

총 설

특허분석을 통한 생산수의 오일제거 기술동향 분석

윤성민 · 박근익 · 김주연 · 한혜정* · 김태일* · 강경석* · 배위섭** · 이영우***,†

충남대학교 바이오응용화학과
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
*(주)시온텍
305-500 대전광역시 유성구 용산동 530
**세종대학교 에너지자원공학과
143-747 서울시 광진구 군자동 98번지
***충남대학교 녹색에너지기술전문대학원
305-764 대전광역시 유성구 궁동 220
(2011년 1월 21일 접수, 2011년 2월 16일 채택)

Technology Trend of Oil Treatment for Produced Water by the Patent Analysis

Sung Min Yoon, Kunyik Park, Joo Yeon Kim, Hye Jung Han*, Tae Il Kim*, Kyung Seok Kang*,
Wisup Bae** and Young Woo Rhee***,†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Siontech Inc., 530 Yongsan-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-500, Korea

**Energy and Mineral Resources Engineering, Sejong University, 98 Gunja-dong, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

***Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 21 January 2011; accepted 16 February 2011)

요 약

오일 생산 과정에서 발생하는 부산물인 생산수(produced water)는 오일폐수(oily wastewater)의 대부분을 차지하기 때문에 환경적인 측면이나 자원적인 관점에서 볼 때, 생산수에서 오일성분을 추출 및 제거하는 기술은 매우 중요하다. 생산수 처리기술은 크게 물리적 방법과 생물학적 방법 그리고 화학적 방법으로 나눌 수 있다. 본 논문에서는 생산수의 오일제거 기술의 분류, 장단점 분석과 함께 연도별, 국가별, 출원인별, 세부기술별로 기술동향 특허분석을 하였다.

Abstract – Produced water from oil production processes is mostly composed of oily wastewater. So, it is important to extract and remove the oil components from the produced water environmentally and in utilizing water resources. Produced water treatment is classified as physical, biological and chemical method. The technology trend of oil treatment for produced water was analyzed based on patent application years, countries, main applicants, and each technologies.

Key words: Produced Water, Oil Treatment, Patent Analysis, Technology Trend

1. 서 론

생산수(Produced Water)는 오일 생산 과정 중 발생하는 폐기물 중에서 가장 큰 비중을 차지하는 오일폐수(Oily Wastewater)로서, 본질적으로 오일 생산 중에 지표면으로 방출되는 지하수에 갇힌 물이다. 1 배럴의 오일을 생산하는데 발생하는 생산수는 7~10 배럴 정도이다. 이 생산수는 매우 독성이 강하고 보통 오일, 유지(grease) 및 다른 탄화수소를 포함하고 있을 뿐만 아니라, 다량의 염, 금속 및 미량원소도 포함되어 있다. 이를 관리하는 것은 상당한 환경적 영

향을 미칠 수 있으며 많은 비용부담을 발생시키게 된다[1,2].

오일샌드에서 추출되는 석유성분은 비튜멘이라는 무겁고 끈적끈적한 검은색 점성질의 기름으로, 오일샌드의 약 10~12%를 차지한다[3]. 통상적인 원유는 물보다 가볍지만, 비튜멘은 물과 비슷한 비중을 가진다. 이러한 비튜멘은 자연 상태에서는 시추공이나 송유관 내에서 흐르지 않기 때문에 스팀을 가하거나 희석제(초경질원유 혹은 경질석유제품)와 혼합해 비중과 점성도를 낮춘 후 송유관으로 수송하여 얻어진다. 때문에 비튜멘에는 다량의 물이 함유되어 있어 오일을 회수하기 위해서는 1차 분리 FWKO(Free Water Knock-Out), 2차 분리로 향유화제(Demulsifier Chemicals), 전기장(Electrostatic Field) 등을 사용하여 오일을 회수한다[4,5]. 오일성분 회수 후 발생하는 생산수 속에는 여전히 다량의 유분 및 고융성분 등을 포함하

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywrhee@cnu.ac.kr

‡이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

고 있어 이를 방출하거나 재활용하기 위해서는 5 ppm 이하의 유분을 포함하는 물로 처리하는 생산수 처리 공정을 거쳐야 한다.

생산수로부터 유분을 처리하는 기존 방법으로 흡착제를 이용하는 기술이 있지만 이러한 방법의 경우, 흡착제가 포화상태에 이르면 흡착제를 추가하거나 교환하는 비용이 발생할 뿐만 아니라 사용된 흡착제를 처리하기 위한 후처리 공정이 뒤따라야 하는 문제점이 있다 [6,7]. 생산수의 유분을 처리하는 또 다른 방법으로는, 미생물, 효모 등을 사용하는 생물학적 처리 방법이 있지만 처리 시간이 오래 걸리므로 설비가 대형화한다는 문제점이 있다 [6-8].

이러한 문제점을 극복하기 위해 광촉매, 전기분해, 초음파, UV 등을 이용한 고도산화처리기술이 도입되고 있지만 고비용 및 유지관리의 어려움이 있다. 이에 따라 오일성분의 제거 효율성을 높이고 경제적이면서 친환경적인 방법의 개발이 필요하다 [9-11].

2. 생산수처리 기술의 분류

생산수란 석유채유공정이나 오일샌드의 비튜멘 추출공정 등에서 발생된 폐수를 말한다. 생산수 속에는 오일 성분이 들어있기 때문에 농업, 식용에는 사용할 수 없으며, 자연환경을 위해서도 반드시 정화가 필요한 물이다.

생산수 처리방법에는 크게 세 가지 방법이 있다. 물리적 처리방법과 생물학적 처리방법 그리고 화학적 처리방법이다 [6]. 이 중에서 가장 많이 사용되고 있는 방법은 물리적 처리방법이며, 분리효율이 높은 방법은 생물학적 처리방법과 화학적 처리방법이다.

2-1. 물리적 처리기술

물리적 처리방법은 가장 이용하기 쉬운 방법으로 여과(Filtration), 수착(Sorption), 중력침강(Gravity), 원심력 분리(Centrifugal force), 멤브레인(Membrane), 증류(Distillation), 스키머(Skimmer), 부유법(Flotation) 등의 많은 처리방법들이 존재한다 [6]. 장점으로는 화학적 처리기술이나 생물학적 처리기술 보다 제어하기 쉽다는 점을 꼽을 수 있으며, 단점으로는 물리적 처리기술로는 높은 분리효율을 기대하기 어렵다는 점이다. 생산수 속에 포함된 유기물을 확실히 제거하기 위해서는 화학반응이나 생물학적 반응을 이용한 방법들이 필요하다.

현재 가장 많이 사용되는 기술은 여과와 수착(흡착/흡수) 그리고 중력침강이다. 여과와 수착은 재료를 쉽게 구할 수 있다는 장점을 가지고 있으며, 중력침강은 장치건조비가 여과나 수착에 비해 비싸지만 유지비가 적게 든다는 장점이 있다.

2-2. 생물학적 처리기술

생물학적 처리방법에는 미생물에 의한 처리방법과 활성슬러지를 이용한 처리방법으로 분류할 수 있다. 미생물에 의한 처리방법은 호기성 미생물법과 혐기성 미생물법으로 나눌 수 있다. 생물학적 처리방법 중 호기성 미생물법에 의한 처리방법이 가장 많이 사용되며, 살수여상(Trickling Filter), 미생물 반응조(SBR: Sequencing Batch Reactor), 생물산화 여과공정(Biological Aerated Filter) 등이 있다. 혐기성 미생물에 의한 처리방법은 오염물질의 농도가 낮을 때 사용하면 비용대비 효율이 높은 장점이 있다. 갈대 여과(Reed Bed) 방법이 많이 이용되며 3,000 m³/day의 생산수 처리에서 평균 96%의 탄화수소 분리효율을 보인다 [6,8].

활성슬러지는 호기성 미생물법의 일종으로 수처리 공정에서 가

장 많이 사용되는 기술 중 하나다. 주로 스키머 기술과 함께 사용되며, 20일의 고체체류시간(SRT: Solids Retention Time)에서 약 98~99%의 분리효율을 보이는 것으로 보고된 바 있다 [6].

2-3. 화학적 처리기술

화학적 처리방법에는 산화(Oxidation), 응결(Coagulation), 항유화제에 의한 방법(Demulsifier Chemicals) 등이 있으며, 최근에는 전기를 이용한 전기화학적 방법(Electrochemical Process)과 광분해 처리방법(Photocatalytic Treatment)에 대한 연구가 진행되고 있다 [6].

산화법은 주로 내화물질(Refractory Chemical)을 분해하는 방법으로 사용되며, 강산화제(Strong Oxidant), 촉매(Catalyst), 조사(Irradiation) 등을 이용한다. 현재 고급산화공정(AOP: Advanced Oxidation Process)이란 기술이 개발, 상용화되어 있으며, AOP는 방전 램프에 자외선 파장과 오존 생성파장을 동시 발생시켜 공기 중의 산소와 결합하여 광분해하는 과정에서 다량의 OH 라디칼을 생성, 산화처리하는 공정이다. 응결은 주로 부유물질이나 콜로이드 입자 등을 제거하는 용도로 사용되며, 용해되어 있는 물질을 제거하는 것에는 비효율적이다 [6,12].

3. 특허검색대상 및 분석 기준

특허출원 동향 분석을 하기 위하여 관련된 모든 특허를 검색하여 분석하는 것이 이상적이지만 모든 것을 수집하는 데는 한계가 있으므로 우선 자료의 검색 범위를 설정할 필요가 있다. 본 논문에서는 미국, 일본, 한국, 유럽특허를 대상으로 하여 2010년 6월까지의 공개/등록된 특허를 검색 키워드를 이용하여 수집하였으며 사전 작업을 걸쳐 Table 1과 같이 최종 분석 데이터를 구축하였다.

Table 1. Classification of the Patents by Countries

Country	Term of analysis	Informer	Number of patent
USA	~2010.06	Wips DB	100
Japan			46
Korea			19
Europe			19

Table 2. Classification of water treatment technology

Classification		Methods
Water treatment	Physical treatment	Filtration
		Sorption
		Gravity
		Centrifugal force
		Flocculation
		Membrane
		Distillation
		Skimmer
		Flotation
		Sedimentation
	Biological treatment	Microorganism
		Activated sludge
	Chemical treatment	Oxidation
		Coagulation
New-Tech		Electrolysis
		Electrocoagulation
		Magnetic Separation

특허 출원 후 1년 6개월 이후에 공개되는 특허제도의 특성상, 2009년 이후에는 미공개 특허가 존재하므로 데이터 신뢰기간은 2008년까지라고 볼 수 있다.

DB 구축은 생산수로부터 오일성분을 제거하는 수처리 기술 관련 키워드의 조합식을 사용하여 수집된 원 자료(raw data)를 IPC, 각 기술의 정의 등의 기준에 의해 필터링하여 184건의 분석 대상 특허를 추출하였으며 분석 대상 특허에 대하여 기술분류, 동일 출원인 명칭통일, 출원인 국적, 핵심특허 선별 등의 사전작업을 통하여 DB 구축을 완료하였다. 기술분류표를 Table 2에 정리하였다.

4. 거시적 동향 분석

4.1. 전체 특허 동향

Fig. 1에 전체 연도별 특허출원 건수 및 누적 건수를 그래프로 나타내었다. 전체 특허 출원 동향을 보면 1984년까지 6건 이하의 특허가 꾸준히 출원된 이후 1985년에 급증하여 1987년까지 1건씩의 특허가 출원되었다. 1988년에 6건으로 급증한 이후 1990년대 후반까지 증가추세를 보였으나 2000년대에 들어서면서부터 감소하는 경향을 보이고 있다. 2006년부터 다시 증가하는 추세를 보이고 있으나 좀 더 정확한 경향은 이후의 공개되지 않은 특허들이 공개된 후에 파악할 수 있을 것으로 사료된다.

4.2. 점유율 및 증가율에 따른 포트폴리오 분석

Fig. 2는 출원인수 및 특허건수에 따른 포트폴리오를 나타내고 있다. 출원인수와 특허건수 변화에 따른 관련 기술의 위치를 5단계 즉,

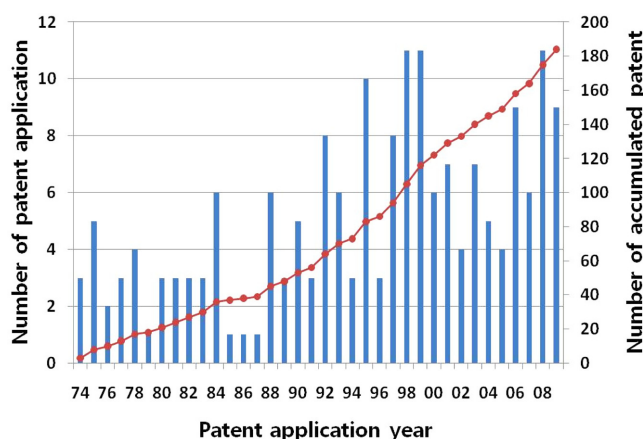


Fig. 1. The number of patent applications by year.

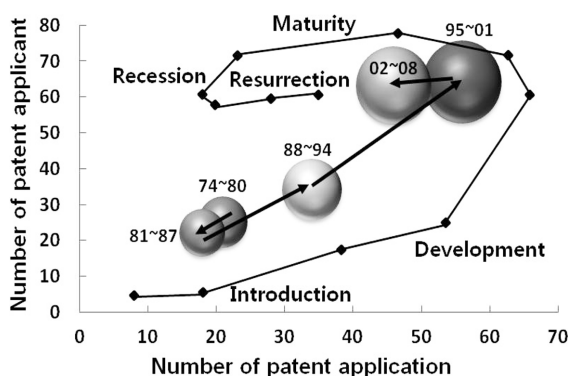


Fig. 2. Portfolio of detailed upgrading technologies.

도입기, 발전기, 성숙기, 퇴조기, 부활기로 분류하여 분석하였다. 포트폴리오 기본 모델에서 수처리 기술은 기술혁신의 주체인 출원인수와 특허건수가 동시에 증가하는 발전기를 지나 특허건수가 약간 감소하는 성숙기 단계에 해당하는 것으로 나타나고 있다.

4.3. 국가별 특허동향

Fig. 3은 출원국가별로 특허출원 건수를 나타낸 그래프이다. 미국에서 100건이 출원되어 전체 184건 중 54.3%의 점유율로 전체 특허의 과반수를 차지하고 있으며, 다음으로 일본에서 46건이 출원되어 25.0%의 점유율을 보이고 있고 한국과 유럽은 각각 19건의 특허가 출원되어 10.3%씩의 점유율을 보이고 있어 수처리 시장은 미국이 주도하고 있음을 알 수 있다.

4.4. 출원인 국적별 특허동향

Fig. 4는 출원인 국적별로 특허출원 건수를 나타낸 그래프이다. 미국국적 출원인이 76건을 출원하여 전체 184건 중 41.3%의 점유율로 가장 높게 나타났으며, 다음으로 일본국적 출원인이 50건을 출원하여 27.2%의 점유율을 보이고 있다. 다음으로 캐나다 국적 출원인이 13건(7.1%), 한국국적 출원인이 12건(6.5%), 러시아와 이스라엘국적 출원인이 5건(2.7%)이 출원되었다. 미국과 일본국적 출원인이 전체 184건 중 126건을 출원하여 68.5%의 점유율을 보이고 있어 수처리 기술을 주도하고 있는 것으로 나타나고 있다.

Fig. 5는 연도별 특허출원 동향을 국가별로 나타낸 그래프이다. 미국은 1974년 첫 특허출원이 나타난 후, 증가와 감소가 반복적인

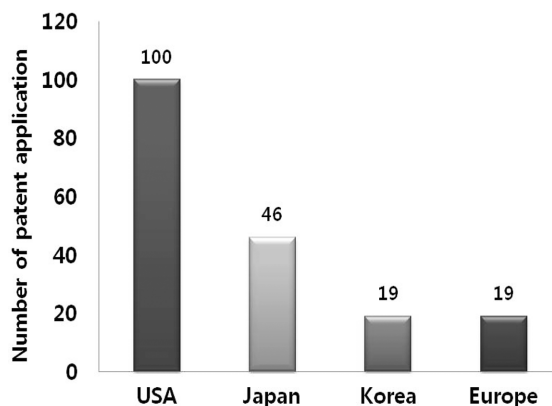


Fig. 3. The number of patent applications by countries.

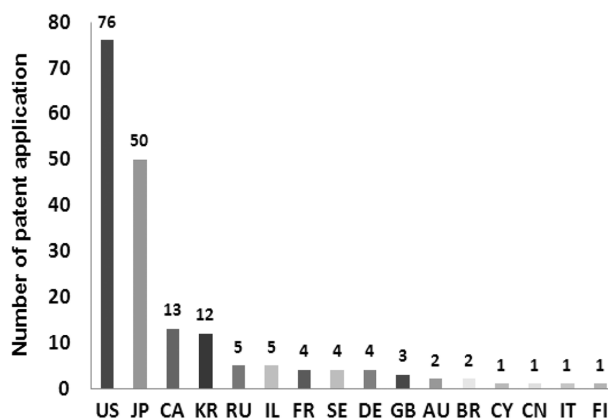


Fig. 4. The number of patent applications by countries.

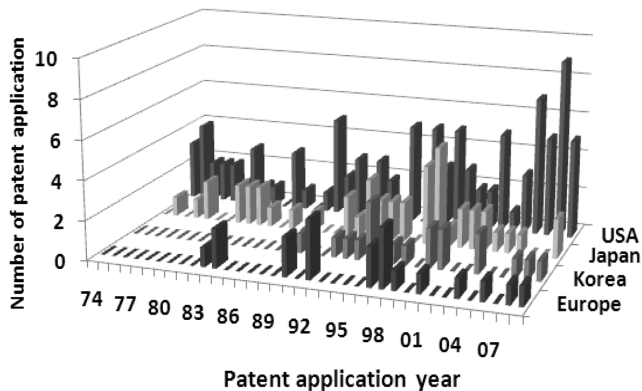


Fig. 5. The patent application trend for four countries being compared.

로 나타나는 경향을 보이다가 1988년도에 5건으로 급격한 증가를 보인다. 그 후로도 특별한 추세를 나타내지 않고 반복적인 증감 추세를 보이다가 2004년 이후 꾸준히 증가해 2008년에 9건의 출원으로 가장 활발한 출원동향을 확인할 수 있어 이 분야 기술 시장에서의 미국 특허 점유율이 점차 증가하고 있음을 예상할 수 있다.

일본의 경우에는 1975년에 출원을 시작으로 매년 0건에서 3건 정도의 특허가 꾸준히 출원되다가, 1999년 5건으로 가장 많은 출원건수를 보인다. 그 후 다시 감소추세를 보이며 매년 0건에서 2건의 특

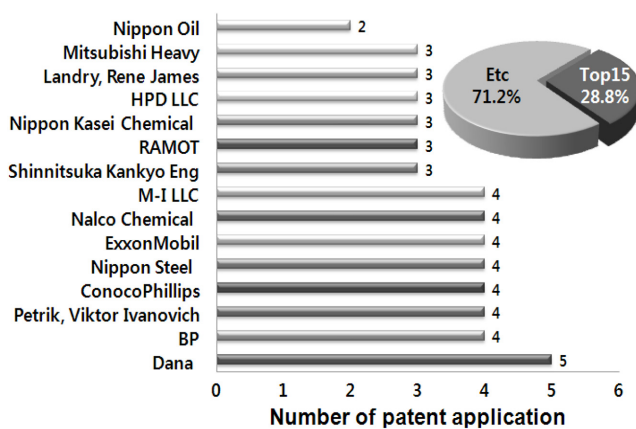


Fig. 6. Trend and share of the applied patents by main applicants.

Table 3. Main applicants by each countries

Rank	USA		Japan		Korea		Europe	
	Applicant	Share	Applicant	Share	Applicant	Share	Applicant	Share
1	Dana	4.0% (4)	Nippon Steel	8.7% (4)	Posco	10.5% (2)	Benkeser, Michael, Dipl.-Ing. (FH)	10.5% (2)
2	M-I LLC	4.0% (4)	Nippon Kasei Chemical	6.5% (3)	RIST	10.5% (2)	Joma-Polytec Kunststofftechnik	5.3% (1)
3	ExxonMobil	4.0% (4)	Mitsubishi Heavy	6.5% (3)	Oriental Chemical Industries	5.3% (1)	Amsted	5.3% (1)
4	ConocoPhillips	4.0% (4)	Shinnitsuka Kankyo Eng	6.5% (3)	Samsung Petrochemical	5.3% (1)	Battelle Memorial Institute	5.3% (1)
5	BP	4.0% (4)	Kao	4.3% (2)	Ssangyong Cement Industrial	5.3% (1)	Dana	5.3% (1)
6	HPD LLC	3.0% (3)	Cosmo Oil	4.3% (2)	Energy BioSystems	5.3% (1)	Energy & Environmental Holding LLC	5.3% (1)
7	Nalco Chemical	3.0% (3)	IHI	4.3% (2)	Nalco Chemical	5.3% (1)	Energy BioSystems	5.3% (1)

허출원을 보이고 있다. 한국은 1989년 첫 출원을 시작으로 꾸준히 증감의 반복을 보이고 있고, 1995년 3건으로 가장 많은 출원건수를 보였다. 유럽은 1983년 출원을 시작으로 그 다음해인 1984년 2건의 출원건수를 보였지만 그 뒤로는 한건도 출원을 하지 않은 것으로 나타났다. 1992년과 1998년에 각각 3건의 출원으로 가장 높은 출원건수를 보였다.

4-5. 출원인별 특허동향

Fig. 6은 주요 출원인의 특허 출원 현황을 나타낸 것이다. 주요 출원인의 특허 출원이 전체 특허 출원에서 차지하는 비율이 28.8%로 낮은 것으로 보아 핵심 출원인에 의한 출원 보다는 다양한 출원인들에 의해 특허가 출원되었음을 알 수 있다. 가장 많은 특허를 출원한 출원인은 미국의 Dana사로 총 5건의 특허를 출원하였다.

Table 3은 국가별 주요 출원인의 출원 현황을 분석한 표이다. 미국은 Dana사와 M-I LLC사, ExxonMobil사, ConocoPhillips사, BP사가 4건, 일본은 Nippon Steel사가 4건, 한국은 포항종합제철과 포항산업과학연구원 2건, 유럽은 Benkeser, Michael, Dipl.-Ing. (FH)이 2건의 특허를 출원하여 가장 많은 특허를 출원한 것으로 나타났다. Dana사는 미국과 유럽에서도 주요 출원인에 포함되어 있고, Energy BioSystems사는 한국과 유럽에서도 주요 출원인에 포함되어 있다. 일본은 자국 출원인이 모두 주요출원인으로 나타났고, 미국과 한국, 유럽은 자국 출원인과 외국 출원인이 모두 주요 출원인으로 나타났다.

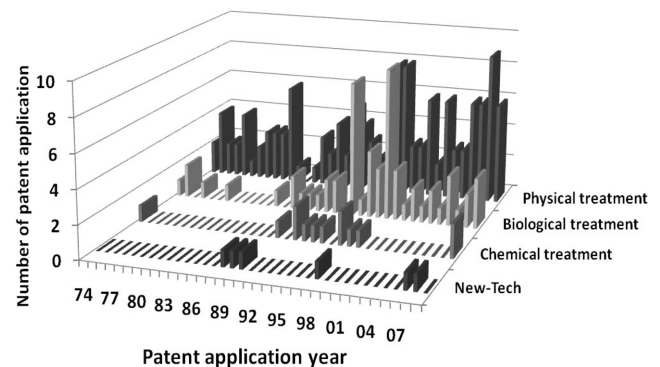


Fig. 7. Trend of the applied patents based on the technical classification.

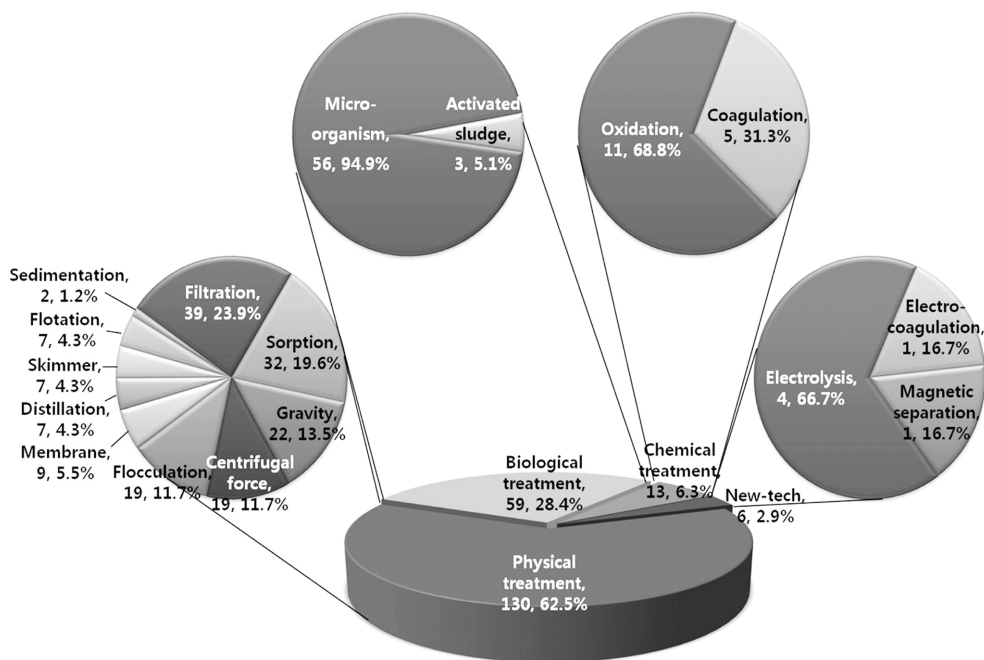


Fig. 8. Share of the applied patents by application fields.

5. 심층적 동향 분석

5-1. 세부기술별 특허동향

Fig. 7은 수처리 기술에 대한 출원 연도별 특허출원 동향을 나타낸 그래프이다. 물리적 처리는 초반부터 강세를 나타냈으며 증가와 감소를 반복적으로 나타내는 경향을 보이고 1990년 후반에 급격한 상승세를 보인 이후 최근까지 가장 활발하게 특허가 출원되고 있다. 생물학적 처리는 1995년과 1999년에 급격하게 증가한 이후 최근까지 꾸준하게 특허가 출원되고 있으며 화학적 처리는 1990년대 집중적으로 출원하는 경향을 보이고 New-Technology 처리는 총 6건의 특허가 출원되었다.

Fig. 8은 수처리 기술에 대한 세부기술별 점유율을 나타낸 그래프이다. 세부 기술별 점유율을 살펴보면 물리적 처리 130건(62.5%), 생물학적 처리 59건(28.4%), 화학적 처리 13건(6.3%), New-Technology 처리 6건(2.9%) 순으로 나타난다. 물리적 처리의 경우 여과에 대한 특허가 39건(23.9%)으로 가장 높은 점유율을 보이고 흡착/흡수 32건(19.6%), 중력분리 22건(13.5%), 원심력 분리와 응집 19건

(11.7%) 순으로 나타났다. 생물학적 처리의 경우 미생물이 56건(94.9%)으로 매우 높게 나타났고, 화학적 처리의 경우 산화가 11건(68.8%)으로 높게 나타났다. New-Technology 처리는 전기 분해가 4건(66.7%)로 가장 높게 나타났다.

Fig. 9은 수처리 기술의 출원국가별 AI (Activity indexes)를 나타낸 것이다. AI란 특정 출원인(특허권자)의 상대적 집중도를 살펴보기 위한 지표로서, 그 값이 1.0보다 큰 경우에는 상대적 특허활동이 활발함을 의미한다. 식 (1)은 AI 산출방법에 대해 수처리 기술에서 물리적 처리 기술 분야의 미국의 AI를 예로 보여주고 있다.

$$AI = \frac{\frac{\text{미국의 물리적처리 기술건수}(78\text{건})}{\text{미국의 수처리 건수}(118\text{건})}}{\frac{\text{수처리 전체건수중 물리적처리 기술건수}(130\text{건})}{\text{수처리 전체건수}(184\text{건})}} = 0.94 \quad (1)$$

각 기술의 출원대상 국가별 상대적 집중도를 보면 미국에서는 화학적 처리와 New-Technology 처리 기술에서 특허활동이 활발하게 나타나며 일본은 생물학적 처리 기술에서 활발한 특허활동을 보이고 있다. 한국은 생물학적 처리와 화학적 처리 기술에서 높은 특허활동이 나타났다.

6. 기술흐름(발전)도 분석

Table 4는 기술별 주요 출원인을 나타낸 표이다. 물리적 처리에서 필터 기술은 Dana사가 1997년부터 1999년까지 5건의 특허를 출원하였는데 동결건조된 미생물을 포함하는 dormant bio-oxidizing medium나 enzymatic oxidizing medium을 이용하여 석유화학 기반의 오염물질을 제거하는 특허를 출원하였는데 이 특허는 필터 기술 뿐만 아니라 미생물과 산화 기술도 포함하고 있다. 흡수/흡착 기술

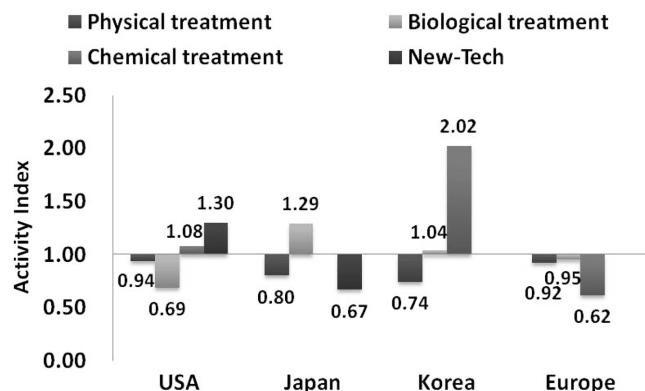


Fig. 9. AI(Activity indexes) for different countries.

Table 4. Technology development flow chart

		Applicant				
Physical treatment	Filtration	Dana (5)	Foxhammar AB (2)	BP (2)	M-I LLC (2)	Battelle Memorial Institute (2)
	Sorption	Nippon Kasei Chemice (3)	Landry, Rene James (3)	Petrik, Viktor Ivanovich (2)	Battelle Memorial Institute (2)	AMCOL International (2)
	Gravity	BP (3)	ConocoPhillips (3)	Benkeser, Michael, Dipl.-Ing. (FH) (2)	Battelle Memorial Institute (2)	M-I LLC (1)
	Centrifugal force	Shinnitsuka Kankyo Eng (3)	Nippon Steel (3)	Carroll, Noell (2)	Energy BioSystems (2)	ConocoPhillips (1)
	Flocculation	Petrik, Viktor Ivanovich (3)	Nalco Chemical (3)	KAO (2)	POSCO (2)	Battelle Memorial Institute (2)
	Membrane	HPD, LLC (2)	Foxhammar AB (2)	Nalco Chemical (1)	Asahi Chemical (1)	Daicel Chemical (1)
	Distillation	Tsilevich, Maoz Betzer (1)	HPD, LLC (1)	Aqua Pure Ventures (1)	GE Ionics (1)	Atlantic Richfield (1)
	skimmer	Watts; Ralph (1)	Texaco (1)	M-I LLC (1)	ExxonMobil (1)	Brock, J. R. (1)
	Flotation	Battelle Memorial Institute (2)	ConocoPhillips (1)	Imperial Oil (1)	M-I LLC (1)	Ontario Energy (1)
	Sedimentation	ConocoPhillips (1)	AEC Oil Sands Limited Partnership (1)	Canadian Oil Sands Investments (1)	Athabasca Oil Sands Investments (1)	M-I LLC (1)
Biological treatment	Microorganism	Dana (5)	ExxonMobil (3)	RAMOT (3)	Battelle Memorial Institute (2)	Petrozyme Technologies (2)
	Activated sludge	Renewable Fibers (1)	IHI (1)	Samsung Petrochemical (1)		
Chemical treatment	Oxidation	Dana (4)	POSCO (2)	RIST (2)	GE Ionics (1)	Oriental Chemical (1)
	Coagulation	Nalco Chemical (2)	H ₂ O Tech (1)	Daqing Dafeng Oilfield Technology (1)	Dana (1)	High Grade Technology (1)
New-Tech	electrolysis	US Department of Energy (1)	Tiernan, Joan E. (1)	Satoh, Yukimasa (1)	Hitachi Kyowa Eng (1)	Hitachi (1)
	electro-coagulation	H ₂ O Tech (1)				
	Magnetic Separation	Kawasaki Heavy (1)				

은 Nippon Kasei Chemice사가 팽창 흑연을 이용하여 증유나 윤활유 등을 흡착하는 기술을 3건 출원하였으며 Landry, Rene James는 ‘Oil-water separator’란 제목으로 미국에 3건의 특허를 출원하였다. 중력분리 기술은 BP사가 API oil/water separator를 이용한 특허를 출원하였고, ConocoPhillips사도 역시 API oil/water separator를 이용하여 oil을 분리하는 특허를 출원하였다. 원심력을 이용한 분리 기술은 Shinnitsuka Kankyo Eng사와 Nippon Steel사가 원심분리 장치를 이용하여 물속에 포함되어 있는 oil을 제거하는 특허를 공동으로 3건을 출원하였고, Energy BioSystems사는 hydrocyclone를 이용하여 고형물이 약 50 μ m의 길이를 갖는 입자를 포함하는 물, 유기체, 고형물 에멀션을 분리하기 위한 방법 및 장치에 관한 특허를 출원하였으며 Carroll, Noel은 cyclone separator를 이용하여 물과 oil의 혼합물로부터 oil류를 회수하는 시스템에 대한 특허를 출원하였다. 응집을 이용한 분리 기술은 Petrik, Viktor Ivanovich는 팽창한 흑연과 탄소질 Nanocrystal의 혼합물을 탄소질 혼합물로 사용하여 석유 제품 또는 화학적 오염물을 제거하는 기술의 특허를 한국, 일본, 미국에 2001년에 출원하였고, Nalco Chemical에서는 1992년, 1995년, 2000년에 킬레이트 화합물, 계면활성제, 분산 공중합체를 이용하여 응집과 응결의 방법으로 산업폐수나 물에서 oil을 제거하는 방법에 대한 특허를 출원하였다. Skimmer를 이용한 처리방법에 대한 특허는 Texaco사에서 출원한 특허에 나타나 있으며 Skimmer 및 중력분리와 나노필터를 이용하여 Offshore petroleum drilling platform으로부터 산출된 생산수와 같은 탄화수소 액체를 포함한 수성 매질을 처리하는 방법이 나타나 있다. Battelle

Memorial Institute사는 ‘Treatment method for emulsified petroleum wastes’란 제목으로 중력분리, 응집, 부상법(DAF), 미생물, 펄터, 흡착을 이용하여 oil을 분리하는 기술의 특허를 미국과 유럽에 출원하였다.

생물학적 처리에서 미생물을 이용한 기술은 ExxonMobil사가 호기성과 혐기성 미생물을 이용하여 폐수에 들어있는 유기오염물질, crude oil 등과 같은 오염물을 분해하는 기술의 특허를 출원하였다.

화학적 처리에서 산화를 이용한 방법은 우리나라의 포스코와 포항산업과학연구원이 주요 출원으로 포함되어 있다. 포스코와 포항산업과학연구원은 공동으로 oil 성분을 포함하는 폐수에 철염과 과산화수소와 같은 산화제를 첨가하여 산화시킨 후 응집제 및 고분자 응집제를 넣어 oil 성분과 반응시켜 응집, 침전시키는 특허를 출원하였다.

New-Technology 처리에서 전기분해를 이용한 방법은 Satoh, Yukimasa가 금속함유 분진, 미세금속 분말을 포함한 oil sludge와 oil 함유 폐수를 전기 분해를 이용하여 분리해내는 특허를 출원하였고, 자기를 이용한 방법으로는 Kawasaki Heavy사가 Magnetite이 포함된 자성 산화철을 이용하여 수면위에 부유하는 oil을 분리하는 특허를 출원하였다.

7. 결 론

수처리 기술 분야의 한국, 미국, 일본, 유럽의 특허 184건을 대상으로 한 특허 분석 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 포트폴리오 기본 모델에서 수처리 기술은 기술혁신의 주체인 출원인수와 특허건수가 동시에 증가하는 발전기를 지나 특허건수가 약간 감소하는 성숙기 단계에 해당하는 것으로 나타났다.

(2) 전체 184건 중 미국이 100건을 출원하여 54.3%의 점유율로 전체 특허의 과반수 이상을 차지하고 있으며, 일본은 46건(25.0%), 한국과 유럽은 각각 19건(10.3%)을 출원하였다.

(3) 특허건수로 살펴본 상위 15위인 주요 출원인이 미국국적 출원인과 일본국적 출원인이 대부분을 차지하고 있으며, 주요 출원인의 특허 출원이 전체 특허 출원에서 차지하는 비율이 28.8%로 낮은 것으로 보아 핵심 출원인에 의한 출원 보다는 다양한 출원인들에 의해 특허가 출원되었음을 알 수 있다.

(4) 기술별 점유율을 살펴보면, 물리적 처리 130건(62.5%), 생물학적 처리 59건(28.4%), 화학적 처리 13건(6.3%), New-Tech 6건(2.9%) 순으로 나타났다. 물리적 처리에서 필터가 130건 중 39건으로 23.9%의 점유율로 가장 높게 나타났으며, 생물학적 처리에서는 미생물이 56건(94.9%), 화학적 처리에서는 산화가 11건(68.8%), New-Technology 처리에서는 전기분해가 4건(66.7%)로 가장 높게 나타났다.

(5) 주요 출원인 Dana사는 동결건조된 미생물을 포함하는 dormant bio-oxidizing medium나 enzymatic oxidizing medium을 이용하여 석유화학 기반의 오염물질을 제거하는 특허를 출원하였으며, Nalco Chemical에서는 1992년, 1995년, 2000년에 킬레이트 화합물, 계면활성제, 분산 공중합체를 이용하여 응집과 응결의 방법으로 산업폐수나 물에서 oil을 제거하는 방법에 대한 특허를 출원하였다. Petrik, Viktor Ivanovich는 팽창한 흑연과 탄소질 Nanocrystal의 혼합물을 탄소질 혼합물로 사용하여 석유 제품 또는 화학적 오염물을 제거하는 기술의 특허를 출원하였으며, ConocoPhillips사는 API oil/water separator를 이용하여 oil을 분리하는 특허를 출원하였다.

(6) 우리나라의 경우 미국이나 일본에 비해 수처리 관련 기술력이 취약해 선진국과의 기술격차 해소 및 원천기술 확보를 위한 핵심 기술을 바탕으로 다양한 요소기술 및 기존 공정과의 조합을 통한 최적화 시스템을 제공하는 것이 관건이다.

감 사

본 논문은 지식경제부와 에너지기술평가원의 “에너지자원기술개발사업”의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. <http://www.greencarcongress.com/2010/02/abb-20100201.html#more>.
2. Tellez, G. T., Nirmalakhandan, N. and Gardea-Torresdey, J. L., “Evaluation of Biokinetic Coefficients in Degradation of Oil-field Produced Water under Varying Salt Concentrations,” *Wat. Res.*, **29**(7), 1711-1718(1995).
3. Park, Y. K., Choi, W. C., Jeong, S. Y. and Lee, C. W., “High Value-added Technology of Oilsands,” *Korean Chem. Eng. Res.(HWA-HAK KONGHAK)*, **45**(2), 109-116(2007).
4. Park, K., Han, S. D., Han, H. J., Kang, K. S., Bae, W. and Rhee, Y. W., “Technology Trend of Oil Treatment for Oilsands by the Patent Analysis,” *CLEAN TECHNOLOGY*, **15**(3), 210-223 (2009).
5. Park, K., Han, S. D., Noh, S. Y., Bae, W. and Rhee, Y. W., “Characteristics of Separation of Water/Bitumen Emulsion by Chemical Demulsifier,” *CLEAN TECHNOLOGY*, **15**(1), 54-59(2009).
6. Fakhru'l-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S. and Abidin, Z. Z., “Review of Technologies for oil and Gas Produced Water Treatment,” *J. Hazardous Materials*, **170**(2-3), 530-551(2009).
7. Murray-Gulde, C., Heatly, J. E., Karanfil, T., Rodgers Jr, J. H. and Myers, J. E., “Performance of a Hybrid Reverse Osmosis-constructed Wetland Treatment System for Brackish Oil Field Produced Water,” *Water Res.*, **37**(3), 705-713(2003).
8. Xu, P., Drewes, J. E., Heil, D. and Wang, G., “Treatment of Brackish Produced Water Using Carbon Aerogel-based Capacitive Deionization Technology,” *Water Res.*, **42**(10-11), 2605-2617(2008).
9. Cha, Z., Lin, C., Cheng, C. and Hong, P. K. A., “Removal of Oil and Oil Sheen from Produced Water by Pressure-assisted Ozonation and Sand Filtration,” *Chemosphere*, **78**(5) 583-590(2010).
10. McCormack, P., Jones, P., Hetheridge, M. J. and Rowland, S. J., “Analysis of Oilfield Produced Waters and Production Chemicals by Electrospray Ionisation Multi-stage Mass Spectrometry (ESI-MS),” *Water Res.*, **35**(15), 3567-3578(2001).
11. Shpiner, R., Vathi, S. and Stuckey, D. C., “Treatment of Oil Well “Produced Water” by Waste Stabilization Ponds: Removal of Heavy Metals,” *Water Res.*, **43**(17), 4258-4268(2009).
12. http://www.djaop.co.kr/boxi/bbs/board.php?bo_table=z1_1.