

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :

3 098 511

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

19 07868

⑤1 Int Cl⁸ : **C 02 F 1/60** (2019.01), C 02 F 1/28, B 01 J 20/06, 20/34, 20/28, 8/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 12.07.19.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la demande : 15.01.21 Bulletin 21/02.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : **VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES SUPPORT** société par action simplifiée à associé unique — FR.

⑦② Inventeur(s) : RIVIERE Bastien et GEORGEAUD René.

⑦③ Titulaire(s) : **VEOLIA WATER SOLUTIONS & TECHNOLOGIES SUPPORT** société par action simplifiée à associé unique.

⑦④ Mandataire(s) : **CABINET VIDON BREVETS & STRATEGIE.**

⑤④ Procédé de traitement d'eaux destiné à abattre leur teneur en silice dissoute.

⑤⑦ Procédé de traitement d'eaux en vue d'en abattre la teneur en silice dissoute caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'adsorption de ladite silice dissoute consistant à faire transiter lesdites eaux dans un réacteur accueillant un matériau granulaire adsorbant constitué de grains d'hydroxyde de fer (III) et/ou d'oxyhydroxyde de fer (III) et au moins une étape de régénération du pouvoir adsorbant dudit matériau granulaire consistant à mettre en contact ledit matériau granulaire avec une base et au moins un chlorure.

FR 3 098 511 - A1



Description

Titre de l'invention : Procédé de traitement d'eaux destiné à abattre leur teneur en silice dissoute

Domaine technique de l'invention

- [0001] L'invention concerne un procédé de traitement d'eaux destiné à abattre la teneur de celles-ci en silice dissoute.
- [0002] Plus précisément, l'invention se rapporte à un tel procédé dans lequel la silice dissoute est adsorbée sur un matériau adsorbant régénérable.

Art antérieur

- [0003] Le silicium (Si) est présent dans de nombreuses roches et sédiments. Par différents processus d'altération chimique de ceux-ci, cet élément se retrouve dans de nombreux types d'eaux (eau de mer, eaux saumâtres, eaux de rivières et de lacs, etc.). Bien que la chimie du silicium dans l'eau soit complexe et mal connue, on sait que l'acide silicique est retrouvé sous forme soluble (« silice dissoute ») dans ces eaux dans des concentrations variant en fonction notamment des espèces chimiques qu'elles contiennent et de leur température. Or, cette silice dissoute présente un certains nombres d'inconvénients lorsque l'on veut utiliser de telles eaux pour certaines applications.
- [0004] En effet, cette silice dissoute peut précipiter dans certaines conditions et ainsi provoquer des dysfonctionnements de certains équipements utilisant ces eaux.
- [0005] Par exemple, sa présence est indésirable dans les eaux destinées à alimenter des chaudières, dans les eaux destinées à être traitées dans des évapo-concentrateurs, dans les eaux destinées à être traitées par des dispositifs de filtration membranaire notamment ceux intégrant des membranes d'osmose inverse, etc. Dans de telles installations, la silice dissoute peut précipiter et entartrer ou colmater les équipements.
- [0006] Cette silice dissoute peut aussi constituer une espèce gênante en tant que telle, non pas parce qu'elle peut précipiter mais parce qu'elle va perturber par sa présence certaines réactions chimiques ou physico-chimiques impliquées dans le traitement de certains eaux. Par exemple, la présence de silice génère des impuretés colloïdales dans certains procédés d'extraction liquide-liquide venant fortement perturber la séparation de phases. Un autre exemple est le caractère interférant de la silice dissoute au sein de procédés par résines chélatantes visant à éliminer d'autres composés.
- [0007] Il existe dans l'art antérieur différentes techniques pour abattre la teneur en silice dissoute dans les eaux.
- [0008] Ainsi, elles peuvent être coagulées ou électro-coagulées puis clarifiées. Toutefois, ces méthodes conduisent à la production de boues qui doivent aussi être traitées, et impliquent l'utilisation de quantités importantes d'agent coagulant, ce qui augmentent

leurs coûts.

- [0009] Il est également connu de co-précipiter la silice dissoute en présence de métaux alcalins. Outre le fait que cette technique nécessite aussi des quantités importantes de réactifs chimiques tels que de la soude caustique ou de la chaux pour provoquer la formation de sels insolubles de métaux alcalins, elle implique aussi la nécessité, lorsque la concentration de métal alcalin dissous dans les eaux à traiter est faible, de devoir ajouter à celle-ci des quantités importantes de sels de métaux alcalins hautement soluble, tels que du chlorure de magnésium. Cette technique se révèle donc également relativement coûteuse à mettre en œuvre.
- [0010] Ces différentes techniques partagent aussi l'inconvénient de devoir être mises en œuvre à des pH élevés généralement supérieurs à 10.
- [0011] Il existe donc un besoin pour une solution alternative à ces différents procédés de l'art antérieur, permettant d'abattre la teneur des eaux en silice dissoute sans devoir utiliser des quantités importantes de réactifs chimiques, et pouvant être mises en œuvre à des pH moins élevés.
- [0012] A cette fin, l'utilisation de résines échangeuse d'ions n'est pas envisageable industriellement. En effet, la silice dissoute n'étant ionisée que pour des niveaux de pH > 9,4, son élimination par ce procédé requerrait une mise à pH dans un domaine alcalin qui, pour des eaux contenant une certaine alcalinité et/ou dureté, engendrerait la précipitation non souhaitée de sels de carbonates. De plus de telles résines anioniques n'étant pas strictement sélectives vis-à-vis de la silice dissoute, une large portion de la capacité d'échange de ces résines serait mobilisée par les autres anions (Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , ...) présents dans les eaux à traiter. Ce manque de sélectivité des résines échangeuses d'anions rend ce procédé non viable industriellement pour l'élimination de la silice car il nécessiterait la mise en œuvre de quantités de résines trop importantes.

Présentation de l'invention

- [0013] Ce besoin est satisfait, grâce à l'invention qui concerne un procédé de traitement d'eaux en vue d'en abattre la teneur en silice dissoute caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'adsorption consistant à faire transiter lesdites eaux dans un réacteur accueillant un matériau granulaire adsorbant constitué de grains d'hydroxyde de fer (III) et/ou d'oxyhydroxyde de fer (III) et au moins une étape de régénération du pouvoir adsorbant dudit matériau granulaire consistant à mettre en contact ledit matériau granulaire avec une base et au moins un chlorure.
- [0014] L'invention propose donc d'utiliser un tel matériau pour adsorber la silice dissoute et, lorsque son pouvoir adsorbant à l'égard de cette espèce chimique est insuffisante, de régénérer ce pouvoir adsorbant en le mettant en contact avec une solution basique et une solution d'au moins un chlorure. Le ou les milieux contenant ces espèces peut/

peuvent être utilisé(s) plusieurs fois, jusqu'à ce que leur(s) teneur(s) en silice soit, ou soit estimée, trop importante. Ainsi, le coût du procédé en réactifs chimiques est faible par rapport aux techniques de l'art antérieur.

- [0015] A la connaissance des inventeurs, l'utilisation conjointe d'une base et d'un chlorure pour régénérer le pouvoir adsorbant des hydroxydes ou oxyhydroxydes de fer (III) n'a jamais été proposée dans l'art antérieur. Les inventeurs ont observé que l'utilisation de telles solutions permettait de maintenir la forme cristalline de ces composés. Or, c'est cette forme cristalline qui permet l'adsorption de la silice sur ce type de matériau.
- [0016] Préférentiellement, au moins une partie dudit matériau granulaire adsorbant est sous forme d'akaganéite.
- [0017] L'akaganéite est une forme minérale d'hydroxyde de fer (III) de formule $\beta\text{-Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH},\text{Cl})$. Ce matériau est connu pour adsorber la silice (Naren et al. *Adsorption Kinetics of silicic acid on akaganeite* 2013 J. Colloid Interface Sci. 399 - 2013 87-91) mais cette propriété n'a jamais été mise en œuvre au stade industriel car aucune méthode de régénération efficace permettant de maintenir ses performances d'adsorption n'était connue.
- [0018] Préférentiellement, ledit matériau granulaire contient au moins 5 % en poids. d'akaganéite.
- [0019] Les inventeurs ont observé que l'utilisation selon l'invention d'une base et d'au moins un chlorure pour régénérer le pouvoir adsorbant du matériau granulaire permettait de maintenir, voire d'améliorer, ce pouvoir adsorbant.
- [0020] Selon les modes de réalisation, la base et ledit au moins un chlorure pourront être utilisés concomitamment ou successivement.
- [0021] Ainsi, selon une variante, ladite étape de régénération est effectuée avec une solution de régénération contenant ladite base et ledit au moins un chlorure.
- [0022] Selon une autre variante, l'étape de régénération est effectuée avec deux solutions de régénération, l'une contenant ladite base, l'autre contenant ledit chlorure. La solution contenant ledit au moins un chlorure pourra alors être mise en œuvre avant ou après celle contenant la base.
- [0023] Avantageusement, ladite base est choisie dans le groupe constitué par NaOH, KOH, NH_4OH , LiOH. Préférentiellement on utilise NaOH.
- [0024] Egalement avantageusement, ledit chlorure est choisi dans le groupe constitué par NaCl, KCl, LiCl, NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 . Préférentiellement, on utilise NaCl.
- [0025] En pratique, la base sera utilisée avec une molarité comprise entre 0,1 et 4 N préférentiellement entre 0,5 et 2 N et le chlorure sera aussi utilisé avec une molarité comprise entre 0,1 et 4 N préférentiellement entre 0,5 et 2 N.
- [0026] Egalement préférentiellement, ledit matériau granulaire est mis en œuvre dans un lit

fixe ou fluidisé et ladite étape d'adsorption est mise en œuvre selon une charge volumique comprise entre 5 et 30 BV/hr (« *bed volume per hour* ») soit entre 5 et 30 mètres cube d'eaux transitant par mètre cube de matériau granulaire et par heure.

[0027] Préférentiellement, lesdites grains présentent une taille comprise entre 0,2 mm et 5 mm.

[0028] On notera que le procédé selon l'invention pourra être mis en œuvre avec un matériau granulaire sous forme de lit fixe ou fluidisé ou encore dans une installation comprenant un réacteur infiniment mélangé suivi d'un décanteur, ladite installation étant alors avantageusement équipée d'une canalisation de recyclage de matériau granulaire décanté dans le réacteur et de moyens permettant de mettre en contact une partie du matériau granulaire extrait du décanteur avec ladite base et ledit au moins un chlorure avant de renvoyer le matériau régénéré dans le réacteur.

Brève description des figures

[0029] L'invention, ainsi que les différents avantages qu'elle présente seront mieux compris grâce à la description qui va suivre d'un mode de réalisation de celle-ci donné en référence aux dessins dans lesquels :

[0030] [fig.1] représente une vue schématique d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

[0031] [fig.2] est un graphe indiquant l'évolution du pouvoir adsorbant du lit granulaire de l'installation selon la figure 1 après une étape de régénération selon l'invention (courbe du haut) et deux étapes de régénération hors invention (deux courbes du bas).

Description des modes de réalisation

[0032] En référence à la figure 1, une installation de traitement d'eaux comprend un réservoir 1 d'eaux à traiter, un réacteur 2 contenant le matériau granulaire adsorbant 3, un réservoir d'eaux traitées 4 et un réservoir de solution de régénération 5.

[0033] Le réservoir d'eaux à traiter 1 est relié par une canalisation 1a équipée d'une vanne 1b à la partie supérieure du réacteur 2, et le réservoir d'eaux traitées 4 est relié à la partie inférieure du réacteur 2 par une canalisation 4a équipée d'une vanne 4b.

[0034] Le réservoir de solution de régénération 5 est quant à lui relié à la partie inférieure du réacteur 2 par une canalisation 5a équipée d'une vanne 5b et d'une pompe 5c et la partie supérieure du réacteur 2 est reliée par une canalisation de recyclage 5e à ce réservoir de solution de régénération 5. Enfin ce réservoir de solution de régénération 5 comprend une canalisation d'évacuation 5d.

[0035] On notera que la hauteur du lit granulaire adsorbant 3 dans le réacteur 2 pourra varier selon les modes de réalisation et qu'elle sera généralement comprise entre 0,5 m et 2 m.

[0036] Le lit granulaire 3 est composé de grains de 0,2 mm à 5 mm d'oxyhydroxyde fer

contenant au moins 5% en poids d'akaganéite.

- [0037] Pour traiter les eaux contenues dans le réservoir 1 en vue d'en abattre la teneur en silice dissoute, les vannes 1b et 4b sont ouvertes de façon à permettre à celles-ci de s'écouler via la canalisation 1a dans le réacteur 2 selon un flux descendant et d'entrer ainsi en contact avec le matériau granulaire adsorbant 3. Les eaux traitées sont récupérées dans le réservoir 4 par la canalisation 4a. On notera que dans d'autres modes de réalisation, il pourra tout aussi bien être envisagé de faire transiter les eaux à traiter dans le réacteur selon un flux ascendant.
- [0038] Cette étape d'adsorption est effectuée avec une charge volumique comprise entre 5 et 30 BV/hr (« *bed volume per hour* ») soit entre 5 et 30 mètres cube d'eaux transitant par mètre cube de lit granulaire et par heure.
- [0039] Lors de la mise en œuvre de l'étape d'adsorption, le lit adsorbant granulaire se charge peu à peu en silice et son pouvoir adsorbant diminue.
- [0040] Selon les modes de réalisation, il peut donc être envisagé de surveiller la concentration en silice dissoute restant dans les eaux traitées récupérées dans le réservoir 4 ou d'opter pour limiter l'étape d'adsorption à une durée prédéterminée.
- [0041] Dès lors que le lit adsorbant est considéré comme présentant une capacité d'adsorption inférieure à un seuil donné ou comme ayant fonctionné suffisamment longtemps, les vannes 1b puis 4b sont fermées de façon à interrompre le transit d'eaux à traiter dans le réacteur.
- [0042] Une étape de régénération du pouvoir adsorbant du lit granulaire 3 peut alors être mise en œuvre.
- [0043] A cette fin, un milieu de régénération est réalisé. Dans le cadre du présent exemple, on a utilisé une solution de soude NaOH 1 N dans laquelle ont été dissous 50 g/L de chlorure de sodium NaCl 0,86 N.
- [0044] La vanne 5 b est alors ouverte et la pompe 5c mise en marche pour injecter cette solution de régénération dans le lit granulaire adsorbant 3. La solution de régénération transite alors dans le lit granulaire et est récupérée en partie supérieure du réacteur 2 par la canalisation 5e de recyclage qui permet de réacheminer celle-ci vers le réservoir 5. Au cours cette étape de régénération, la silice adsorbée sur les grains d'oxyhydroxyde fer contenant au moins 5% en poids d'akaganéite, est transférée dans la solution de régénération.
- [0045] A la fin de cette étape, la pompe 5c est coupée et la vanne 5b est fermée, puis les vannes 1b et 4b sont ré-ouvertes pour commencer une nouvelle étape d'adsorption.
- [0046] Plusieurs cycles contenant une étape d'adsorption et une étape de régénération peuvent ainsi avoir lieu en utilisant la même solution de régénération. Celle-ci se charge peu à peu en silice et lorsque sa concentration en silice est estimée trop importante et/ou à l'issue d'un nombre prédéterminé de tels cycles, la solution de régé-

nération épuisée peut être évacuée par la canalisation 5d et être remplacée totalement ou partiellement par une solution de régénération neuve.

[0047] Ainsi, le procédé selon l'invention est peu gourmand en réactifs (base et chlorure).

[0048] A titre comparatif, une solution de régénération ne contenant pas de chlorure mais contenant seulement NaOH 1N a été mise en œuvre, à 20 °C et à 50 °C.

[0049] Sur le graphe de la figure 2 sont portées en abscisses la charge volumique en BV/hr et en ordonnées le pouvoir adsorbant du lit granulaire adsorbant en milligramme de SiO₂ par gramme de matériau adsorbant.

[0050] Sur ce graphe, la courbe du haut traduit le pouvoir adsorbant du lit granulaire après régénération selon l'invention avec le milieu de régénération décrit ci-dessus réalisé à partir de NaOH 1N et de 50 g/l de NaCl à 20°C, tandis que les deux courbes du bas traduisent le pouvoir adsorbant d'un lit granulaire identique après régénération avec un milieu de régénération contenant NaOH 1N mais ne contenant pas de chlorure, à 20 °C (courbe inférieure) et à 50°C (courbe médiane).

[0051] Selon ce graphe, la régénération du lit adsorbant est notablement meilleure lorsque, selon l'invention, des ions chlorures sont présents dans la solution de régénération. Même en chauffant la solution de régénération ne contenant que NaOH à 50 °C, les performances de régénération du lit adsorbant restent inférieures à celles observées avec la solution de régénération réalisée, selon l'invention, à partir de NaOH et NaCl.

[0052] Le procédé selon le présent mode de réalisation a été mis en œuvre avec une eau à traiter contenant 300 mg de silice dissoute par litre. La quantité de silice adsorbée sur le matériau adsorbant a été mesurée après une et 7 et 8 cycles de régénération avec le solution de régénération contenant chlorure et base. Les résultats sont donnés dans le tableau 1 ci-après. Ces résultats montrent que, de façon inattendue, le pouvoir adsorbant du matériau granulaire augmente avec le nombre de cycle de régénération. Ces tests ont été répétés et le même résultat surprenant a été obtenu.

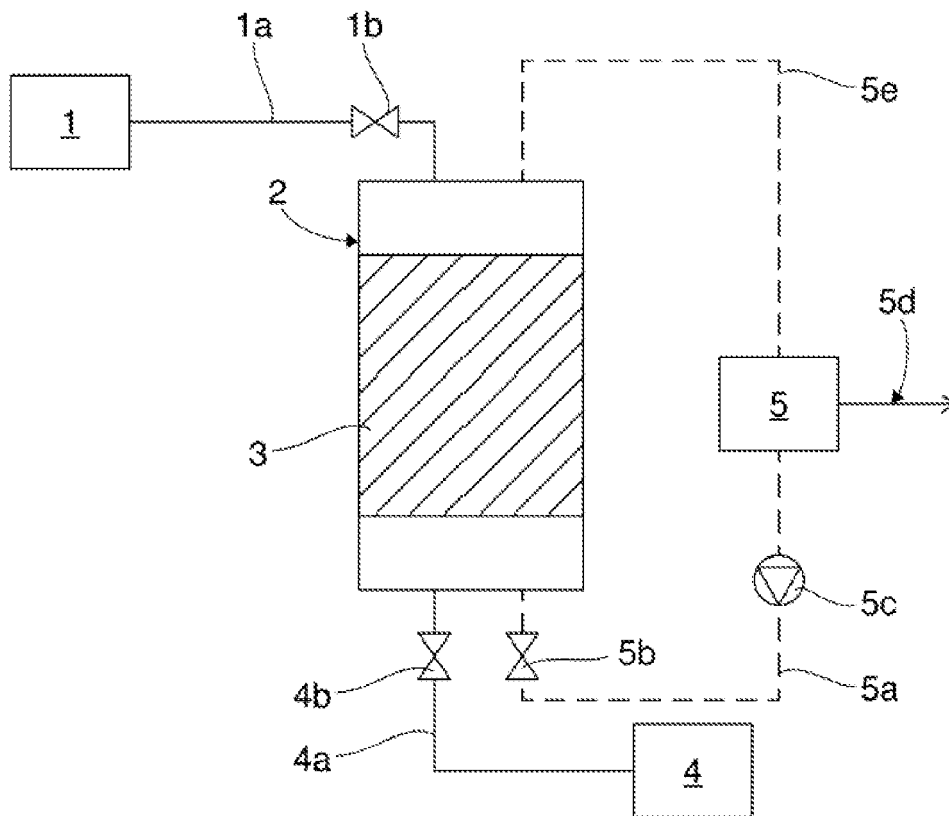
[0053] [Tableaux1]

Nombre de cycles de régénération	milligrammes de silice adsorbée par gramme de matériau adsorbant	% pondéral de silice adsorbée sur le matériau granulaire
1	10,72	71
7	11,63	78
8	12,44	83

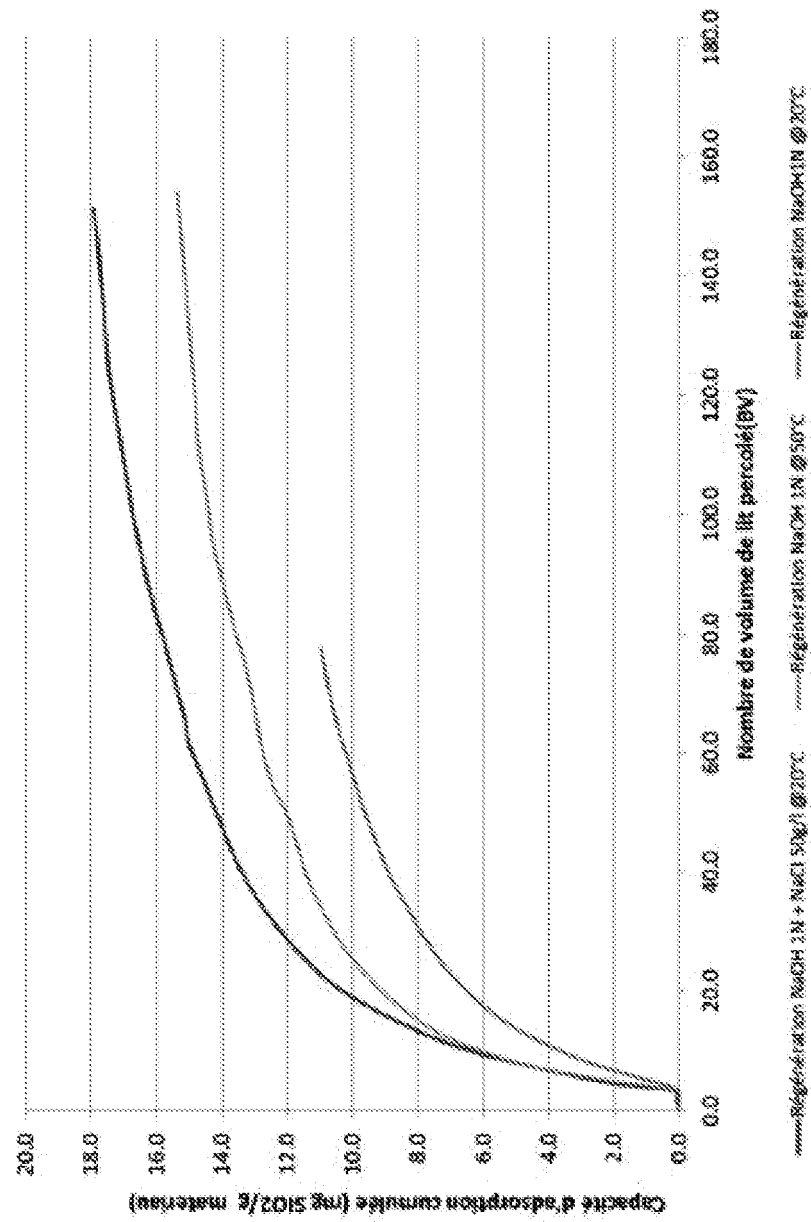
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de traitement d'eaux en vue d'en abattre la teneur en silice dissoute caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape d'adsorption de ladite silice dissoute consistant à faire transiter lesdites eaux dans un réacteur accueillant un matériau granulaire adsorbant constitué de grains d'hydroxyde de fer (III) et/ou d'oxyhydroxyde de fer (III) et au moins une étape de régénération du pouvoir adsorbant dudit matériau granulaire consistant à mettre en contact ledit matériau granulaire avec une base et au moins un chlorure.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'au moins une partie dudit matériau granulaire adsorbant est sous forme d'akaganéite.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que ledit matériau comprend au moins 5 % en poids d'akaganéite.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconques des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape de régénération est effectuée avec une solution de régénération contenant ladite base et ledit chlorure.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ladite étape de régénération est effectuée avec deux solutions de régénération, l'un contenant ladite base, l'autre contenant ledit chlorure.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ladite base est choisie dans le groupe constituée par NaOH, KOH, NH_4OH , LiOH.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce que ledit chlorure est choisi dans le groupe constitué par NaCl, KCl, LiCl, NH_4Cl , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 , MnCl_2 .
- [Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que ledit matériau granulaire est mis en œuvre sous forme d'un lit fixe et ladite étape d'adsorption est effectuée avec une charge volumique comprise entre 5 et 30 mètres cube d'eaux transitant par mètre cube de matériau granulaire et par heure.
- [Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que lesdits grains d'hydroxyde de fer (III) et/ou d'oxyhydroxyde de fer (III) présentent une taille comprise entre 0,2 mm et 5 mm.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 873975
FR 1907868

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	EP 2 111 380 A1 (PUROLITE COMPANY [US]) 28 octobre 2009 (2009-10-28) * alinéas [0014], [0016], [0024], [0062], [0085] - [0088], [0090] *	1-9	C02F1/60 C02F1/28 B01J20/06 B01J20/34 B01J20/28 B01J8/00
A	BANERJEE K ET AL: "Kinetic and thermodynamic aspects of adsorption of arsenic onto granular ferric hydroxide (GFH)", WATER RESEARCH, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 42, no. 13, 1 juillet 2008 (2008-07-01), pages 3371-3378, XP025672608, ISSN: 0043-1354, DOI: 10.1016/J.WATRES.2008.04.019 [extrait le 2008-05-03] * alinéa [02.1] *	1-9	
A	US 2002/077249 A1 (SCHLEGEL ANDREAS [DE] ET AL) 20 juin 2002 (2002-06-20) * alinéa [0038] *	1-9	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
A	US 7 153 434 B1 (DENNIS RICHARD S [US]) 26 décembre 2006 (2006-12-26) * le document en entier *	1-9	C02F G01N B01J
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
27 mai 2020		Fiocchi, Nicola	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1907868 FA 873975

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **27-05-2020**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
EP 2111380	A1	28-10-2009	BR	PI0806375 A2	13-09-2011
			CN	101646628 A	10-02-2010
			EP	2111380 A1	28-10-2009
			JP	5172859 B2	27-03-2013
			JP	2010516450 A	20-05-2010
			US	2008173583 A1	24-07-2008
			WO	2008089279 A1	24-07-2008

US 2002077249	A1	20-06-2002	AT	503728 T	15-04-2011
			AU	1817702 A	08-04-2002
			BR	0114166 A	29-07-2003
			CA	2423173 A1	21-03-2003
			CN	1466547 A	07-01-2004
			EP	1328478 A1	23-07-2003
			JP	5150033 B2	20-02-2013
			JP	5755176 B2	29-07-2015
			JP	2004509751 A	02-04-2004
			JP	2012161797 A	30-08-2012
			KR	20030036831 A	09-05-2003
			TW	I254651 B	11-05-2006
			US	2002077249 A1	20-06-2002
			US	2008271601 A1	06-11-2008
			WO	0226631 A1	04-04-2002

US 7153434	B1	26-12-2006	TW	200804198 A	16-01-2008
			US	7153434 B1	26-12-2006
			WO	2008005215 A2	10-01-2008
