

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 4월 19일 (19.04.2018) **WIPO | PCT**

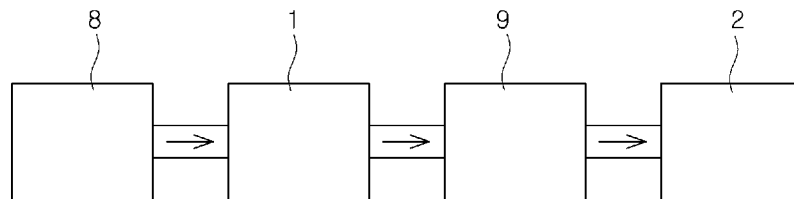


(10) 국제공개번호
WO 2018/070690 A1

- (51) 국제특허분류: **B01D 3/40** (2006.01) **B01D 3/00** (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/010481
- (22) 국제출원일: 2017년 9월 22일 (22.09.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0130479 2016년 10월 10일 (10.10.2016) KR
- (71) 출원인: 재단법인 포항산업과학연구원 (RESEARCH INSTITUTE OF INDUSTRIAL SCIENCE & TECHNOLOGY) [KR/KR]; 37673 경상북도 포항시 남구 청암로 67, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (72) 발명자: 이창규 (LEE, Chang-Kyu); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 5동 104호, Gyeongsangbuk-do (KR). 조성구 (JO, Sung-Koo); 37673 경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 7동 1101호, Gyeongsangbuk-do (KR). 서동진 (SEO, Dong-Jin); 37916 경상북도 포항시 남구 오천읍 해병로 405, 101동 1407호, Gyeongsangbuk-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW OFFICE); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13, 대림아크로텔 7층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 국내 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).

(54) Title: METHOD FOR INCREASING CONCENTRATION OF METAL SALT, AND METHOD AND APPARATUS FOR RECOVERING METAL SALT CRYSTAL FROM METAL SALT SOLUTION

(54) 발명의 명칭: 금속염 농도 증가 방법, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법 및 장치



(57) Abstract: The present invention provides a method and a facility for recovering a metal salt crystal from a metal salt solution, the method comprising the steps of: obtaining a stripping agent-containing solution by supplying a stripping agent to a metal salt solution; obtaining a temperature-increased stripping agent-containing solution by increasing the temperature of the stripping agent-containing solution; adding the temperature-increased stripping agent-containing solution to an organic phase having extracted metal ions, so as to strip the metal ions from the organic phase to the temperature-increased stripping agent-containing solution and obtain a stripping solution; and recovering a metal salt crystal by crystallizing, through cooling, the metal salt dissolved in the stripping solution. According to the present invention, there is an economical effect since a metal salt crystal is recovered from a metal salt solution without carrying out an evaporation concentration process having high processing operation costs.

(57) 요약서: 본 발명은 금속염 용액에 탈거제(stripping agent)를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻는 단계, 상기 탈거제 함유 용액을 승온시켜 승온된 탈거제 함유 용액을 얻는 단계, 금속 이온이 추출된 유기상에 상기 승온된 탈거제 함유 용액을 첨가하여 상기 유기상으로부터 상기 승온된 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거(stripping)시켜 탈거액을 얻는 단계, 및 상기 탈거액에 용해된 금속염을 냉각에 의해 결정화시켜 금속염 결정을 회수하는 단계를 포함하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법 및 설비를 제공하며, 이에 따르면 공정 운영 비용이 높은 증발 농축 공정을 진행하지 않고도 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하여 경제적인 효과가 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/070690 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 금속염 농도 증가 방법, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법 및 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 본 발명은 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

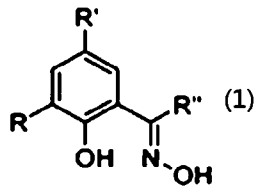
기술적 과제

- [3] 본 발명은 공정 운영 비용이 높은 증발 농축 공정을 포함하지 않고도 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법을 제공하고자 한다.
- [4] 또한, 본 발명은 설비 운영 비용이 높은 증발농축기를 포함하지 않고도 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 장치를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

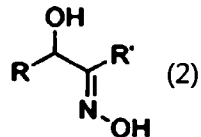
- [5] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 금속염 용액에 탈거제(stripping agent)를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻는 제1 단계, 금속 이온이 추출된 유기상에 상기 탈거제 함유 용액을 첨가하여 상기 유기상으로부터 상기 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거(stripping)시켜 탈거액을 얻는 제2 단계, 및 상기 탈거액으로부터 금속염 결정을 회수하는 제3 단계를 포함하는 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법을 제공한다.
- [6] 상기 금속염 결정을 회수하고 남은 여액을 상기 제1 단계의 금속염 용액으로 사용하고, 상기 제1 내지 제3 단계를 포함하는 일련의 과정을 1회 이상 반복 수행하여 금속염 결정을 반복적으로 회수할 수 있다.
- [7] 상기 금속염 용액은 포화 상태일 수 있다.
- [8] 상기 탈거제는 상기 금속염과 동일한 음이온을 갖는 것일 수 있다.
- [9] 상기 금속 이온이 추출된 유기상은, 금속 이온이 함유된 용액으로부터 용매추출에 의하여 금속 이온만을 유기상으로 선택적으로 추출시켜 얻은 것일 수 있다.
- [10] 상기 유기상은 일반적으로 사용될 수 있는 것이라면 본 발명에서도 적용할 수 있다. 예를 들면 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- [11] 식 (1)로 표시되는 페놀릭 옥심;

[12]

[13] (상기 식 1에서 R은 H 또는 Cl이고, R'은 C₉H₁₉ 또는 C₁₂H₂₅이고, R''은 수소, 메틸 및 페닐 중 어느 하나이다.)

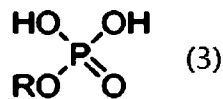
[14] 식 (2)로 표시되는 α-하이드록시옥심;

[15]

[16] (상기 식 2에서 R 및 R'은 모두 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이다.)

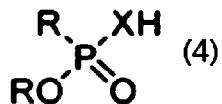
[17] 식 (3)으로 표시되는 모노알킬포스포릭 애시드;

[18]

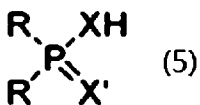
[19] (식 (3)에서, R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이다.)

[20] 식 (4) 내지 식 (7)로 표시되는 디알킬포스포닉 애시드 또는 그 유도체;

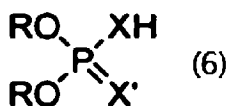
[21]

[22] (식 (4)에서, R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이고, X는 O 및 S 중 어느 하나이다.)

[23]

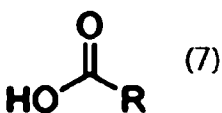
[24] (식 (5)에서, R은 t-C₄H₉CH₂(CH₃)CHCH₂이고, X 및 X'은 각각 독립적으로 O 및 S 중 어느 하나이다.)

[25]

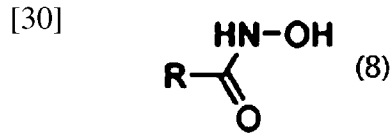
[26] (식 (6)에서 R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이고, X 및 X'은 각각 독립적으로 O 또는 S이다.)

[27] 식 (7) 내지 (9)로 표시되는 카르복실산; 또는

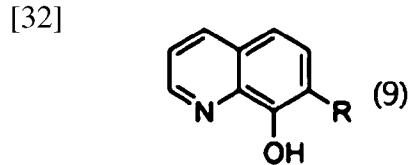
[28]



[29] (식 (7)에서 R은 C_9H_{19} 의 가지화된 지방족기이다)

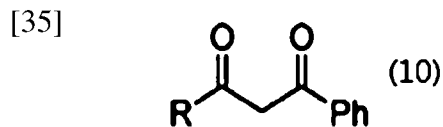


[31] (식 (8)에서 R은 C_9H_{19} 의 가지화된 지방족기이다)



[33] (식 (9)에서 R은 $i-C_{11}H_{23}$ 이다.)

[34] 식 (10)으로 표시되는 β -디케톤



[36] (식 (10)에서 R은 $i-C_7H_{15}$ 또는 $C(CH_3)(C_2H_5)C_3H_7$ 이고, Ph는 페닐기이다.)

[37] 상기 탈거제 함유 용액을 승온시키고, 상기 탈거액을 냉각에 의해 결정화시켜 금속염 결정을 회수할 수 있다.

[38] 상기 승온은 승온 전후 탈거제 함유 용액의 온도차가 0.5~95가 되도록 이루어질 수 있다.

[39] 상기 냉각은 냉각 전후 탈거액의 온도차가 0.5~95가 되도록 이루어질 수 있다.

[40] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 금속 이온이 추출된 유기상 및 탈거제 함유 용액이 공급되며, 상기 금속 이온이 추출된 유기상으로부터 상기 탈거제 함유 용액으로 금속 이온이 탈거되어 탈거액이 제조되는 탈거부, 상기 탈거액이 공급되며, 상기 탈거액에 포함된 금속염이 냉각에 의해 결정화되어 금속염 결정이 제조되는 결정화부, 상기 탈거부에서 배출된 물질을 상기 결정화부로 공급하는 제1 통로, 상기 결정화부에서 배출된 물질을 상기 탈거부로 공급하는 제2 통로, 및 상기 결정화부 또는 제2 통로에 구비되어 상기 결정화부 또는 제2 통로에 탈거제를 공급하는 탈거제 공급부를 포함하는 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 장치를 제공한다.

[41] 상기 탈거부 또는 제2 통로에 구비되어 상기 탈거부 또는 제2 통로의 내부 온도를 상승시키는 승온부, 및 상기 결정화부에 구비되어 상기 결정화부의 내부 온도를 낮추는 냉각부를 더 포함할 수 있다.

[42] 금속염 용액으로부터 용매추출에 의하여 금속 이온을 유기상으로 선택적으로 추출시켜 상기 금속 이온이 추출된 유기상을 제조하고, 상기 유기상을 상기 탈거부에 공급하는 용매 추출부를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[43] 본 발명에 따르면 공정 운영 비용이 높은 증발 농축 공정을 진행하지 않고도

금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하여 경제적인 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 종래의 금속염 결정 회수 장치를 모식적으로 나타낸 도면이다.
- [45] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 방법의 결정화 원리를 나타내는 그래프이다. 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 방법의 공정 순서를 나타낸 순서도이다.
- [46] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 장치를 모식적으로 나타낸 도면이다.

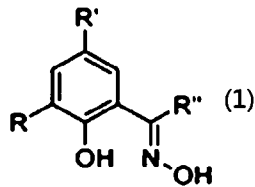
발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [47] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다.
- [48] 본 발명은 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법 및 장치에 관한 것이다.
- [49] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 방법의 결정화 원리를 나타내는 그래프이다. 이하에서는, 도 2를 바탕으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법을 설명한다.
- [50] 금속 이온이 함유된 용액, 예를 들어, 산업공정에서 배출된 부산물이나 광석 또는 폐자원으로부터 추출된 용액으로부터 금속 이온을 회수하기 위해서 용매추출 등의 선택적 추출 공정을 수행하고, 이를 통해 금속염이 용해된 용액(이하, '금속염 용액'이라 한다.)을 회수했다. 종래에는 상기 금속염 용액부터 금속염 결정을 회수하기 위해서, 상기 금속염 용액을 70 이상의 고온에서 가열하여 용매를 증발시키고 농축하여 과포화 상태의 금속염 용액을 얻고, 상기 과포화 상태의 금속염 용액에서 결정화가 진행되어 금속염 결정을 얻었다. 따라서, 종래의 금속염 결정 회수 공정은 공정 운영 비용이 높은 증발농축 공정을 포함하여 비경제적인 문제점이 있다.
- [51] 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 방법은 증발농축 공정을 생략하고 금속염 결정을 회수함으로써 경제적인 효과가 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 방법은, 금속염 용액에 탈거제(stripping agent)를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻는 탈거제 공급 단계, 금속 이온이 추출된 유기상에 상기 탈거제 함유 용액을 첨가하여 상기 유기상으로부터 상기 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거(stripping)시켜 탈거액을 얻는 탈거 단계, 및 상기 탈거액으로부터 금속염 결정을 회수하는 결정화 단계를 포함한다.
- [52] 먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 금속염 용액에 탈거제를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻는 탈거제 공급 단계를 포함한다. 상기 금속염 용액에 탈거제를 투입하여 탈거제 함유 용액을 얻고, 후속 공정인 탈거 공정에서

상기 탈거제 함유 용액 자체를 탈거제로 사용함으로써 상기 금속염 용액에 용해되는 금속염의 농도를 높일 수 있다.

- [53] 상기 금속염 용액에 투입되는 탈거제는 금속염과 동일한 음이온을 갖는 것이 바람직하다. 상기 금속염의 종류가, 예를 들어, 황산니켈, 황산코발트, 또는 황산망간인 경우 상기 탈거제는 황산인 것이 바람직하다. 또한, 상기 금속염의 종류가, 예를 들어, 암모늄레니에이트 또는 암모늄몰리브데이트인 경우 상기 탈거제의 종류는 암모니아인 것이 바람직하다.
- [54] 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 상기 탈거제 함유 용액과 금속 이온이 추출된 유기상을 접촉시켜, 상기 유기상으로부터 상기 승온된 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거시켜 탈거액을 얻는 탈거 단계를 포함한다.
- [55] 상기 탈거 단계에서는, 금속 이온이 추출된 유기상에 상기 탈거제 함유 용액을 첨가함으로써 상기 유기상으로부터 상기 탈거제 함유 용액으로 금속 이온이 역추출될 수 있다. 역추출된 금속 이온은 탈거제로 인해 금속염으로 전환된다.
- [56] 예를 들어, 상기 금속 이온이 니켈 이온 또는 코발트 이온이고 탈거제가 황산인 경우, 탈거 단계를 통해 니켈 이온 또는 코발트 이온이 상기 탈거제 함유 용액으로 역추출되고, 역추출된 니켈 이온 또는 코발트 이온이 탈거제인 황산으로 인해 황산니켈 또는 황산코발트로 전환된다. 결론적으로, 상기 탈거액에는 황산니켈 또는 황산코발트, 즉, 금속염의 농도가 증가하게 된다.
- [57] 탈거 단계가 수행되기 전의 상기 탈거제 함유 용액은 도 2에서의 ①의 용액에 해당한다. ①의 탈거제 함유 용액은 탈거 단계를 거치면서 금속염의 농도가 증가된 ④의 탈거액으로 전환된다. 상기의 ④의 탈거액은 금속염의 농도가 증가됨으로 인해 과포화 상태의 용액이 될 수 있다.
- [58] 한편, 탈거 단계에서 상기 금속 이온이 추출된 유기상은, 용매추출 공정에 의해 금속 이온이 함유된 용액으로부터 용매추출에 의하여 금속 이온만을 유기상으로 선택적으로 추출시켜 얻은 것일 수 있다. 상기 금속 이온이 함유된 용액은 산업공정에서 배출된 부산물이나 광석 또는 폐자원으로부터 추출된 용액일 수 있으며, 예를 들어, 예를 들어, 폐 리튬 이차전지에 포함된 니켈 이온 함유 용액, 심해저 망간단괴에서 추출된 몰리브덴 이온 함유 용액, 또는 휘수연석에서 추출된 레늄 이온 함유 용액 등일 수 있다. 상기 금속 이온이 함유된 용액을 유기상으로 처리하여 금속 이온만을 유기상으로 선택적으로 추출함으로써, 상기 금속 이온이 추출된 유기상을 얻을 수 있다.
- [59] 상기 유기상은 금속 이온을 선택적으로 추출할 수 있는 유기상이라면 특별히 한정하지 않으며, 본 발명에서도 적합하게 사용할 수 있다. 이에 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 다음과 같은 것을 들 수 있다.
- [60] 식 (1)로 표시되는 페놀릭 옥심;

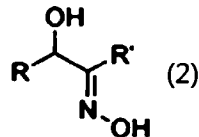
[61]



[62] (상기 식 1에서 R은 H 또는 Cl이고, R'은 C₉H₁₉ 또는 C₁₂H₂₅이고, R''은 수소, 메틸 및 페닐 중 어느 하나이다.)

[63] 식 (2)로 표시되는 α-하이드록시옥심;

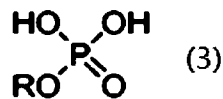
[64]



[65] (상기 식 2에서 R 및 R'은 모두 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이다.)

[66] 식 (3)으로 표시되는 모노알킬포스포릭 애시드;

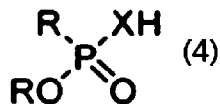
[67]



[68] (식 (3)에서, R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이다.)

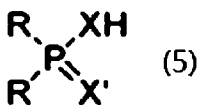
[69] 식 (4) 내지 식 (7)로 표시되는 디알킬포스포닉 애시드 또는 그 유도체;

[70]



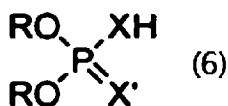
[71] (식 (4)에서, R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이고, X는 O 및 S 중 어느 하나이다.)

[72]



[73] (식 (5)에서, R은 t-C₄H₉CH₂(CH₃)CHCH₂이고, X 및 X'은 각각 독립적으로 O 및 S 중 어느 하나이다.)

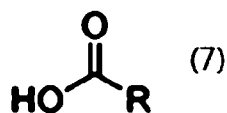
[74]



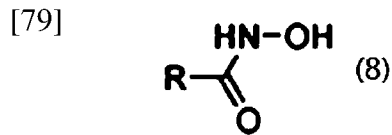
[75] (식 (6)에서 R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이고, X 및 X'은 각각 독립적으로 O 또는 S이다.)

[76] 식 (7) 내지 (9)로 표시되는 카르복실산; 또는

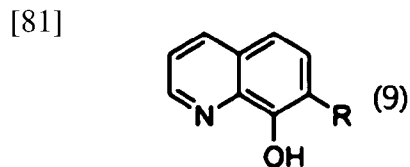
[77]



[78] (식 (7)에서 R은 C_9H_{19} 의 가지화된 지방족기이다)

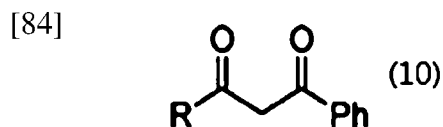


[80] (식 (8)에서 R은 C_9H_{19} 의 가지화된 지방족기이다)



[82] (식 (9)에서 R은 $i-C_{11}H_{23}$ 이다.)

[83] 식 (10)으로 표시되는 β -디케톤



[85] (식 (10)에서 R은 $i-C_7H_{15}$ 또는 $C(CH_3)(C_2H_5)C_3H_7$ 이다.)

[86] 이들은 어느 하나를 단독으로 사용할 수 있음은 물론, 2 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 보다 바람직하게는 식 (3)으로 표시되는 모노알킬포스포릭 애시드; 식 (4)로 표시되는 디알킬포스포닉 애시드 또는 그 유도체; 식 (5)로 표시되는 디알킬포스포닉 애시드 또는 그 유도체를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[87] 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 과포화 상태의 상기 탈거액으로부터 금속염 결정을 회수하는 결정화 단계를 포함한다. 도 2에 따르면, ④의 탈거액은 과포화 상태에 해당한다. 따라서, 상기 과포화 상태의 탈거액에 포함된 금속염은 결정화가 진행되어 금속염 결정이 석출되므로, 상기 금속염 결정을 고액 분리 방법 등으로 분리하여 회수할 수 있다.

[88] 한편, 상기 금속염 결정을 회수하고 남은 여액에는 금속염이 용해도 이하로 용해되어 있으므로, 도 2에서의 ①의 용액에 해당한다. 따라서, 상기 여액에 탈거제를 투입하여 탈거제가 공급된 용액을 제조하고, 상기 용액으로 탈거 단계, 결정화 단계를 순차적으로 수행함으로써 다시 금속염 결정을 회수할 수 있다. 나아가, 이러한 순환 공정을 반복적으로 수행하여 금속염 결정을 계속적으로 회수할 수 있다.

[89] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 금속염 용액에 탈거제(stripping agent)를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻는 탈거제 공급 단계, 상기 탈거제 함유 용액을 승온시켜 승온된 탈거제 함유 용액을 얻는 승온 단계, 금속 이온이 추출된 유기상에 상기 승온된 탈거제 함유 용액을 첨가하여 상기 유기상으로부터 상기 승온된 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거(stripping)시켜 탈거액을 얻는 탈거 단계, 및 상기 탈거액에 용해된 금속염을

냉각에 의해 결정화시켜 금속염 결정을 회수하는 냉각 결정화 단계를 포함할 수 있다.

- [90] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 방법의 공정 순서를 나타낸 순서도이다. 이하에서는, 도 2 및 도 3을 바탕으로, 이러한 금속염 회수 방법을 설명한다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 상기 금속염 용액에 탈거제를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻은 후, 상기 탈거제 함유 용액을 승온시켜 승온된 탈거제 함유 용액을 얻는 승온 단계를 포함한다. 승온 전의 상기 탈거제 함유 용액은 도 2에서의 ①의 용액에 해당하므로, 이를 승온시켜 금속염의 용해도를 높여 ②의 승온된 탈거제 함유 용액을 제조한다. ①의 탈거제 함유 용액을 후속 공정인 탈거 단계에 바로 투입하는 경우, 탈거 단계에서 금속염의 결정화가 진행되어 탈거 장치에 금속염 결정이 쌓여 배관을 막을 수 있는 문제점이 있다. 따라서, 이를 방지하기 위해 ①의 상기 탈거제 함유 용액을 승온시켜 용해도가 높은 ②의 승온된 탈거제 함유 용액을 제조할 수 있다.
- [92] 상기 승온은 승온 전후 탈거제 함유 용액의 온도차가 0.5~95가 되도록 이루어지는 것이 바람직하며, 0.5~30가 되도록 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. 상기 온도차가 0.5 미만이면 금속염의 용해도가 높아지지 않아 탈거 단계에서 금속염의 결정화가 진행될 우려가 있으며, 95 초과하면 상기 용액을 승온시키기 위해 과도한 열에너지가 필요하여 경제적으로 바람직하지 않다.
- [93] 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 상기 승온된 탈거제 함유 용액과 금속 이온이 추출된 유기상을 접촉시켜, 상기 유기상으로부터 상기 승온된 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거시켜 탈거액을 얻는 탈거 단계를 포함한다.
- [94] 상기 탈거 단계에서는, 금속 이온이 추출된 유기상에 상기 승온된 탈거제 함유 용액을 첨가함으로써 상기 유기상으로부터 상기 승온된 탈거제 함유 용액으로 금속 이온이 역추출될 수 있다. 이로 인해, 상기 탈거액에는 금속염의 농도가 증가하게 된다. 도 2에 따르면, ②의 승온된 탈거제 함유 용액은 탈거 단계를 거치면서 금속염의 농도가 ③의 증가된 탈거액으로 전환된다. 상기 탈거액은 금속염의 농도가 증가됨으로 인해 포화 상태의 용액이 되거나, 포화 상태에 가까운 불포화 상태의 용액이 될 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 방법은, 상기 탈거액을 냉각에 의해 결정화시켜 금속염 결정을 회수하는 냉각 결정화 단계를 포함할 수 있다. 도 2에 따르면, ③의 탈거액을 냉각시키는 경우, 금속염의 용해도가 낮아져 상기 탈거액에서 금속염이 결정화된다. 이로 인해, 상기 탈거액을 냉각시켜 금속염 결정을 회수할 수 있다.
- [96] 상기 냉각은 냉각 전후 탈거액의 온도차가 0.5~95가 되도록 이루어지는 것이 바람직하고, 0.3~30가 되도록 이루어지는 것이 더욱 바람직하다. 상기 온도차가 0.5 미만이면 금속염의 결정화가 진행되지 않을 우려가 있으며, 95 초과하면 상기 용액을 냉각시키기 위해 과도한 에너지가 필요하여 경제적으로

바람직하지 않다.

- [97] 한편, 도 2에 따르면, 결정화 단계에서 회수되는 금속염 결정의 함량은 A에 해당한다. 또한, 탈거 단계에서 승온된 탈거제 함유 용액으로 역추출된 금속 이온의 함량은 B에 해당한다. 따라서, 탈거 단계에서 탈거되는 금속 이온의 함량에 따라 회수되는 금속염 결정의 함량을 예측할 수 있으므로, 탈거 단계에서 탈거되는 금속 이온의 함량을 조절하여 최종적으로 얻고자 하는 금속염 결정의 함량을 제어할 수 있다.
- [98] 한편, 상기 금속염 결정을 회수하고 남은 여액에는 금속염이 용해도 이하로 용해되어 있으므로, 도 2에서 ①의 용액에 해당한다. 따라서, 상기 여액에 탈거제를 투입하여 탈거제가 공급된 용액을 제조하고, 상기 용액으로 승온 단계, 탈거 단계, 및 냉각 결정화 단계를 순차적으로 수행함으로써 다시 금속염 결정을 회수할 수 있다. 나아가, 이러한 순환 공정을 반복적으로 수행하여 금속염 결정을 계속적으로 회수할 수 있다.
- [99] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 장치를 모식적으로 나타낸 도면이다. 이하에서는, 도 4를 바탕으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염 결정 회수 장치를 설명한다.
- [100] 본 발명의 금속염 결정 회수 장치는 탈거 단계가 이루어지는 탈거부(1), 냉각 결정화 단계가 이루어지는 결정화부(2), 상기 탈거부에서 배출된 물질을 상기 결정화부로 공급하는 제1 통로(3), 상기 결정화부에서 배출된 물질을 상기 탈거부로 공급하는 제2 통로(4), 및 탈거제를 공급하는 탈거제 공급부(5)를 포함한다. 또한, 본 발명의 회수 장치는, 내부 온도를 상승시키는 승온부(6), 내부 온도를 낮추는 냉각부(7), 및 금속 이온을 함유한 용액으로부터 금속 이온을 유기상으로 선택적으로 추출하는 용매 추출부(8)를 더 포함할 수 있다.
- [101] 먼저, 상기 용매 추출부(8)에는 금속 이온을 함유한 용액과 유기상이 공급되며, 이들의 접촉에 의해서 상기 금속 이온이 유기상으로 선택적으로 추출될 수 있다. 따라서, 상기 용매 추출부에서 금속 이온이 유기상으로 선택적으로 추출됨으로 인해 금속 이온이 추출된 유기상이 생성될 수 있다.
- [102] 종래에는 상기 금속 이온이 추출된 유기상에 탈거제를 투입하여 금속염 용액을 제조하고 이를 증발 농축시켜 금속염 결정을 얻었으나, 상기 증발 농축 공정은 공정 운영 비용이 매우 높아 비경제적인 문제점이 있다. 그러나, 본 발명은 상기 증발 농축 공정을 생략하고, 상술한 바와 같이, 탈거제를 금속염 용액에 공급하고, 이를 승온, 탈거, 냉각 결정화하는 공정을 수행함으로써 금속염 결정을 회수할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따른 회수 설비는 이러한 금속염 결정 회수 공정이 진행되는 설비에 해당한다.
- [103] 먼저, 상기 용매 추출부(8)에서 생성된 금속 이온이 추출된 유기상은 탈거부(1)에 공급된다. 또한, 상기 탈거부에는 탈거제 함유 용액이 공급되며, 상기 탈거제 함유 용액은 승온된 것이 바람직하다.
- [104] 상기 탈거제 함유 용액은, 상기 결정화부(2)에서 금속염 결정을 회수하고 남은

여액에 탈거제가 공급된 용액이다. 상기 금속염 결정을 회수하고 남은 여액은 금속염이 포화된 상태의 용액이므로, 이러한 포화된 상태의 용액을 탈거부(1)에 공급하여 탈거 단계를 수행하는 경우 탈거부에서 금속염의 결정화가 이루어질 수 있다. 따라서, 상기 용액을 승온시켜 금속염의 용해도를 높이는 경우 탈거부에서 금속염의 결정화가 이루어지는 것을 방지할 수 있어 바람직하다. 한편, 상기 승온은 탈거부 또는 제2 통로(4)에서 수행될 수 있으므로, 상기 승온이 이루어지는 승온부(6)는 탈거부 또는 제2 통로에서 구비되는 것이 바람직하다.

[105] 상기 탈거부(1)에는 금속 이온이 추출된 유기상 및 탈거제 함유 용액이 공급될 수 있으며, 상기 금속 이온이 추출된 유기상으로부터 상기 용액으로 금속 이온이 탈거되어 탈거액이 제조된다.

[106] 상기 탈거액은 제1 통로(3)를 통해 결정화부(2)로 공급된다. 상기 결정화부는 공급된 탈거액을 결정화하여 금속염 결정이 제조된다. 한편, 탈거제 함유 용액이 승온된 상태인 경우, 상기 용액은 불포화 상태일 수 있으므로 이를 냉각에 의해 결정화시키는 것이 바람직하다. 또한, 냉각에 의해 금속염을 결정화시키는 경우, 상기 냉각부는 결정화부에 구비되는 것이 바람직하다.

[107] 한편, 상기 결정화부에서 금속염 결정이 회수되고 남은 여액은 제2 통로(4)를 통해 상기 탈거부(1)로 공급된다. 이때, 상기 여액에 탈거제 공급부(5)를 통해 탈거제가 공급되는데, 상기 탈거제는 결정화부 또는 제2 통로에서 공급될 수 있으므로, 상기 탈거제 공급부(5)는 결정화부 또는 제2 통로에 구비되는 것이 바람직하다.

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[109] 실시예

[110] 니켈 이온을 함유하는 용액을 용매추출 공정으로 선택적으로 추출하여 니켈 이온이 함유된 유기상을 제조하였다. 이때, 유기상으로는 P507(2-ethylhexyl phosphonic mono-2-ethylhexyl ester)을 사용하였으며, 니켈 이온을 선택적으로 추출된 유기상은 녹색을 띤다는 것을 확인했다.

[111] 한편, 상온의 증류수에 과량의 황산니켈($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 시약을 투입하여 과포화 상태의 황산니켈 용액을 만들고, 24시간 방치하여 황산니켈 결정을 필터를 통해 분리했다. 또 다시 황산니켈 결정을 분리한 여액에 결정이 생성되어 있는지 확인하여 최종적으로 포화 상태의 황산니켈 용액을 제조하였다. 상기 황산니켈 용액에 탈거제인 황산을 투입하여 용액의 pH가 0이 되도록 제어했다.

[112] 상기 유기상과 황산이 투입된 황산니켈 용액을 분별 깔때기에 공급하고 5분간 혼합하였다. 또한, 상기 분별 깔때기 내부 온도를 50로 제어하고, 수상과 유기상으로 분리되도록 10분간 방치하였다. 이때, 녹색을 띄는 유기상이

불투명한 흰색으로 변하는 것을 확인하였으며, 이를 통해, 유기상으로부터 상기 황산니켈 용액으로 니켈 이온이 역추출되었음을 육안으로 확인했다.

[113] 이후, 니켈 이온이 역추출된 용액을 상온의 수조에 담아 냉각하였으며, 이를 통해 녹색의 황산니켈이 석출됨을 확인했다.

[114] 이상에서 본 발명을 실시예를 통하여 구체적으로 설명하였지만, 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

[115] [부호의 설명]

[116] 1: 탈거부

[117] 2: 결정화부

[118] 3: 제1 통로

[119] 4: 제2 통로

[120] 5: 탈거제 공급부

[121] 6: 승온부

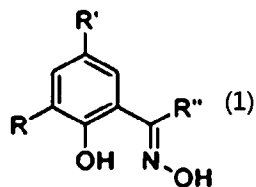
[122] 7: 냉각부

[123] 8: 용매 추출부

[124] 9: 증발농축기

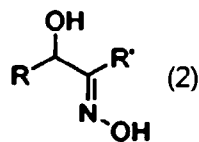
청구범위

- [청구항 1] 금속염 용액에 탈거제(stripping agent)를 공급하여 탈거제 함유 용액을 얻는 제1 단계; 및
금속 이온이 추출된 유기상에 상기 탈거제 함유 용액을 첨가하여 상기 유기상으로부터 상기 탈거제 함유 용액으로 금속 이온을 탈거(stripping)하여 금속염의 농도가 증가된 탈거액을 얻는 제2 단계를 포함하는 금속염 농도 증가 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탈거제 함유 용액을 승온시켜 상기 금속이온이 추출된 유기상에 첨가하는 것인 금속염 농도 증가 방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 승온은 승온 전후 탈거제 함유 용액의 온도차가 0.5~95가 되도록 이루어지는, 금속염 농도 증가 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 탈거제는 상기 금속염과 동일한 음이온을 갖는 것인, 금속염 농도 증가 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 금속 이온이 추출된 유기상은, 금속 이온이 함유된 용액으로부터 용매추출에 의하여 금속 이온만을 유기상으로 선택적으로 추출시켜 얻은 것인, 금속염 농도 증가 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 유기상은
식 (1)로 표시되는 페놀릭 옥심;



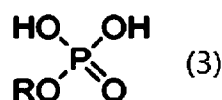
(상기 식 (1)에서 R은 H 또는 Cl이고, R'은 C₆H₁₃ 또는 C₁₂H₂₅이고, R''은 수소, 메틸 및 페닐 중 어느 하나이다.)

식 (2)로 표시되는 α-하이드록시옥심;



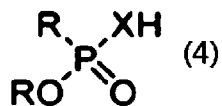
(상기 식 (2)에서 R 및 R'은 모두 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이다.)

식 (3)으로 표시되는 모노알킬포스포릭 애시드;

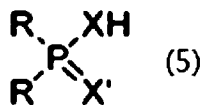


(식 (3)에서, R은 n-C₄H₉(C₂H₅)CHCH₂이다.)

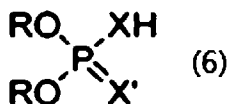
식 (4) 내지 식 (7)로 표시되는 디알킬포스포닉 애시드 또는 그 유도체;



(식 (4)에서, R은 $n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2$ 이고, X는 O 또는 S이다.)

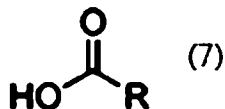


(식 (5)에서, R은 $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHCH}_2$ 이고, X 및 X'은 각각 독립적으로 O 및 S 중 어느 하나이다.)

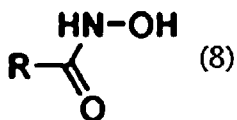


(식 (6)에서 R은 $n\text{-C}_4\text{H}_9(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CHCH}_2$ 이고, X 및 X'은 각각 독립적으로 O 또는 S이다.)

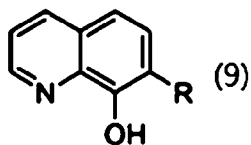
식 (7) 내지 (9)로 표시되는 카르복실산; 또는



(식 (7)에서 R은 C_9H_{19} 의 가지화된 지방족기이다)

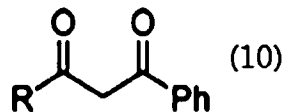


(식 (8)에서 R은 C_9H_{19} 의 가지화된 지방족기이다)



(식 (9)에서 R은 $i\text{-C}_{11}\text{H}_{23}$ 이다.)

식 (10)으로 표시되는 β -디케톤



(식 (10)에서 R은 $i\text{-C}_7\text{H}_{15}$ 또는 $\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_3\text{H}_7$ 이고, Ph는 페닐이다.)

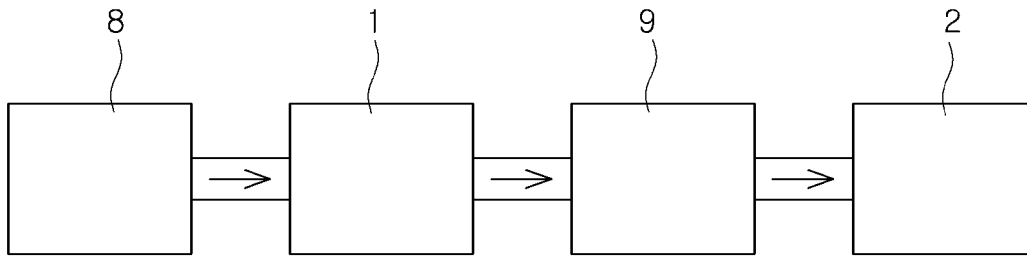
로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 금속염 용액으로부터 금속염 농도 증가 방법.

[청구항 7]

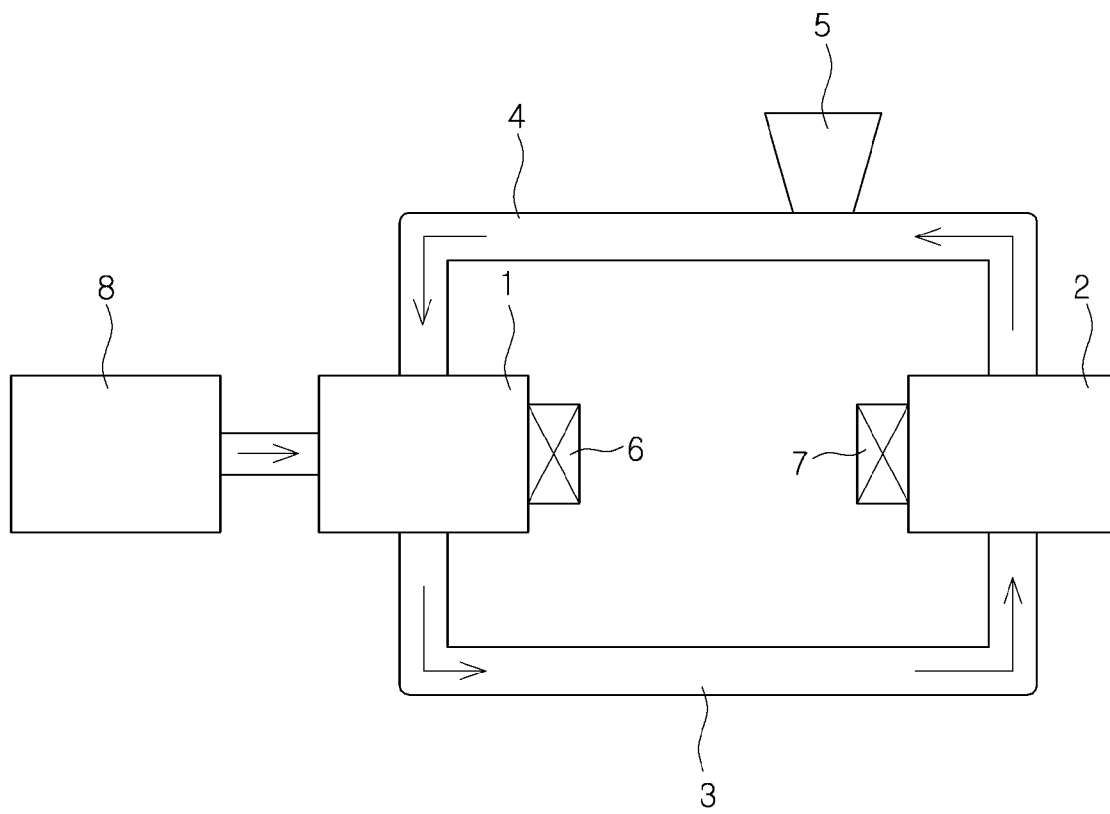
제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 방법에 의해 얻어진 금속염의 농도가

- 증가된 탈거액으로부터 금속염 결정을 회수하는 제3 단계를 포함하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 금속염 결정을 회수하고 남은 여액을 상기 제1 단계의 금속염 용액으로 사용하고, 상기 제1 내지 제3 단계를 포함하는 일련의 과정을 1회 이상 반복 수행하여 금속염 결정을 반복적으로 회수하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 금속염 용액은 포화 상태인, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법.
- [청구항 10] 제7항에 있어서, 상기 금속염의 농도가 증가된 탈거액을 냉각에 의해 결정화시켜 금속염 결정을 회수하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 냉각은 냉각 전후 탈거액의 온도차가 0.5~95가 되도록 이루어지는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 방법.
- [청구항 12] 금속 이온이 추출된 유기상 및 탈거제 함유 용액이 공급되며, 상기 금속 이온이 추출된 유기상으로부터 상기 탈거제 함유 용액으로 금속 이온이 탈거되어 탈거액이 제조되는 탈거부; 상기 탈거액이 공급되며, 상기 탈거액에 포함된 금속염이 결정화되어 금속염 결정이 제조되는 결정화부; 상기 탈거부에서 배출된 물질을 상기 결정화부로 공급하는 제1 통로; 상기 결정화부에서 배출된 물질을 상기 탈거부로 공급하는 제2 통로; 및 상기 결정화부 또는 제2 통로에 구비되어 상기 결정화부 또는 제2 통로에 탈거제를 공급하는 탈거제 공급부를 포함하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 장치.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 탈거부 또는 제2 통로에 구비되어 상기 탈거부 또는 제2 통로의 내부 온도를 상승시키는 승온부; 및 상기 결정화부에 구비되어 상기 결정화부의 내부 온도를 낮추는 냉각부를 더 포함하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 장치.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 금속염 용액으로부터 용매추출에 의하여 금속 이온을 유기상으로 선택적으로 추출시켜 상기 금속 이온이 추출된 유기상을 제조하고, 상기 유기상을 상기 탈거부에 공급하는 용매 추출부를 더 포함하는, 금속염 용액으로부터 금속염 결정을 회수하는 장치.

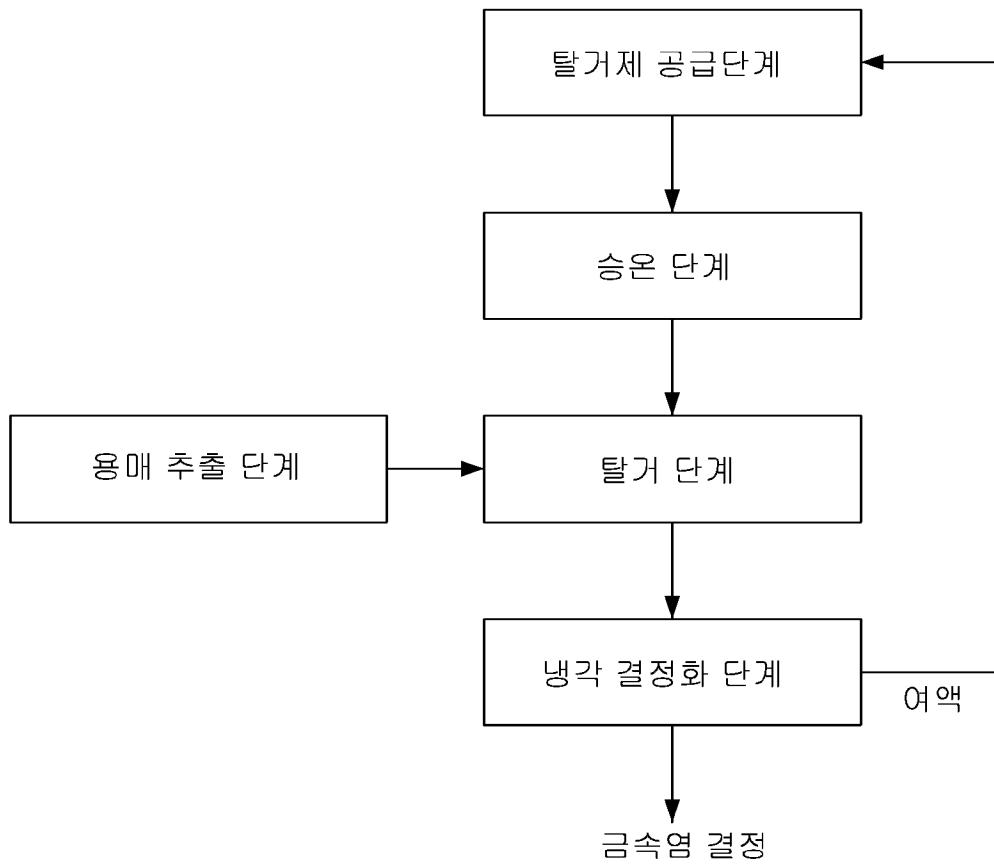
[도1]



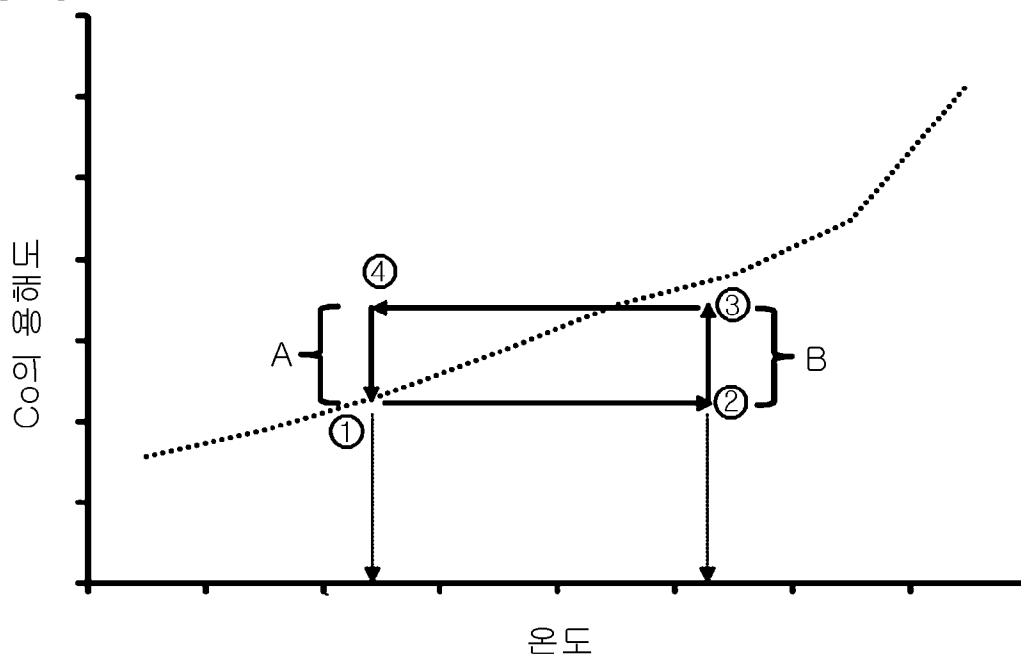
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/010481**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****B01D 3/40(2006.01)i, B01D 3/00(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)

B01D 3/40; C22B 7/00; C22B 3/04; H01M 10/056; C01G 53/00; C01G 53/10; H01M 10/54; C22B 58/00; B01D 3/00

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: metal salt, stripping agent, concentration, extract, organic phase, crystallization, temperature, solvent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2013-100204 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 23 May 2013 See paragraph [0034]; claims 1-2; and figure 1.	1,4-6,12
Y		2-3,7-11,13-14
Y	KR 10-1012109 B1 (TORECOM CORPORATION) 07 February 2011 See paragraphs [0050], [0052]; and claims 1, 8, 18.	2-3,7-11,13-14
Y	KR 10-1584120 B1 (SUNGEEEL HITECH CO., LTD.) 13 January 2016 See paragraph [0037]; and claim 1.	10-11
Y	KR 10-1412462 B1 (ENERTEC CO., LTD. et al.) 30 June 2014 See claim 1.	10-11
A	KR 10-1528598 B1 (ENCO) 12 June 2015 See the entire document.	1-14



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

“T” 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

12 JANUARY 2018 (12.01.2018)

Date of mailing of the international search report

12 JANUARY 2018 (12.01.2018)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/010481

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-100204 A	23/05/2013	JP 5686258 B2	18/03/2015
KR 10-1012109 B1	07/02/2011	KR 10-2009-0119574 A	19/11/2009
KR 10-1584120 B1	13/01/2016	NONE	
KR 10-1412462 B1	30/06/2014	NONE	
KR 10-1528598 B1	12/06/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

B01D 3/40(2006.01)i, B01D 3/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

B01D 3/40; C22B 7/00; C22B 3/04; H01M 10/056; C01G 53/00; C01G 53/10; H01M 10/54; C22B 58/00; B01D 3/00

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: 금속염, 탈거제, 농도, 추출, 유기상, 결정화, 온도, 용매

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2013-100204 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 2013.05.23 단락 [0034]; 청구항 1-2; 및 도면 1 참조.	1,4-6,12
Y		2-3,7-11,13-14
Y	KR 10-1012109 B1 (주식회사 토리컴) 2011.02.07 단락 [0050], [0052]; 및 청구항 1, 8, 18 참조.	2-3,7-11,13-14
Y	KR 10-1584120 B1 (성일하이텍(주)) 2016.01.13 단락 [0037]; 및 청구항 1 참조.	10-11
Y	KR 10-1412462 B1 (주식회사 에너텍 등) 2014.06.30 청구항 1 참조.	10-11
A	KR 10-1528598 B1 (주식회사 엔코) 2015.06.12 전체 문헌 참조.	1-14

☐ 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

2018년 01월 12일 (12.01.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 01월 12일 (12.01.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장기정

전화번호 +82-42-481-8364



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-100204 A	2013/05/23	JP 5686258 B2	2015/03/18
KR 10-1012109 B1	2011/02/07	KR 10-2009-0119574 A	2009/11/19
KR 10-1584120 B1	2016/01/13	없음	
KR 10-1412462 B1	2014/06/30	없음	
KR 10-1528598 B1	2015/06/12	없음	