 상기 슬래그 배출구(17)를 통해 상기 반응로(10) 내의 상기 액체금속(11)에 용융된 슬래그가 상기 반응로(10)의 외부로 배출되는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.
- [청구항 6] 제 4 항에 있어서,
 상기 액체금속은 Sn, Bi 및, Sn 와 Bi의 혼합물, 및 운전조건을 만족하는 어떠한 금속으로 이루어진 그룹 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.
- [청구항 7] 제 4 항에 있어서,
 상기 반응로에서 생성되는 상기 가스는 황화합물을 포함한 배기가스인 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.
- [청구항 8] 제 4 항에 있어서,
 상기 연소 시스템은,
 상기 반응로(10) 상부에 배치되며, 상기 순환 펌프(25)로부터 상기 액체금속(11)을 전송받는 버퍼 탱크(30);를 더 포함하며,
 상기 버퍼 탱크(30)에 상기 노즐(32)을 탈착할 수 있어, 상기 노즐(32)의 분사구 크기에 따라 상기 버퍼 탱크(30)에 상기 노즐(32)을 선택적으로 결합할 수 있는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.
- [청구항 9] 액체금속(11)이 수용되는 반응로(10');
 상기 반응로(10')의 하부에 연결되어 상기 액체금속(11)에 대한 열적 교환이 이루어지는 제1열교환기(20);
 상기 제1열교환기(20)에 연결되어 유입되는 상기 액체금속(11)을 순환시키는 순환 펌프(25); 및
 상기 순환 펌프(20)에 연결되며 상기 반응로(10') 상면에 위치하는 버퍼 탱크(30);
 를 포함하며,
 상기 버퍼 탱크(30)로부터 공급된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10')에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 제1열교환기(20)를 통과한 후 다시 상기 반응로(10')에 재공급되는 것을 특징으로 하는,
 액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.
- [청구항 10] 제 9 항에 있어서,

상기 순환 펌프(25)에 연결되어 산화된 상기 액체금속(11)에 대한 환원 작업을 수행하는 환원 장치(40); 및
상기 반응로(10')와 상기 환원 장치(40)에 연결되는 분리 장치(50);를 더 포함하며,
상기 버퍼 탱크(30)로부터 공급된 상기 액체금속(11)의 입자가 상기 반응로(10')에서 생성된 가스로부터 현열을 받은 후 상기 환원 장치(40)를 통해 재생되어진 후 다시 상기 반응로(10')에 재공급되는 것을 특징으로 하는,
액체 금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.
제 9 항에 있어서
상기 반응로(10') 내에 배치되는 물 유동관(18')은 상기 액체금속(11)과 접하는 것을 특징으로 하는,
액체금속을 이용한 순산소 직접 연소 시스템.

[청구항 11]

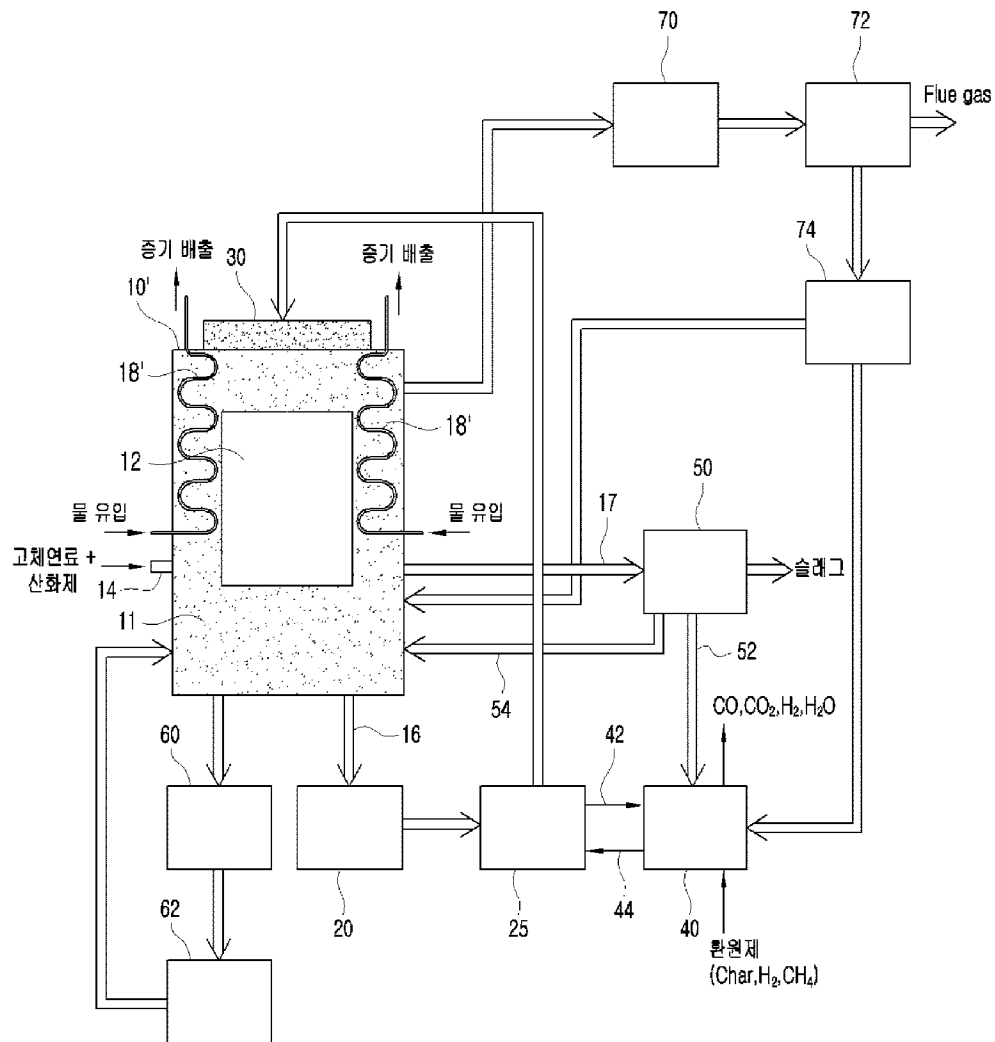
[Fig. 1]

100



[Fig. 2]

100'



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/005823**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****F27D 17/00(2006.01)i, F27D 3/14(2006.01)i, F27D 7/02(2006.01)i, F23L 7/00(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)

F27D 17/00; F01K 25/06; F23D 11/44; F22B 1/18; F23D 14/32; C22B 21/00; F23B 1/00; F23B 7/00; F23B 40/00; F27D 3/14; F27D 7/02; F23L 7/00

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: direct oxy-combustion system, reactor, liquid metal, heat exchanger, circulation pump, nozzle, sensible heat, reduction device, separation device, slag outlet

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0052089 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 May 2011 See paragraphs [0026],[0030]-[0033]; and figure 2.	1-11
A	US 2005-0103159 A1 (DUCROCQ, Jean) 19 May 2005 See paragraphs [0065], [0067]; and figure 1.	1-11
A	US 2009-0260585 A1 (HACK et al.) 22 October 2009 See paragraphs [0026],[0033]-[0034]; and figure 1.	1-11
A	US 6,418,865 B2 (MARIN et al.) 16 July 2002 See line 7 of column 4 - line 8 of column 5; and figure 1.	1-11
A	KR 10-2011-0086372 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 July 2011 See paragraphs [0043]-[0047]; and figure 2.	1-11



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

21 OCTOBER 2014 (21.10.2014)

Date of mailing of the international search report

21 OCTOBER 2014 (21.10.2014)

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/KR2014/005823

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0052089 A	18/05/2011	KR 10-1103256 B1	10/01/2012
US 2005-0103159 A1	19/05/2005	AT 371752 T	15/09/2007
		CA 2466324 A1	10/07/2003
		CA 2466324 C	10/05/2011
		DE 60222173 D1	11/10/2007
		DE 60222173 T2	12/06/2008
		EP 1456425 A1	15/09/2004
		EP 1456425 B1	29/08/2007
		ES 2291519 T3	01/03/2008
		FR 2832732 A1	30/05/2003
		FR 2832732 B1	13/02/2004
		JP 04571407 B2	27/10/2010
		JP 2005-513272 A	12/05/2005
		PT 1456425 E	07/11/2007
		US 7462218 B2	09/12/2008
		WO 03-056044 A1	10/07/2003
US 2009-0260585 A1	22/10/2009	AT 533924 T	15/12/2011
		AU 2009-239601 A1	29/10/2009
		AU 2009-239601 B2	17/11/2011
		CN 102016241 A	13/04/2011
		EP 2300692 A2	30/03/2011
		EP 2300692 B1	16/11/2011
		ES 2377909 T3	03/04/2012
		JP 2011-523449 A	11/08/2011
		KR 10-2011-0010731 A	07/02/2011
		PL 2300692 T3	31/07/2012
		RU 2010147356 A	27/05/2012
		WO 2009-130660 A2	29/10/2009
		WO 2009-130660 A3	23/12/2010
US 6418865 B2	16/07/2002	AU 1295801 A	06/06/2001
		AU 2001-12958 A1	06/06/2001
		CA 2385801 A1	17/05/2001
		CA 2385801 C	09/02/2010
		US 2001-0000863 A1	10/05/2001
		US 2002-0185043 A1	12/12/2002
		US 6314896 B1	13/11/2001
		US 6532881 B2	18/03/2003
		WO 01-35024 A1	17/05/2001
KR 10-2011-0086372 A	28/07/2011	KR 10-1171320 B1	09/08/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

F27D 17/00(2006.01)i, F27D 3/14(2006.01)i, F27D 7/02(2006.01)i, F23L 7/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

F27D 17/00; F01K 25/06; F23D 11/44; F22B 1/18; F23D 14/32; C22B 21/00; F23B 1/00; F23B 7/00; F23B 40/00; F27D 3/14; F27D 7/02; F23L 7/00

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: 순산소 직접 연소 시스템, 반응로, 액체금속, 열교환기, 순환 펌프, 노즐, 현열, 환원 장치, 분리 장치, 슬래그 배출구

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0052089 A (한국과학기술원) 2011.05.18 단락 [0026],[0030]-[0033]; 및 도면 2 참조.	1-11
A	US 2005-0103159 A1 (DUCROCQ, JEAN) 2005.05.19 단락 [0065], [0067]; 및 도면 1 참조.	1-11
A	US 2009-0260585 A1 (HACK 외) 2009.10.22 단락 [0026],[0033]-[0034]; 및 도면 1 참조.	1-11
A	US 6,418,865 B2 (MARIN 외) 2002.07.16 컬럼 4, 라인 7 - 컬럼 5, 라인 8; 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-2011-0086372 A (한국생산기술연구원) 2011.07.28 단락 [0043]-[0047]; 및 도면 2 참조.	1-11

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 10월 21일 (21.10.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 10월 21일 (21.10.2014)

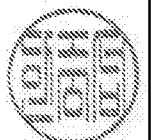
ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

한중섭

전화번호 +82-42-481-5606



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0052089 A	2011/05/18	KR 10-1103256 B1	2012/01/10
US 2005-0103159 A1	2005/05/19	AT 371752 T	2007/09/15
		CA 2466324 A1	2003/07/10
		CA 2466324 C	2011/05/10
		DE 60222173 D1	2007/10/11
		DE 60222173 T2	2008/06/12
		EP 1456425 A1	2004/09/15
		EP 1456425 B1	2007/08/29
		ES 2291519 T3	2008/03/01
		FR 2832732 A1	2003/05/30
		FR 2832732 B1	2004/02/13
		JP 04571407 B2	2010/10/27
		JP 2005-513272 A	2005/05/12
		PT 1456425 E	2007/11/07
		US 7462218 B2	2008/12/09
		WO 03-056044 A1	2003/07/10
US 2009-0260585 A1	2009/10/22	AT 533924 T	2011/12/15
		AU 2009-239601 A1	2009/10/29
		AU 2009-239601 B2	2011/11/17
		CN 102016241 A	2011/04/13
		EP 2300692 A2	2011/03/30
		EP 2300692 B1	2011/11/16
		ES 2377909 T3	2012/04/03
		JP 2011-523449 A	2011/08/11
		KR 10-2011-0010731 A	2011/02/07
		PL 2300692 T3	2012/07/31
		RU 2010147356 A	2012/05/27
		WO 2009-130660 A2	2009/10/29
		WO 2009-130660 A3	2010/12/23
US 6418865 B2	2002/07/16	AU 1295801 A	2001/06/06
		AU 2001-12958 A1	2001/06/06
		CA 2385801 A1	2001/05/17
		CA 2385801 C	2010/02/09
		US 2001-0000863 A1	2001/05/10
		US 2002-0185043 A1	2002/12/12
		US 6314896 B1	2001/11/13
		US 6532881 B2	2003/03/18
		WO 01-35024 A1	2001/05/17
KR 10-2011-0086372 A	2011/07/28	KR 10-1171320 B1	2012/08/09