

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 2월 20일 (20.02.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/027862 A1

- (51) 국제특허분류:
C02F 1/58 (2006.01) B01F 3/04 (2006.01)
C02F 7/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/007399
- (22) 국제출원일: 2013년 8월 16일 (16.08.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0090329 2012년 8월 17일 (17.08.2012) KR
- (71) 출원인: 한국생산기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 331-822 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 이주동 (LEE, Ju Dong); 611-751 부산시 연제구 연산 9동 망미주공아파트 120동 404호, Busan (KR). 김형재 (KIM, Hyoung Jae); 616-789 부산시 북구 화명 3동 롯데낙천대아파트 105동 1403호, Busan (KR). 김종하 (KIM, Jong Ha); 331-737 충청남도 천안시 서북구 불당동 대원칸타빌아파트 602동 604호, Chungcheongnam-do (KR). 임재일 (JIM, Jae Il); 701-760 대구시 동구 신암 2동 강남아파트 104동 202호, Daegu (KR).

(74) 대리인: 손민 (SON, Min); 135-855 서울특별시 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, 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.

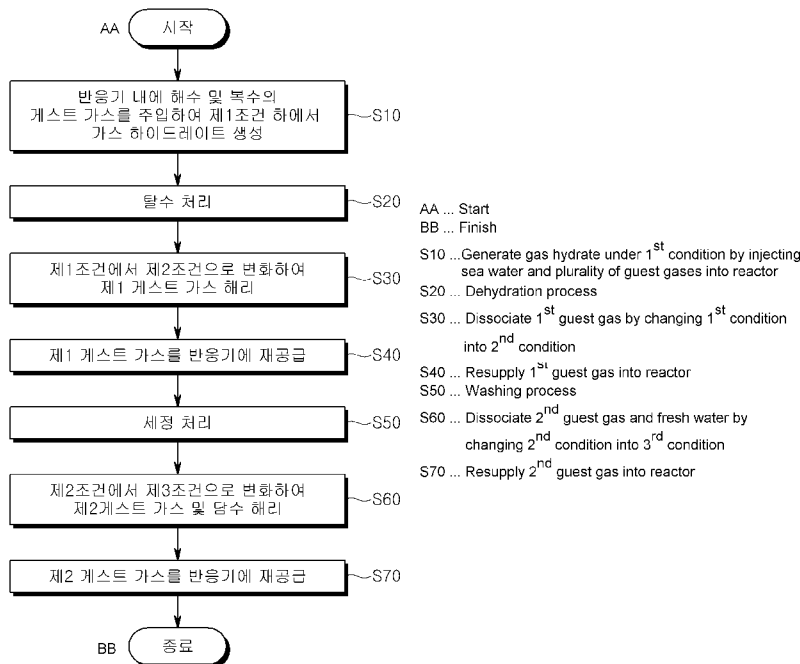
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, 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: METHOD FOR TREATING WATER BY USING SALT DESORPTION PROCESS OF GAS HYDRATE

(54) 발명의 명칭 : 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법



(57) Abstract: A method for treating water by using a salt desorption process of gas hydrates, according to the present invention, comprises the steps of: (a) introducing water including impurities and a plurality of guest gases into a reactor; (b) generating the gas hydrates by causing the water and the plurality of guest gases to react under a first condition; and (c) dissociating the gas hydrates of one guest gas from among the plurality of guest gases by changing the first condition into a second condition, wherein the first condition refers to temperature and pressure conditions under which all of the plurality of guest gases produce gas hydrates, wherein the second condition refers to temperature and pressure conditions under which one guest gas dissociates from a gas hydrate that is mixed. The present invention can remove impurities such as salt that is mixed into the gas hydrates by sequentially dissociating the plurality of guest gases through a process of causing a reaction between the water and the plurality of guest gases that are injected into the reactor to prepare the gas hydrates, and lowering the pressure of a phase difference.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2014/027862 A1



본 발명인 가스하이드레이트의 염탈작 공정을 이용한 수처리 방법은 (a) 불순물을 포함한 물과 복수의 게스트 가스가 반응기에 유입되는 단계; (b) 물과 상기 복수의 게스트 가스가 제 1 조건에서 반응하여 가스하이드레이트가 생성되는 단계; 및 (c) 상기 제 1 조건이 제 2 조건으로 변화하여 상기 복수의 게스트 가스 중 어느 하나의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 해리되기 시작하는 단계;를 포함하며, 상기 제 1 조건은 상기 복수의 게스트 가스가 모두 가스하이드레이트를 형성하는 온도 및 압력 조건이며, 상기 제 2 조건은 혼합된 가스하이드레이트로부터 상기 어느 하나의 게스트 가스가 해리되는 온도 및 압력 조건인 것을 특징으로 한다. 본 발명은 반응기에 주입된 물 및 복수의 게스트 가스를 반응하게 하여 가스하이드레이트를 제조한 후 상변화 압력을 저하시키는 과정을 통해 복수의 게스트 가스를 단계적으로 해리시켜 가스하이드레이트에 혼입된 염분과 같은 불순물을 제거할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 가스하이드레이트 제조 방식을 이용하여 물을 정화하거나 또는 수용액 속의 염을 분리하는 과정에서 가스하이드레이트 상평형 압력이 다른 가스의 해리 압력의 상이함을 이용하여 가스하이드레이트 결정에 부착되어 있는 불순물 또는 염 성분 등을 효율적으로 제거하거나 분리하는 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 클러스레이트 하이드레이트(clathrate hydrate) 또는 가스하이드레이트(gas Hydrate)는 수소결합으로 고체상 격자(hydrogen-bonded solid lattice)를 이루는 주체(host) 분자와 이 안에 포집되어 들어가는 객체(guest) 분자 (이후 게스트 가스로 명명) 두 성분으로 구성되며, 물 분자들이 수소 결합을 통해 형성하는 3차원 격자 구조에 메탄, 에탄, 이산화탄소 등의 저분자들이 화학적인 결합을 하지 않고 물리적으로 포획하여 형성된 결정성 화합물을 말한다.
- [4] 가스하이드레이트는 1810년 영국의 Humphry Davy경에 의해 처음 발견되었다. 그는 영국의 왕립협회를 대상으로 하는 Bakerian Lecture에서 chlorine과 물을 반응시킬 때 얼음과 유사한 형태의 화합물이 생기지만 그 온도가 0°C보다 높다는 것을 발표하였다. 1823년 Michael Faraday가 10개의 물 분자에 대하여 1개의 chlorine 분자가 반응하여 가스하이드레이트가 생성되는 것을 최초로 밝혀냈다. 이후 현재에 이르기까지 가스하이드레이트는 상변화 물질(phase change material, PCM) 중의 하나로 학문적인 연구가 계속되고 있으며 주요 연구내용으로 상평형과 생성/해리 조건, 결정 구조, 다결정의 공존현상, 동공 내의 경쟁적 조성 변화 등을 들 수 있으며, 이외에도 다양한 미시 또는 거시적 측면에서의 세밀한 연구가 진행되고 있다.
- [5] 가스하이드레이트에 포획될 수 있는 게스트 가스는 현재까지 약 130여 종이 알려지고 있으며, 그 예시로서 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , H_2 , SF_6 등이 있다. 또한 가스하이드레이트 결정구조(crystal structure)들은 수소결합으로 이루어진 물분자에 의해 형성된 다면체의 공동(cavity)으로 구성되어 있으며 가스분자의 종류와 생성조건에 따라 체심 입방 구조 I(body-centered cubic structure I, sI), 다이아몬드형 입방 구조 II(diamond cubic structure II, sII)와 육방 구조 H(hexagonal structure H, sH) 의 결정구조로 이루어져 있다. sI과 sII는 객체분자의 크기에 의해

결정되며, sH에서는 객체분자의 크기와 형태가 중요한 요소가 된다.

- [6] 심해와 영구동토지역에 자연적으로 부존하는 가스하이드레이트의 게스트 분자는 대부분 메탄이며 이러한 메탄은 연소시 이산화탄소(CO_2) 발생이 적어 친환경적 청정 에너지원으로 각광받고 있다. 구체적으로 가스하이드레이트는 기존 화석 연료를 대체할 수 있는 에너지원으로 사용될 수 있으며, 하이드레이트 구조를 이용한 천연 가스 고체화 저장 및 수송에 사용될 수 있으며, 온난화 방지를 위한 CO_2 의 격리/저장에 사용될 수 있으며, 가스 또는 수용액의 해리기술로서 특히 해수 담수화 장치로도 사용될 수 있어서 그 활용도는 매우 높다.
- [7] 호스트 분자로 제공되는 해수는 염분을 비롯하여 각종 미네랄 성분을 함유하고 있기 때문에 이들 성분을 이용하고자 하는 경우에 또는 음용수로서의 담수를 얻고자 하는 경우에 염분 등을 분리하는 담수화 과정을 거쳐야 한다. 해수를 담수화시키는 방법들은 이제까지 여러 가지가 제시되어 왔고 실제로 담수화 설비가 설치되어 운전되고 있는 실정이다.
- [8] 해수담수화의 가장 대표적인 기술은 증발법(Thermal Method)과 막을 사용하는 역삼투법(RO, Reverse Osmosis)이다. 증발법은 해수를 증발 및 응축시켜 담수를 생산하는 공정이므로 에너지 소비량이 많아 경제성이 떨어지며, 역삼투법은 증발법에 비해 에너지 소모가 비교적 적고 최근에는 기술의 완성도가 높아짐에 따라 적용성이 높아지고 있는 추세이다. 하지만 역삼투법의 가장 큰 단점은 막오염에 의한 주기적인 역삼투막 교체 및 이에 따른 유지비용의 상승이다. 이를 해소하기 위해서 충분한 전처리 공정이 요구되어지며, 염의 농도가 높거나 오염이 많이 된 해수에 대해서는 공정 유지비용이 지수적으로 상승하게 된다.
- [9] 상기의 두 방법 외에 최근에 개발되고 있는 방법으로 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 수처리 방법이 있으며, 수중자원농축공정, 제약분리공정, 비타민 정제 공정, 폐수처리공정, 수질 정화공정, 기수담수화 공정 및 해수담수화 공정 등이 이에 해당된다. 이중에 해수담수화 공정을 예로 들어 설명하면, 가스하이드레이트 형성 시 순수한 물만 반응에 참여하기 때문에 해수중의 오염물이나 염은 자연스럽게 배제되는 특징을 가진다. 즉 해수중의 염(NaCl 등)은 가스하이드레이트 형성 시 외부로 배제되고 고체상태의 하이드레이트와 염이 농축된 여액은 쉽게 탈수 분리가 가능하며, 탈수 분리된 가스하이드레이트를 해리시켜 염과 오염물질이 배제된 순수한 물을 생산해낼 수 있다.
- [10] 가스하이드레이트 형성원리를 이용한 해수담수화 방법은 근본적으로 쉬운 조건과 간단한 공정에서 담수생산이 가능하다. 예를 들면 프로판 또는 불화가스를 하이드레이트 매체로 사용할 경우 5°C , 5~10기압 정도에서 순수한 물을 분리할 수 있으며 이는 50~80기압이 요구되는 역삼투법에 비교하여 시스템 압력이 낮으며, 또한 막교체 등의 추가비용이 없기 때문에 저비용 담수생산이 가능하다. 가스하이드레이트 방법을 적용한 해수담수화나 이와 유사한 수처리

공정에서 염이 배제된 가스하이드레이트와 불순물이 농축된 여액을 분리하기 위해서 탈수공정이 필수적이며 이러한 탈수공정 후에는 하이드레이트 결정들이 압축 패킹 되어지게 된다. 가스하이드레이트 방법에서 가장 중요한 요소기술은 탈수되고 압축된 고체상태의 하이드레이트 결정에 부착되어 있는 오염물 또는 결정과 결정 사이의 불순물들을 효율적으로 분리/세척하여 하이드레이트 해리시보다 순수한 물을 얻는 것이 무엇보다 중요한 기술적 관심사항이다.

- [11] 보다 구체적으로, 문헌으로 공개된 기존의 해수 담수화 공정을 참조하면 다음과 같다.
- [12] 한국등록특허 10-0737183호 및 한국공개특허 10-2009-0122811호는 모두 가스하이드레이트를 이용한 해수의 담수화 방법 또는 장치를 제공한다. 상기 공개문헌들은 반응기 내에 유입된 해수에 단일의 게스트 가스를 주입하여 가스하이드레이트 형성하여 주고 이를 탈수 및 압착 처리하여 상기 가스하이드레이트 외면의 불순물을 제거한 후에 최종적으로 해리과정을 통하여 담수와 가스로 분리함으로써 담수를 획득하게 된다. 위의 방법들은 반응 챔버 내에서 해수와 게스트 가스의 혼합 과정에서 분무방식 또는 반응 촉진제 등을 이용하여 하이드레이트 생성을 가속화하는 동시에 탈수 처리 과정에서 불순물을 분리함으로써 해수로부터 염분을 해리한다는 특성을 가지고 있다. 하지만 탈수 처리 과정에서 일부 불순물은 제거 가능하지만 가스하이드레이트 결정표면과 결정 사이에 부착되어 있는 염 또는 오염물을 효율적으로 제거하여 보다 순수한 물을 획득하는 것에 관한 기술적인 내용이 없다.
- [13] 한편, 미국등록특허 WO99/000330(1998.06.17) [MARINE DESALINATION SYSTEMS L.L.C(US)]는 수직으로 길이(수백미터)가 긴 컬럼을 해상에 직접 설치하여 단일 게스트 가스(메탄)를 하부에 주입하여 가스하이드레이트를 형성시킨 후 컬럼 상부에서 담수를 얻는 방법을 채택하고 있으며, 미국등록특허 WO07/145740(2007.05.08) [MARINE DESALINATION SYSTEMS L.L.C.(US)]는 HART 모듈을 이용하여 하이드레이트 생성 및 해리를 연속적으로 수행시켜 생산성을 높이는데 주안점을 두고 있다.
- [14] 상기 특허들은 모두 가스하이드레이트를 제조하는 단계에서 가스하이드레이트 형성의 효율성에 중점을 두고 있지만, 실제적으로 염분 제거 효율이 그다지 높지 않다는 문제점이 있게 된다. 이는 상기한 바와 같이 하이드레이트 형성과정 중 일부 불순물은 가스하이드레이트 결정표면과 결정 사이에 부착되어 있어 이를 효율적으로 제거하는 것이 필요하며 이에 대한 기술적인 내용과 특허는 공개되지 아니하였다. 또한 가스하이드레이트를 이용한 해수담수화 또는 수처리 특허에서는 게스트 가스를 특정화하지 않고 단일 가스를 언급하여 출원한 경우가 대부분이다. 단일 게스트 가스 만을 사용하게 되면 가스하이드레이트를 해리시켜 순수물을 얻는 과정에서 해리가 짧은기간 동안 동시에 이루어지기 때문에 하이드레이트 결정표면이나 결정사이에 존재하는 불순물 등을 효율적으로 제거할 수 없으며 순수한 물을

얻는데에는 제약적인 상황이 발생하게 된다.

- [15] 상술한 바와 같이, 종래에 가스하이드레이트 원리를 이용하여 수처리를 가능하게 하는 기술들이 개발되고 있으나, 이는 별도의 초음파 장치 또는 반응 촉진제 등을 사용하여 가스하이드레이트 생성을 촉진한다는데 특징이 있을지언정, 염분 등의 불순물을 효과적으로 제거하는 데에는 한계가 있게 된다.

[16]

- [17] (특허문헌 1) 한국등록특허 10-0737183호(두월테크놀로지 주식회사)
2007.07.10

- [18] (특허문헌 2) 한국공개특허 10-2009-0122811(한국생산기술연구원) 2009.12.01

- [19] (특허문헌 3) 미국등록특허 WO99/000330(1998.06.17) [MARINE
DESALINATION SYSTEMS L.L.C(US)]

- [20] (특허문헌 4) 미국등록특허 WO07/145740(2007.05.08) [MARINE
DESALINATION SYSTEMS L.L.C.(US)]

[21]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [22] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서, 반응기에 호스트 분자 및 가스하이드레이트 상평형 압력이 다른 복수의 게스트 가스를 주입한 후 교반, 탈수 및 압축 과정을 통하여 가스하이드레이트를 분리한 후, 압력을 낮추어 상평형 압력이 높은 게스트 가스를 먼저 해리시키는 과정을 통해 하이드레이트 결정 표면과 결정 사이의 불순물을 효율적으로 세척 제거하고 단계적으로 압력을 낮추어 상평형 압력이 상대적으로 낮은 게스트 가스의 해리를 유도하여 급격한 해리로 인한 정수능력 저하를 막고 가스하이드레이트에 혼입된 불순물을 효율적으로 제거 또는 분리하기 위한 수처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[23]

과제 해결 수단

- [24] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 제공되는 본 발명에 따른 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법은 (a) 불순물을 포함한 물과 복수의 게스트 가스가 반응기에 유입되는 단계; (b) 물과 상기 복수의 게스트 가스가 제 1 조건에서 반응하여 가스하이드레이트가 생성되는 단계; 및 (c) 상기 제 1 조건이 제 2 조건으로 변화하여 상기 복수의 게스트 가스 중 어느 하나의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 해리되기 시작하는 단계;를 포함하며, 상기 제 1 조건은 상기 복수의 게스트 가스가 모두 가스하이드레이트를 형성하는 온도 및 압력 조건이며, 상기 제 2 조건은 혼합된 가스하이드레이트로부터 상기 어느 하나의 게스트 가스가 해리되는 온도 및 압력 조건인 것을 특징으로 한다.

- [25] 상기 수처리 방법은, (d) 상기 해리된 어느 하나의 게스트 가스, 물 및 상기 불순물을 세정하는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [26] 상기 수처리 방법은, (e) 상기 제 2 조건이 제 3 조건으로 변화하여 상기 복수의 게스트 가스 중 다른 하나의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 해리되는 단계;를 더 포함하고, 상기 제 3 조건은 상기 복수의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 모두 해리되는 온도 및 압력 조건인 것이 바람직할 수 있다.
- [27] 상기 복수의 게스트 가스는 제 1 게스트 가스 및 제 2 게스트 가스로 이루어지며, 상기 제 1 게스트 가스가 해리되는 상기 제 2 조건의 압력은 0 °C 내지 20°C의 범위에서 5 기압 초과 50 기압 이하이고, 상기 제 2 게스트 가스가 해리되는 상기 제 3 조건의 압력은 0 °C 내지 20°C의 범위에서 상압 초과 20 기압 이하인 것이 바람직할 수 있다.
- [28] 상기 수처리 방법은, (f) 생성된 상기 가스하이드레이트에 대해 탈수 처리를 진행하는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [29] 상기 수처리 방법은, (g) 해리된 상기 복수의 게스트 가스 중 하나 이상의 게스트 가스가 상기 반응기에 재차 투입되는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [30] 상기 수처리 방법은, (h) 상기 세정된 불순물이 저류조에 모이는 단계;를 더 포함하는 것이 바람직할 수 있다.
- [31] 상기 수처리 방법은 해수 담수화 공정, 폐수 처리 공정, 기수 담수화 공정, 수질 정화 공정, 수중자원농축 공정 및 분리 공정으로 이루어진 그룹 중 어느 하나에 적용되는 것이 바람직할 수 있다.
- [32] 상기 복수의 게스트 가스는 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , H_2 , HFCs, PFCs, Cl_2 , SF_6 를 포함하는 그룹 중 어느 둘 이상인 것이 바람직할 수 있다.

[33]

발명의 효과

- [34] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법은 반응기에 주입된 호스트 분자 및 복수의 게스트 가스를 반응하게 하여 가스하이드레이트를 제조한 후 상변화 압력을 저하시키는 과정을 통해 복수의 게스트 가스를 단계적으로 해리시켜 가스하이드레이트에 혼입된 염분과 같은 불순물을 제거할 수 있다.
- [35] 나아가, 종래의 담수 생산 방식에서는 생산된 담수 혹은 기수를 가스하이드레이트 세척에 투입함으로써 담수의 수율 감소를 야기함으로써 발생하는 경제성 및 생산성 측면에서의 저하를 가져왔으나, 본 발명은 이런 문제를 극복함으로써 불순물 및 염제거 효율 향상과 동시에 순수(純水: pure water) 수량 보존 효과를 동시에 가져오게 된다.

[36]

도면의 간단한 설명

- [37] 도 1은 본 발명에 따라 복수의 게스트 가스를 이용한 수처리 공정이 진행되는 가스하이드레이트 제조 장치의 전체 구성도,
 [38] 도 2는 반응기에서 형성된 가스하이드레이트의 일 형상을 나타내는 도면,
 [39] 도 3은 본 발명에서의 복수의 게스트 가스에 대한 상변화 압력의 특징을 보이는 그래프, 및
 [40] 도 4는 본 발명에 따른 복수의 게스트 가스를 이용한 수처리 방법에 대한 시계열적인 순서도이다.

[41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 본 발명의 상기와 같은 목적, 특징 및 다른 장점들은 첨부도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명함으로써 더욱 명백해질 것이다. 기술되는 실시예는 발명의 설명을 위해 예시적으로 제공되는 것이며, 본 발명의 기술적 범위를 한정하는 것은 아니다.
- [43] 본 발명인 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법이 사용되는 수처리 장치는 필요에 따라 일체형으로 제조되거나 각각 분리되어 제조될 수 있다. 또한, 사용 형태에 따라 일부 구성요소를 생략하여 사용이 가능하다.
- [44] 본 발명에 따른 수처리 장치는 해수 담수화 공정, 폐수 처리 공정, 기수 담수화 공정, 수질 정화 공정, 수중자원농축 공정, 분리 공정 등의 수처리 공정에 널리 사용될 수 있다.
- [45] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예에 따른 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 상에서는 설명을 위해 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법을 사용한 공정 중 하나인 해수의 담수화 장치를 예시하여 설명하지만, 당연히 이에 한정되는 것은 아닐 것이다
- [46] 이하에서 '게스트 가스'는 반응기에 주입된 호스트 분자와 결합하여 가스하이드레이트를 형성하는 가스를 의미하며, '물'은 호스트 분자를 의미한다. 상기 게스트 가스의 종류로서 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , H_2 , HFCs, PFCs, Cl_2 , SF_6 등을 들 수 있다.
- [47] 또한, 수처리 방법에 의해 중간 생성된 결과물을 가스하이드레이트로 지칭하며, 가스하이드레이트를 펠릿화하는 공정을 펠릿타이징(pelletizing)이라 지칭한다. 다만, 본 발명은 가스하이드레이트 제조 및 해리 공정을 통해 수처리하는 방법을 제공하고 있으므로, 사용자의 선택에 따라 가스하이드레이트 펠릿을 선택적으로 제조하는 방법에 적용할 수 있음은 물론이다.

[48]

[49] 담수화 장치(100)의 전체적인 구성 설명

- [50] 먼저, 도 1을 참조하여 본 발명에 사용되는 담수화 장치(100)의 전체적인

구성을 살핀다.

- [51] 본 발명에 따른 담수화 장치(100)에서 각각의 반응기/공급원/탱크 상에는 온도 센서 및 압력 센서가 위치하고, 상기 센서들은 제어부와 연결되어 제어될 수 있으나, 이러한 센서 및 제어부는 설명을 위해 본 도면에서 생략한다.
- [52] 또한, 사용자가 작동 파라미터를 입력하고 담수화 장치(100)의 작동을 제어하기 위한 컨트롤 유닛이 상기 제어부에 연결될 수 있으나, 역시 설명을 위해 본 도면에서 생략한다.
- [53] 또한, 본 도면은 본 발명에 따른 담수화 장치(100)의 일 실시예를 설명하기 위한 간략한 개념도일 뿐이며, 본 발명의 범위는 도면에 도시된 각각의 구성요소의 위치, 배치, 연결 방식 등에 제한되지 않음은 물론이다.
- [54]
- [55] 담수화 장치(100)는 공급된 물 및 복수의 게스트 가스로부터 제 1 조건을 거치면서 가스하이드레이트가 생성되는 반응기(110), 반응기(110)로부터 생성되는 가스하이드레이트 슬러리를 압착 처리하여 결정화된 가스하이드레이트를 제조하는 탈수 탱크(120), 탈수 탱크(120)에서 배출되는 가스하이드레이트에 대해 제 2 조건으로 변화함으로써 상기의 결정화된 가스하이드레이트로부터 제 1 가스 및 불순물 성분을 해리하는 제 1 해리탱크(130), 제 1 해리탱크(130)로부터 전달된 가스하이드레이트에 대해 순수한 물을 이용하여 세척을 실시하는 세정탱크(140), 세정탱크(140)로부터 전달된 가스하이드레이트에 대해 제 3 조건으로 변화함으로써 가스하이드레이트로부터 제 2 가스 및 담수를 해리하는 제 2 해리탱크(150), 반응기(110)로 게스트 가스를 공급하는 가스 공급원(160), 가스 공급원(160)과 반응기(110) 사이의 관로에 배치되는 가스조절밸브(170), 및 반응기(110)로 물을 공급하는 호스트 분자 공급원(180)을 포함한다.
- [56] 본 발명에서의 호스트 분자 공급원(180)은 해수 등과 같이 순수한 물에 다양한 염성분들 및 오염물질이 함유된 혼합물이 될 수 있다.
- [57] 여기에서, 상기 탈수 탱크(120)는 반응기(110)와 개별적으로 설치될 수 있지만, 반응기(110)에 일체적으로 형성되어진 상태에서 탈수 기능을 행할 수 있다. 가스하이드레이트 형성시 대부분 순수한 물만 반응에 참여하기 때문에 해수 중의 오염물이나 염은 자연스럽게 배제되는 특징을 가진다. 즉, 해수 중의 염(NaCl 등)은 가스하이드레이트 형성시 결정 외부로 배제되고 고체 상태의 하이드레이트와 염이 농축된 여액이 반응기(110)에 남아있게 된다. 탈수 탱크(120)에서는 오염물이 많이 함유된 여액을 가스하이드레이트 결정으로부터 탈수 분리시켜 염과 오염물질이 배제된 가스하이드레이트를 생산해낼 수 있다. 탈수 탱크(120)와 반응기(110)가 개별적으로 설치될 경우에는 염 등의 오염물이 농축된 물을 탈수 탱크(120)에서 반응기(110)로 재순환시켜 담수의 공급원으로 재활용한다.
- [58] 세정탱크(140)의 경우도 제 1 해리탱크(130) 및 제 2 해리탱크(150)와

개별적으로 설치될 수 있지만, 제 1 해리탱크(130) 및 제 2 해리탱크(150)에 일체적으로 형성되어진 상태에서 세정 기능을 수행할 수 있다.

- [59] 상기 제 1 조건은 복수의 게스트 가스가 모두 가스하이드레이트를 형성하는 온도 및 압력 조건이며, 상기 제 2 조건은 상기 복수의 게스트 가스 중 어느 하나의 게스트 가스의 가스하이드레이트만 해리되는 온도 및 압력 조건이며, 상기 제 3 조건은 상기 복수의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 모두 해리되는 온도 및 압력 조건으로 정의한다.
- [60] 반응기(110)는 물 및 복수의 게스트 가스가 유입되어져 반응함으로서 소정 형태의 결정으로 가스하이드레이트가 생성된다. 한편, 도면에는 도시되지 않지만 반응기(110) 내에 투입된 물질들을 교반하기 위한 별도의 교반 장치(미도시), 센서(미도시) 및 상기의 투입 물질이 동결(freezing)된 경우 이를 녹이기 위한 히터(미도시), 오염물의 농축 정도를 파악하여 저류조로 보내는 추가 장치(미도시) 등을 더 포함할 수 있다.
- [61] 제 1 해리탱크(130)는 제 1 조건으로 진행되는 반응기(110)에서의 압력에 비해 낮은 압력 상태인 제 2 조건을 제공하는데, 상기 제 2 조건에서 가스하이드레이트로부터 염분 등의 불순물, 물, 및 제 1 게스트 가스가 해리된다. 상기 제 1 게스트 가스는 제 2 게스트 가스에 비해 상평형 압력이 높은 물리적 성질을 보유한 가스로서, 제 2 조건에서 제 1 게스트 가스가 먼저 해리되는 경우에 가스하이드레이트 결정 내부에 기공이 발생하여 점차 확대됨으로써 상기 기공을 통해 일부 물 및 염분 등의 불순물이 효과적으로 배출되는 결과로 이어진다. 상기의 해리된 제 1 게스트 가스는 제 1 가스 재공급 관로(134)를 통해 가스조절밸브(170) 전단으로 이동하고, 해리된 불순물과 물은 액체 재공급 관로(132)를 통해 반응기(110)로 이동된다.
- [62] 세정탱크(140)는 제 1 해리탱크(130)를 거치면서 가스하이드레이트 내에 발생한 기공을 통해 소량의 물을 공급함으로써 가스하이드레이트 구조체 내에 잔류할 수 있는 불순물 성분을 완벽하게 씻어내는 기능을 할 수 있다. 세정탱크(140)에서 씻겨진 불순물 성분은 드레인 관로(142)를 통해 저류조(144)로 배출된다. 여기에서, 상기 저류조(144)에 모여지는 성분은 1차적으로 가스하이드레이트 생성 및 해리 공정을 거쳐 대부분의 불순물이 제거되어진 상태이므로 담수 수량의 보존을 위해서 반응기(100)로 재공급하여 담수원으로 이용하는 것이 보다 경제적이다.
- [63] 제 2 해리탱크(150)는 제 2 조건인 제 1 해리탱크(130)의 압력에 비해 낮은 압력을 가진 제 3 조건을 제공하는데, 상기 제 3 조건에서 가스하이드레이트로부터 담수 및 제 2 게스트 가스가 해리된다. 상기의 해리된 제 2 게스트 가스는 제 2 가스 재공급 관로(152)를 통해 가스조절밸브(170) 전단으로 이동하고, 해리된 담수는 담수관로(154)를 통해 수요처로 공급된다. 한편, 다른 실시예로서 제 1 해리탱크(130)에서 상기 제 3 조건을 제공할 수 있는데, 이 경우에는 제 2 해리탱크(150)는 생략이 가능하다.

- [64] 한편, 가스하이드레이트 방법을 적용한 해수담수화나 이와 유사한 수처리 공정에서 염 등의 오염물을 효과적으로 분리하기 위해서는 불순물이 농축된 여액을 하이드레이트로부터 분리하는 탈수공정이 필수적이며 이러한 탈수공정 후에는 하이드레이트 결정들이 압축, 패킹 되게 된다. 가스하이드레이트 방법을 활용한 해수 담수화나 수처리 공정에서 가장 중요한 요소기술은 탈수되고 압축된 고체상태의 이러한 하이드레이트 펠릿 내부에 탈수되어지지 못한 결정과 결정 사이의 불순물들을 효율적으로 분리/세척하여 순수한 물을 얻는 것이 무엇보다 중요한 기술적 관심사항이다.
- [65] 도 2는 반응기(110) 또는 탈수탱크(120)에서 탈수공정이 적용된 후의 가스하이드레이트 펠릿(hydrate pellet)의 일 형상을 도시하고 있는데, 완벽한 탈수가 불가능하기 때문에 펠릿 내부에는 불순물, 염분 등이 남아있게 된다.
- [66] 해리탱크(130,150)와 세정탱크(140)를 거치면서 상기 구 형상의 가스하이드레이트 펠릿은 제 1 게스트 가스가 먼저 해리되면서 펠릿 내부에 기공이 발생하여 점차 확대됨으로써 상기 기공을 통해 일부 물 및 염분 등의 불순물이 효과적으로 배출되는 결과로 이어진다. 도 2에서 불순물 및 염분에 해당하는 영역(C)이 제거되어지며 순수한 물 입자에 해당하는 하이드레이트 영역(H)이 잔존함으로써 담수화 과정이 매우 효율적으로 진행된다.
- [67]
- [68] 다음으로는, 도 1, 도 3 및 도 4를 참조하여 본 발명에 사용되는 복수의 게스트 가스의 종류 및 물리적 성질에 대해 설명한다. 도 3은 가로축을 온도로, 세로축을 압력으로 한 그래프 선도로서 복수의 가스하이드레이트의 상태를 나타내고 있고, 절대온도에 따라 복수의 게스트 가스들의 상평형 압력이 변화하는 정도를 보인다. 본 발명에서 적용되는 온도 범위는 273 내지 293K(0 내지 20 °C) 사이를 나타내지만, 그래프 상에서는 273 내지 280K 사이 구간만을 도시하고, 압력 범위는 0 내지 50 기압 사이를 나타낸다.
- [69] 전술한 바와 같이, 가스하이드레이트 생성에 있어서 게스트 가스가 될 수 있는 분자는 다수 존재할 수 있지만, 본원발명에서는 게스트 가스로서 CH_4 , CO_2 , SF_6 등 세 종류의 가스를 선정할 수 있다.
- [70] 도 3의 그래프 상에서 제 1 선도(191)는 CH_4 로 이루어진 가스하이드레이트를, 제 2 선도(192)는 CO_2 로 이루어진 가스하이드레이트를, 제 3 선도(193)는 SF_6 로 이루어진 가스하이드레이트를 각각 나타낸다. 점선으로 이루어진 가상의 가로선(196)은 5 Mpa의 압력선을 나타내는 것으로서, 이는 일반적인 역삼투 압력이 이루어지는 하한 압력인 역삼투 기준 압력을 나타내는 것이다. 도 3 상에서 제 1 선도(191) 상부의 제 1 영역(I)은 제 1 조건으로서 CH_4 , CO_2 , SF_6 모두가 고체 상태로 결정화된 상태이고, 제 1 선도(191)와 제 2 선도(192) 사이의 제 2 영역(II)은 제 2 조건으로서 CH_4 가 해리되는 영역이며, 제 2 선도(192)와 제 3 선도(193) 사이의 제 3 영역(III)은 제 3 조건으로서 CO_2 및 SF_6 가 해리되는 영역이다.

- [71] 한편, 절대 온도 273K 근처에서의 각 가스들의 상평형 압력은 CH_4 , CO_2 , SF_6 순서대로 대략 2.5Mpa, 1.5Mpa, 0.3Mpa 정도의 압력을 나타내고 있는데, 이는 역삼투 기준 압력인 5 Mpa에 비해 현저히 낮은 압력 상태를 나타내는 것으로서 가스하이드레이트 원리를 이용한 해수담수 공정이 저압 조건에서 보다 경제적으로 이루어 질 수 있음을 설명한다. 특히, CO_2 및 SF_6 가스를 이용한 해수담수 공정이 역삼투에 필요한 압력보다 약 3.5Mpa 및 4.7Mpa 정도의 압력만큼 적게 소요되는 것을 알 수 있다.
- [72] 복수의 가스를 이용한 수처리 방법에 대한 설명
- [73] 이하, 도 1 내지 도 4를 참조하여, CH_4 와 CO_2 두 종류의 게스트 가스를 대상으로 하여 가스하이드레이트 제조 및 해리 과정을 통하여 해수 중의 불순물을 제거한 담수를 획득하는 과정을 살펴보면 다음과 같다. 본 실시예에서는 게스트 가스로 작용하는 다수의 게스트 가스들 중 일 예로서 CH_4 와 CO_2 를 채택하여 설명하는 것이지만 이에 한정되는 것을 물론 아닐 것이다. 즉, CO_2 및 SF_6 를 2종류의 다른 게스트 가스로 채택하는 것도 가능할 수 있다.
- [74] 먼저, 반응기(110)에서는 제 3 영역(III)에 해당하는 제 3 조건에서 제 1 영역(I)에 해당하는 제 1 조건으로 변화함으로써 공급되는 물과 게스트 가스 간의 결합을 가능하게 한다(도면부호 a 참조). 즉, 반응기(110) 내로 공급된 CH_4 와 CO_2 의 두 종류의 게스트 가스와 물이 반응함으로써 가스하이드레이트를 생성하게 한다(S10).
- [75] 상기 S10 단계에서 토출되는 가스하이드레이트 슬러리에 대해서 압착 탈수 처리 공정을 통해 염분 및 수분을 제거하여 가스하이드레이트의 부피를 줄이게 된다(S20).
- [76] 이후, 제 1 해리탱크(130)는 제 2 조건인 제 2 영역(II)으로 온도 및 압력을 변화시키는 과정을 통하여(도면부호 b 참조), 가스하이드레이트에 결합된 제 1 게스트 가스인 CH_4 의 해리를 가능하게 한다(S30). 즉, 제 1 조건의 압력보다 저압인 압력 상태로 변화되는 제 2 영역(II)에서는 CH_4 가스하이드레이트가 해리되는 과정을 통해 S10 단계에서 형성되었던 가스하이드레이트 구조체 중에서 CH_4 가스하이드레이트에 해당하는 영역에 공극이 생기며 이 빈 공간으로 가스하이드레이트 펠릿 내부에 존재할 수 있는 불순물 성분이 효율적으로 제거될 수 있다.
- [77] 상기 S30 단계가 이루어진 후에 해리된 제 1 게스트 가스인 CH_4 는 제 1 가스 재공급 관로(134)를 통해 반응기(110)로 재공급될 수 있다(S40).
- [78] CH_4 가스하이드레이트가 일부 제거된 가스하이드레이트는 세정 탱크(140)에 공급되어지고 가스하이드레이트 내에 발생한 기공을 통해 물을 공급함으로써 가스하이드레이트 구조체 내에 잔류할 수 있는 불순물을 씻어낼 수 있다(S50).
- [79] 이후, 제 2 해리탱크(150)는 제 3 조건인 제 3 영역(III)으로 온도 및 압력을 변화하여(도면부호 c 참조), 가스하이드레이트를 이루는 제 2 게스트 가스인 CO_2 의 해리를 가능하게 한다(S60). 즉, 제 2 조건의 압력보다 저압인 압력 상태로

변화되는 제 3 영역(III)에서는 CO₂ 가스하이드레이트가 해리되는 과정을 통해 제 2 게스트 가스인 CO₂와 물이 해리됨으로써 순수한 물에 가까운 담수가 제조된다.

[80] 상기 S60 단계가 이루어진 후에 해리된 제 2 게스트 가스인 CO₂는 제 2 가스 재공급 관로(152)를 통해 반응기(110)로 재공급될 수 있다(S70).

[81] 이상에서 설명한 바와 같이 본 발명에 따른 복수의 게스트 가스를 이용한 수처리 방법은 반응기에 공급되는 복수의 게스트 가스의 상변화 압력의 상이함을 토대로 하여 결정화된 가스하이드레이트에 혼입된 염과 같은 불순물 성분을 효과적으로 분리할 수 있다. 즉, 반응기에 주입된 물 및 복수의 게스트 가스를 반응하게 하여 가스하이드레이트를 제조한 후 상변화 압력을 저하시키는 과정을 통해 복수의 게스트 가스를 단계적으로 해리시켜 가스하이드레이트에 혼입된 불순물을 분리할 수 있다.

[82] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특징의 실시 예에 한정되지 아니한다. 즉, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 첨부된 특허청구범위의 사상 및 범주를 일탈함이 없이 본 발명에 대한 다수의 변경 및 수정이 가능하며, 그러한 모든 적절한 변경 및 수정의 균등물들도 본 발명의 범위에 속하는 것으로 간주되어야 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] (a) 불순물을 포함한 물과 복수의 게스트 가스가 반응기에 유입되는 단계;
 (b) 상기 물과 상기 복수의 게스트 가스가 제 1 조건에서 반응하여 가스하이드레이트가 생성되는 단계; 및
 (c) 상기 제 1 조건이 제 2 조건으로 변화하여 상기 복수의 게스트 가스 중 어느 하나의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 해리되기 시작하는 단계;
 를 포함하며,
 상기 제 1 조건은 상기 복수의 게스트 가스가 모두 가스하이드레이트를 형성하는 온도 및 압력 조건이며, 상기 제 2 조건은 혼합된 가스하이드레이트로부터 상기 어느 하나의 게스트 가스가 해리되는 온도 및 압력 조건인 것을 특징으로 하는, 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
 상기 수처리 방법은,
 (d) 상기 해리된 어느 하나의 게스트 가스, 물 및 상기 불순물을 세정하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.
- [청구항 3] 제 2 항에 있어서,
 상기 수처리 방법은,
 (e) 상기 제 2 조건이 제 3 조건으로 변화하여 상기 복수의 게스트 가스 중 다른 하나의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 해리되는 단계;를 더 포함하고, 상기 제 3 조건은 상기 복수의 게스트 가스의 가스하이드레이트가 모두 해리되는 온도 및 압력 조건인 것을 특징으로 하는, 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.
- [청구항 4] 제 3 항에 있어서,
 상기 복수의 게스트 가스는 제 1 게스트 가스 및 제 2 게스트 가스로 이루어지며,
 상기 제 1 게스트 가스가 해리되는 상기 제 2 조건의 압력은 0 °C 내지 20°C의 범위에서 5 기압 초과 50 기압 이하이고, 상기 제 2 게스트 가스가 해리되는 상기 제 3 조건의 압력은 0 °C 내지 20°C의 범위에서 상압 초과 20 기압 이하인 것을 특징으로 하는, 가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.
- [청구항 5] 제 3 항에 있어서,
 상기 수처리 방법은,

[청구항 6]

(f) 생성된 상기 가스하이드레이트에 대해 탈수 처리를 진행하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.

제 5 항에 있어서,

상기 수처리 방법은,

(g) 해리된 상기 복수의 게스트 가스 중 하나 이상의 게스트 가스가
상기 반응기에 재차 투입되는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로
하는,

가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.

[청구항 7]

제 2 항에 있어서,

상기 수처리 방법은,

(h) 상기 세정된 불순물을 저류조에 모아 상기 반응기로
재공급하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는,
가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.

[청구항 8]

제 1 항에 있어서,

상기 수처리 방법은 해수 담수화 공정, 폐수 처리 공정, 기수
담수화 공정, 수질 정화 공정, 수중자원농축 공정 및 분리 공정으로
이루어진 그룹 중 어느 하나에 적용되는 것을 특징으로 하는,
가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.

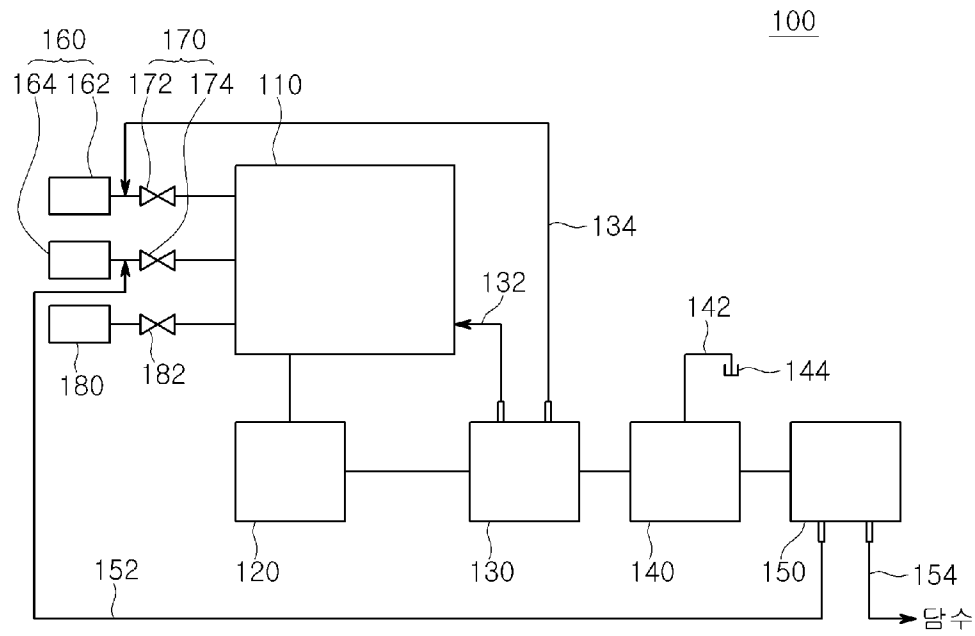
[청구항 9]

제 1 항에 있어서,

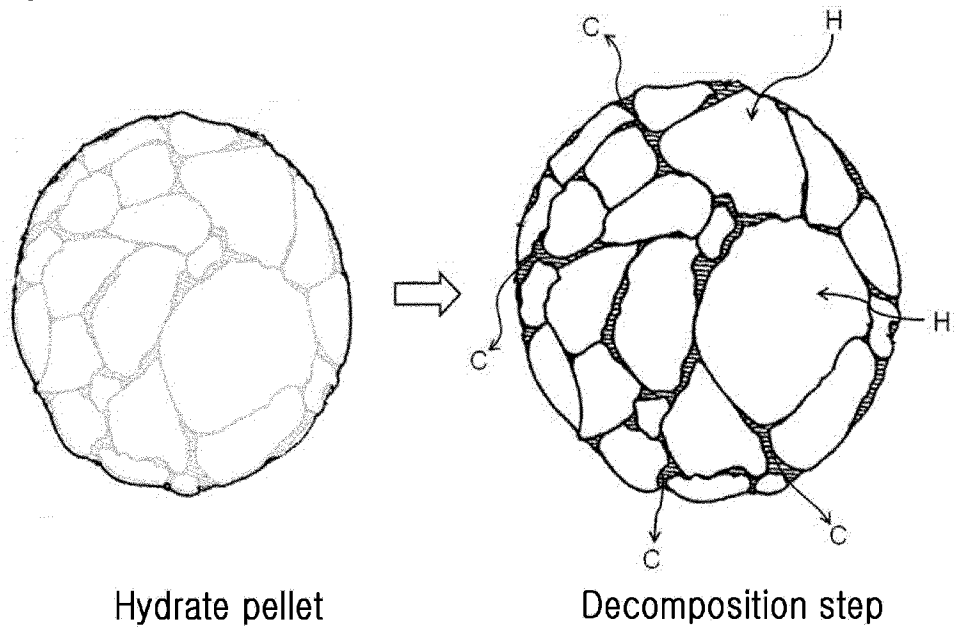
상기 복수의 게스트 가스는 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , CO_2 , H_2 , HFCs, PFCs,
 Cl_2 , 및 SF_6 를 포함하는 그룹 중 어느 둘 이상인 것을 특징으로
하는,

가스하이드레이트의 염탈착 공정을 이용한 수처리 방법.

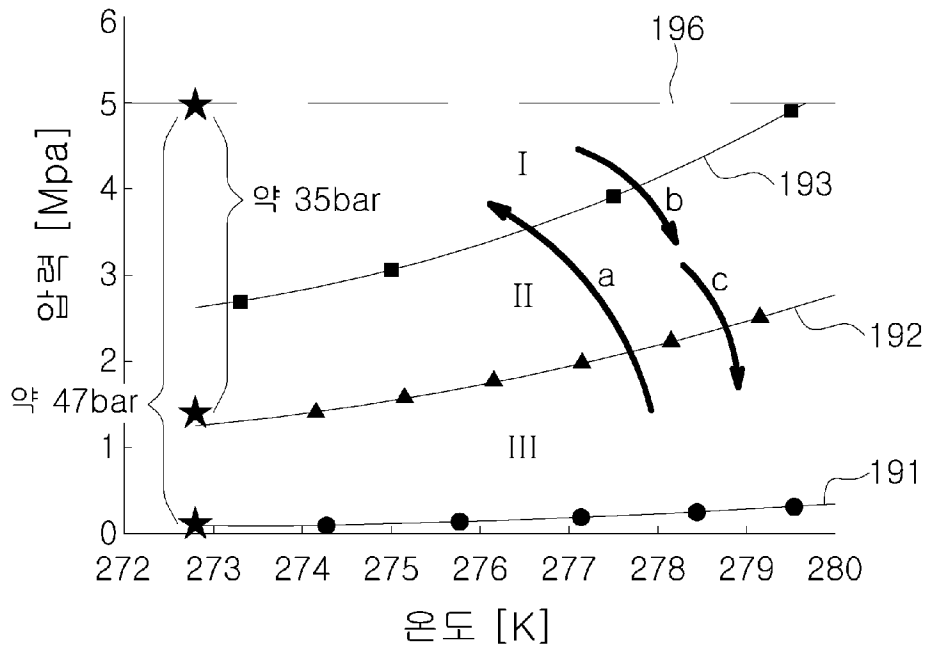
[Fig. 1]



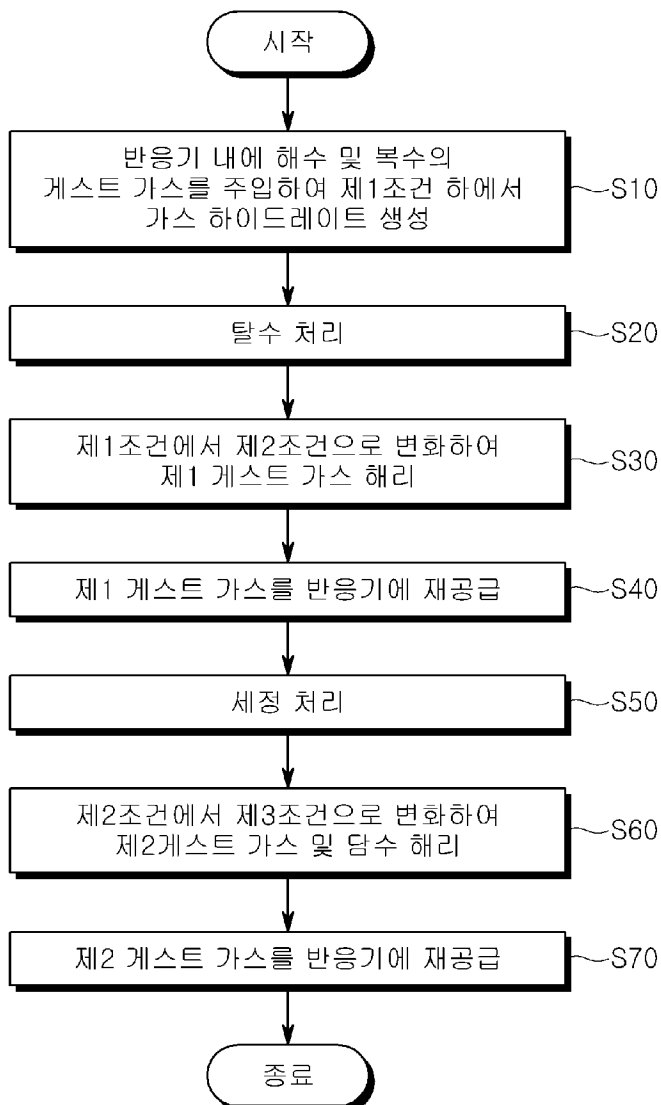
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/007399**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C02F 1/58(2006.01)i, C02F 7/00(2006.01)i, B01F 3/04(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; C02F 1/22; C02F 1/469; B01D 9/02; C02F 1/02; C02F 1/44; C02F 103/08; C02F 1/68; C02F 1/00; C02F 7/00; B01F 3/04

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: gas, hydrate, desalination, separation, dissociation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-319805A (KANSAI SHINGIJUTSU KENKYUSHO:KK) 24 November 1999 See claims 2, 3 and figure 3.	1-9
A	KR 10-2006-0113125 A (SEO, Eun Ju) 02 November 2006 See abstract, claim 6 and figure 1.	1-9
A	US 7560028 B1 (SIMMONS, Blake A. et al.) 14 July 2009 See claims 1, 8 and 9 and figure 3.	1-9
A	US 2011-0233147 A1 (HAYAFUJI, Shigeto et al.) 29 September 2011 See claim 1 and figures 1, 2.	1-9



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

23 OCTOBER 2013 (23.10.2013)

Date of mailing of the international search report

28 OCTOBER 2013 (28.10.2013)

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/KR2013/007399

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 11-319805A	24/11/1999	NONE	
KR 10-2006-0113125 A	02/11/2006	NONE	
US 7560028 B1	14/07/2009	NONE	
US 2011-0233147 A1	29/09/2011	CN102164861 A	24/08/2011
		EP 2308804 A1	13/04/2011
		JP 04-913905B2	11/04/2012
		JP 2011-056507A	24/03/2011
		JP W020-100138 40A1	04/02/2010
		WO 2010-013840 A1	04/02/2010

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C02F 1/58(2006.01)i, C02F 7/00(2006.01)i, B01F 3/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C02F 1/58; C02F 1/22; C02F 1/469; B01D 9/02; C02F 1/02; C02F 1/44; C02F 103/08; C02F 1/68; C02F 1/00; C02F 7/00; B01F 3/04

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: 가스, 하이드레이트, 담수화, 분리, 해리

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 11-319805A (KANSAI SHINGIJUTSU KENKYUSHO:KK) 1999.11.24 청구항 2, 3 및 도면 3 참조.	1-9
A	KR 10-2006-0113125 A (서은주) 2006.11.02 요약, 청구항 6 및 도면 1 참조.	1-9
A	US 7560028 B1 (SIMMONS BLAKE A. 외 4명) 2009.07.14 청구항 1, 8, 9 및 도면 3 참조.	1-9
A	US 2011-0233147 A1 (HAYAFUJI SHIGETO 외 2명) 2011.09.29 청구항 1 및 도면 1, 2 참조.	1-9

☐ 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

2013년 10월 23일 (23.10.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 10월 28일 (28.10.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

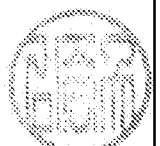
 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김종규

전화번호 +82-42-481-8173



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 11-319805A	1999/11/24	없음	
KR 10-2006-0113125 A	2006/11/02	없음	
US 7560028 B1	2009/07/14	없음	
US 2011-0233147 A1	2011/09/29	CN102164861 A	2011/08/24
		EP 2308804 A1	2011/04/13
		JP 04-913905B2	2012/04/11
		JP 2011-056507A	2011/03/24
		JP WO20-100138 40A1	2010/02/04
		WO 2010-013840 A1	2010/02/04