

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/145448 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/66 (2006.01) C02F 1/64 (2006.01)
B09B 5/00 (2006.01) C22B 3/08 (2006.01)
C02F 1/58 (2006.01) C22B 23/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/083009
- (22) 国際出願日: 2016年11月8日(08.11.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-032974 2016年2月24日(24.02.2016) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中谷 友昭 (NAKATANI, Tomoaki); 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1番3号 住友金属鉱山株式会社内 Tokyo (JP). 中島 健 (NAKASHIMA, Takeshi); 〒7928555 愛媛県新居浜市西原町3-5-3 住友金属鉱山株式会社 別子事業所内 Ehime (JP).
- (74) 代理人: 小池 晃, 外 (KOIKE, Akira et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門5丁目13番7号 虎ノ門A&K-I Pビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, KE, KG, KN, KP, KR, 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) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NEUTRALIZATION METHOD USING BOILER ASH

(54) 発明の名称: ボイラー灰を用いた中和処理方法

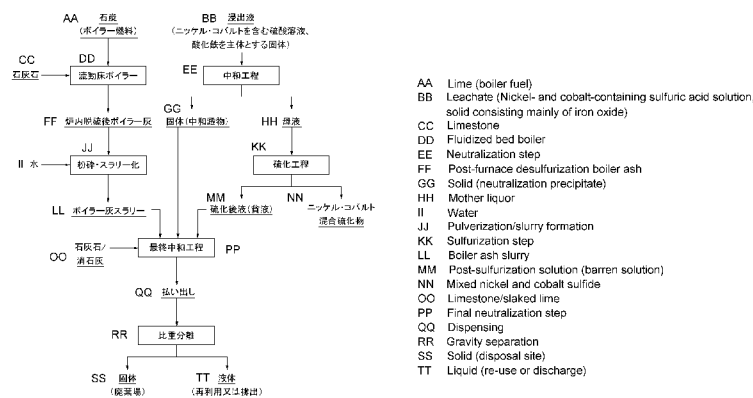


FIG.2

(57) Abstract: Provided is a neutralization method performed for discharging process liquid that is generated in a metal-refining process to the outside of the system, wherein the amount used of a neutralizing agent such as slaked lime is reduced, making it possible to perform efficient neutralization. The neutralization method for neutralizing a solution discharged in a metal-refining process using boiler ash is characterized in that: of the cinders generated inside a fluidized bed boiler, the boiler ash comprises lump ash collected from the blast furnace bottom of the fluidized bed boiler; the cinders are generated by supplying lime, limestone and air to the fluidized bed boiler and incinerating same; and the amount supplied of the limestone is greater than the amount necessary for desulfurization of the effluent gas generated from the fluidized bed boiler.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/145448 A1



金属の製錬プロセスにおいて発生するプロセス液を系外に排出するために行う中和処理において、消石灰等の中和剤の使用量を低減させて、効率的な中和処理を行うことを可能にする中和処理方法を提供する。金属製錬プロセスにて排出された液を、ボイラー灰を用いて中和する中和処理方法であって、ボイラー灰は、流動床ボイラー内で生じる燃え殻のうち、流動床ボイラーの炉底側から回収される塊状灰を含み、燃え殻は、流動床ボイラーに石炭と石灰石と空気を供給して燃焼させて生じ、石灰石の供給量は、流動床ボイラーから生じる排ガスの脱硫に必要な量よりも多いことを特徴とする。

明 細 書

発明の名称： ボイラー灰を用いた中和処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、中和処理方法に関し、より詳しくは、金属製錬プロセスにおいて排出されるプロセス液に対する最終中和処理を効率的に行うことを可能にする中和処理方法に関する。本出願は、日本国において2016年2月24日に出願された日本特許出願番号特願2016-32974を基礎として優先権を主張するものである。

背景技術

[0002] ニッケルや銅等の金属の製錬プロセスから発生するプロセス液（工程液）には、多くの重金属が含まれており、そのプロセス液を環境中（系外）に排出するためには、重金属を除去し、さらにpHを中性付近に調整する排水処理（中和処理）を行う必要がある。

[0003] 具体的に、その中和処理では、発生した酸性のプロセス液に対して中和剤を添加することによってpHを上昇させ、その液中に含まれる重金属を水酸化物として固体化し、濾過処理等の操作で固体と液体に分離する。そして、固液分離されたうちの液体は、排出（排水）又は再利用され、一方で、金属成分を含む固体は、廃棄場で処理される。

[0004] これまで、そのプロセス液に対する中和処理においては、カルシウム系の中和剤が使用され、中性付近までのpH上昇には石灰石を、さらに中性～弱アルカリ性へのpH上昇には消石灰を用いて処理することが一般的であった。石灰石は比較的安価であるものの、消石灰は石灰石に比べて高価で、処理すべきプロセス液の量の増加に伴って、中和剤の使用量（必要量）も増大することになっていた。

[0005] このように、中和剤の使用量は、処理対象のプロセス液の量によって、さらには、プロセス液の酸性度や含まれる重金属濃度等によって変化するが、如何なる金属の製錬プロセスにおいても、コスト削減の観点から、中和剤の

使用量を低減すること、特に消石灰のような単価の高い中和剤の使用量を低減することが望まれている。

[0006] 中和剤としてボイラー灰を使用する技術に関連して、例えば、特許文献1には、燃焼装置の火炉あるいは焼却炉の空塔部にカルシウム系脱硫剤を供給して排ガス中の硫黄酸化物を除去する排煙脱硫方法が記載されている。

[0007] また、特許文献2には、循環流動床燃焼室内の硫黄分捕捉条件に合致する寸法の最適石灰石粒子を生成し、更に、旧式の直接燃焼ボイラからのホットガス流をドライスクラブすることによって硫黄分を捕捉するのに使用できる粒度に石灰石粒子を最適化するか、又は循環流動床燃焼室内で継続的に硫黄分を捕捉するのに適した寸法に石灰石粒子に詰め固め、石灰石の損失を相当減少させる方法及び装置が記載されている。

[0008] また、特許文献3には、火力発電所等のボイラから排出される排ガスを冷却塔で冷却し、吸収塔において、冷却塔で冷却した排ガス中に含有する硫黄酸化物から石灰石スラリーで亜硫酸カルシウムを生成し、この亜硫酸カルシウムから種晶となる石膏スラリーで硫酸カルシウムを生成することにより排ガス中の硫黄酸化物を除去するために、吸収塔循環タンク内に、石灰石スラリーは石灰石スラリー槽から供給して張り込み、石膏スラリーは遠心分離機排水槽から供給して張り込む方法が記載されている。

[0009] しかしながら、特許文献1乃至3には、ボイラーによる燃焼によって生じたボイラー灰に関して有効利用することについては記載されていない。

[0010] 中和剤としてボイラー灰を使用する技術としては、特許文献4が知られている。特許文献4には、流動床ボイラーの燃焼後に得られる灰状のボイラー灰や、このボイラー灰に水分を添加してスラリー状としたボイラー灰スラリーを中和剤として使用することが記載されている。

[0011] しかしながら、このようなボイラー灰は消石灰よりも中和能力が小さいので、消石灰の代替とするには多量に必要となる。ところが、石炭ボイラーや流動床ボイラーでは、灰状のボイラー灰の発生量は少ないので、消石灰の使用量を十分に低減するには至らなかった。特許文献4には、中和に適してい

る灰の種類やボイラーに添加する石灰石の量については記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開平06－205931号公報

特許文献2：特開平10－026334号公報

特許文献3：特開2009－095698号公報

特許文献4：特開2014－105367号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] そこで、本発明は、上述した実情に鑑みてなされたものであり、金属の製錬プロセスにおいて発生するプロセス液を系外に排出するために行う中和処理（最終中和処理）において、消石灰の使用量を低減させて、効率的な中和処理を行うことを可能にする中和処理方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上述の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、流動床ボイラーで発生するボイラー灰中の塊状焼結塊が潜在的な中和能力を有していることを見出した。本発明者らは、これらを利用すべく鋭意検討し、焼却飛灰を排ガス中に浮遊させて回収することにより、焼却飛灰の焼結塊への混入や固着を抑制し、焼結塊の中和能力を向上できることを見出した。さらに、本発明者らは、ボイラーに供給する石灰石量を、排ガスの脱硫に必要な量よりも増やすことにより、ボイラー底部で反応を促進するための固体粒子として用いる砂材の割合を低減し、焼結塊の中和能力を向上できることを見出した。

[0015] このような焼結塊を中和剤として用いることによって、プロセス液の中和処理において使用する消石灰等の中和剤の使用量を効果的に低減させることができることを見出し、本発明を完成させた。

[0016] 即ち、上記目的を達成するための本発明の一態様は、金属製錬プロセスに

て排出された液を、ボイラー灰を用いて中和する中和処理方法であって、ボイラー灰は、流動床ボイラー内で生じる燃え殻のうち、流動床ボイラーの炉底側から回収される塊状灰を含み、燃え殻は、流動床ボイラーに石炭と石灰石と空気を供給して燃焼させて生じ、石灰石の供給量は、流動床ボイラーから生じる排ガスの脱硫に必要な量よりも多いことを特徴とする。

[0017] 本発明の一態様によれば、C a品位が高く、ボイラーの底部から容易に回収できる塊状灰を含むボイラー灰を中和処理に用いることで、ボイラー灰の有効利用ができると共に金属の製錬プロセスにおいて消石灰の使用量を低減させて、効率的な中和処理を行うことが可能になる。

[0018] このとき、本発明の一態様では、ボイラー灰に排ガス中に浮遊する粉状灰を回収したものを混ぜた灰を用いて中和してもよい。

[0019] 排ガス中に浮遊する粉状灰は塊状灰に比べC a品位がやや低いが、ボイラー灰に混ぜて中和に用いて有効利用することもできる。

[0020] また、本発明の一態様では、石灰石の含有するカルシウム分の量は、流動床ボイラーに供給される硫黄分を回収するのに必要な化学量論量の2.3倍以上、20倍以下であってもよい。

[0021] 石灰石を排ガスの脱硫に必要な量よりも増やすことにより、ボイラー底部で反応を促進するための固体粒子として用いる砂材の割合を低減し、焼結塊の中和能力を向上することができる。

[0022] また、本発明の一態様では、ボイラー灰をスラリーとしたボイラー灰スラリーを中和剤として用いてもよい。

[0023] ボイラー灰をスラリー化することで、中和処理を行う際に取扱いが容易になる。

[0024] また、本発明の一態様では、ボイラー灰を粉砕した粉砕後ボイラー灰、あるいはボイラー灰を粉砕するとともにスラリーとしたボイラー灰スラリーを中和剤として用いてもよい。

[0025] 大粒径の粒子を粉砕することでボイラー灰の表面積が大きくなり中和能力を向上することができる。

- [0026] また、本発明の一態様では、ボイラー灰を大粒径側と小粒径側に分級し、その小粒径側を用いて中和を行い、大粒径側を前記流動床ボイラーに供給し底部に敷き詰めてもよい。
- [0027] このようにすれば、ボイラー底部で反応を促進するための固体粒子（流動層）として用いる砂材を置き換えられ、得られる焼結塊のCa品位を安定的に高めることができる。
- [0028] また、本発明の一態様では、金属製錬プロセスは、ニッケル酸化鉱石からニッケル及びコバルトを回収する湿式製錬プロセスであり、浸出工程、固液分離工程、中和工程、硫化工程を経て得られた硫化処理後の液に対する中和処理に用いられるとしてもよい。
- [0029] ボイラー灰を用いた中和処理は、例えば、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬プロセスに好適に用いることができる。

発明の効果

- [0030] 本発明によれば、金属の製錬プロセスにおいて発生するプロセス液に対する中和処理において、中和剤の使用量を効果的に低減させることができ、効率的な中和処理を行うことができる。

図面の簡単な説明

- [0031] [図1]図1は、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬プロセスの工程図である。
- [図2]図2は、ニッケルの湿式製錬プロセスにて発生した貧液に対する最終中和処理において、流動床ボイラー灰を中和剤として添加して中和する流れを示すフロー図である。

発明を実施するための形態

- [0032] 以下、本発明に係る中和処理方法の具体的な実施形態（以下、「本実施の形態」という。）について、以下の順序で詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で種々の変更が可能である。

1. 概要
2. 流動床ボイラー及びそのボイラー灰

3. 中和処理方法

3-1. ニッケル酸化鉱石の湿式製錬方法

3-2. 中和処理方法

[0033] <1. 概要>

本実施の形態に係る中和処理方法は、例えばニッケルや銅等の金属製錬プロセスにて排出されたプロセス液（工程液）を系外に排出するために行う中和処理（以下、「最終中和処理」ともいう。）の方法であって、その処理コストを低減させて効率的な中和処理を可能にするものである。

[0034] 具体的に、本実施の形態に係る中和処理方法は、中和剤として、流動床ボイラーの燃焼後に得られるボイラー灰であって、燃料である石炭由来の硫黄分を、石灰石を添加して脱硫しながら燃焼させて得られたボイラー灰を用いて中和処理を施すことを特徴としている。

[0035] 詳しくは後述するが、流動床ボイラーでは、ボイラー燃料である石炭と共に、石炭の硫黄分を除去する脱硫処理のための石灰石が投入されて燃焼される。このことから、流動床ボイラー灰には、その脱硫処理のために投入された石灰石に由来するCaが残存している。したがって、この流動床ボイラー灰を中和処理に用いることによって、ボイラー灰中に含まれるCaによりプロセス液に対する中和を行うことができる。

[0036] このような中和処理方法によれば、金属製錬プロセスにて発生したプロセス液の中和処理にあたって投入添加する消石灰等の中和剤の使用量を効果的に低減させることができ、これにより、効率的な中和処理を行うことが可能となる。

[0037] また、流動床ボイラー灰は、これまで産業廃棄物として廃棄されることが一般的であった。そして、その廃棄に際しては、ボイラー灰中に未反応のアルカリ分が残存することから、そのアルカリを中和するための専用の処理を行うことが必要であった。しかしながら、本実施の形態のように、その流動床ボイラー灰をプロセス液に対する中和処理の中和剤として用いることによって、ボイラーからの廃棄物量を低減させることができるとともに、ボイラ

一灰中のアルカリ分を有効に活用することができるので、その廃棄処理に要する処理コストを効果的に削減することができる。

[0038] 流動床ボイラーで発生する燃え殻においては、ボイラー灰中の塊状焼結塊が潜在的な中和能力を有している。流動床ボイラーでは本焼結塊と焼却飛灰が発生するが、焼却飛灰は表面積が高い反面、前記焼結塊に比べCa品位が低いことや酸性ガスを多量に吸収することにより中和能力があまり残っていない。一方で、塊状の焼結塊はCa品位が比較的高く、ボイラーの底部に保つことができるため、結果として未反応の部分が残る場合がある。

[0039] この未反応の部分は、焼却飛灰を排ガス中に浮遊させて回収することにより、焼却飛灰の焼結塊への混入や固着を抑制し、焼結塊の中和能力を向上させる。さらに、ボイラーに供給する石灰石量を、排ガスの脱硫に必要な量よりも増やすことにより、ボイラー底部で反応を促進するための固体粒子として用いる砂材の割合を低減し、焼結塊の中和能力を向上することができる。

[0040] このような焼結塊を中和剤として用いることによって、プロセス液の中和処理において使用する消石灰等の中和剤の使用量を効果的に低減させることができる。

[0041] <2. 流動床ボイラー及びそのボイラー灰>

ここで、流動床ボイラーの燃焼により生じるボイラー灰についてより詳しく説明する。なお、本発明におけるボイラー灰とは、流動床ボイラー内で生じる燃え殻のうち、主に流動床ボイラーの炉底側から回収される塊状灰のことを指すが、流動床ボイラーの排ガス中に浮遊するような粉状灰が混入していてもよい。また、別々に回収した塊状灰と粉状灰を混合したものを中和剤として用いてもよい。

[0042] 一般的に、石炭を利用したボイラーの燃焼方法には、例えば、固定床方式、噴流床方式、流動床方式等がある。具体的に、固定床方式では、投入された塊状の石炭が、静止した状態で空気と反応して燃焼され、あるいはガス化される。しかしながら、この固定床方式では、燃焼のために大量の過剰空気を必要とし、ボイラー効率が低く大型化し難いという点から装置規模に限界

がある。また、噴流床方式では、ボイラーに投入した微粉状の石炭を空気と共に噴出して燃焼させる方法である。この噴流床方式では、燃焼性が良く、過剰空気も少なく済むものの、微粉炭を使用しなければならないという制限がある。

[0043] 一方で、流動床方式は、粒状の石炭を、気流によって浮遊・流動化している珪砂等の流動層に投入して燃焼させる方式である。この流動床方式では、流動床内の熱伝達が良いため、ボイラーを小型化することができ、また、1000℃以下程度の低温での燃焼が可能であるため、固定床方式と比較して燃焼ガス中におけるNO_x濃度が低く、低品位の石炭を使用することができるといったメリットがある。

[0044] この流動床方式のボイラー（流動床ボイラー）では、その炉内にボイラー燃料の石炭と共にCa源が投入され混合される。このCa源は、石炭由来の硫黄分を除去（脱硫処理）するために使用され、炉内では、脱硫処理を行いながら石炭が燃焼されて、ボイラー灰が発生することになる。なお、流動床ボイラーに関する技術としては、例えば特許文献1～4に開示されるようなものがある。

[0045] 脱硫処理に使用されるCa源としては、消石灰（Ca(OH)₂）、生石灰（CaO）、石灰石（CaCO₃）等のアルカリ成分を用いることができる。排ガス中の三酸化硫黄の全量を捕集するためには、ボイラーに供給される硫黄分の全量を石膏（CaSO₄）に変換するだけの化学量論量が必要である。例えば、石炭中に含まれる単体硫黄に対して、CaO、Ca(OH)₂であれば1倍以上のカルシウム分を供給する必要がある。石灰石（CaCO₃）としてカルシウム分を供給する場合は、CaCO₃は二酸化炭素（炭酸）の中和塩であるから中和能力が低く、化学量論量（モル基準）の2.3倍以上を供給することが好ましく、より好ましくは2.6倍以上を供給する。化学量論量を超えて供給されたカルシウム分は焼結塊として回収できる。

[0046] ボイラー内で加熱されたCaCO₃は分解して中和能力の高いCaOを生じる。この反応の原料はCaCO₃のみであるので、ボイラー内のCO₂分圧（

すなわち逆反応速度)が一定とすると、石灰石の投入量を増やすほどCaOを多く得ることができる。ただし、反応効率を確保するには、石灰石を投入してから焼結塊を回収するまでの反応時間(滞留時間)を確保し、石灰石を反応温度まで加熱することが望ましいことから、石灰石の投入量は硫黄分を回収するのに必要な化学量論量(モル基準)の20倍以下、より好ましくは11.5倍以下とするのが安全である。

[0047] 本実施の形態においては、流動床ボイラー灰を、例えばニッケルや銅等の金属製錬プロセスにおいて発生したプロセス液に対する中和処理(最終中和処理)の中和剤として用いる。これにより、ボイラー灰中のCa分を中和処理において有効に活用することができ、その中和処理に用いるべき消石灰等の中和剤の使用量を効果的に低減させることが可能となる。

[0048] 焼結塊は、CaOやCaCO₃を多く含有しているが、焼き固められて粒径が大きくなっている。そこで、中和剤に適した大きさになるように粉砕して粉砕後ボイラー灰とすることが望ましい。粉砕には、ボールミル等の公知の粉砕方法を用いることができる。粉砕は、粉砕後ボイラー灰の最大粒径が75 μm以下となるようにするのがよい。75 μm以下であれば、中和反応を速やかに行うことができる。粉砕後の最小粒径は1 μm以上となるようにするのがよい。1 μm以上であれば、少ないエネルギーと少ない処理時間で粉砕を完了することができる。1 μm未満まで粉砕しても、粉砕時間を長く要する割に中和工程の時間はあまり短縮されない。なお、本発明でいう平均粒径は、具体的には、レーザー回折法(マイクロトラック(登録商標)法)による質量基準の中位径(D50)または、ふるい分け法による質量基準の中位径(D50)を指している。

[0049] サイクロンや篩による分級を行って、平均粒径が75 μm以下の小粒径側と平均粒径が75 μm以上の大粒径側とに分離し、小粒径側を中和に用いて、大粒径側の一部または全部をボイラーに供給し底部に敷き詰めるようにしてもよい。このようにすれば、ボイラー底部で反応を促進するための固体粒子(流動層)として用いる砂材を置き換えられ、得られる焼結塊のCaO品

位や CaCO_3 品位を安定的に高めることができ、中和工程で効果的に用いることができる。なお、分級は、粉砕の前に行ってもよく、粉砕の後に行ってもよく、前と後の両方で行ってもよい。

[0050] <3. 中和処理方法>

以下、より具体的に、本実施の形態に係る中和処理方法について説明する。ここで、本実施の形態に係る中和処理方法を、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬プロセスにて発生したプロセス液である貧液に対する中和処理に適用した場合を例に挙げて説明する。

[0051] <3-1. ニッケル酸化鉱石の湿式製錬方法>

先ず、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬プロセス（方法）の概要を説明する。なお、ここでは、高温加圧酸浸出法（HPAL法）を用いた湿式製錬方法を具体例として説明する。

[0052] 図1は、ニッケル酸化鉱石の高温加圧酸浸出法による湿式製錬方法の工程図である。図1に示すように、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬方法は、低ニッケル品位のニッケル酸化鉱石からニッケル及びコバルトを浸出する浸出工程S11と、得られた浸出スラリーから浸出液と浸出残渣とに固液分離する固液分離工程S12と、浸出液を中和しニッケル及びコバルト回収用の母液と中和澱物スラリーとに分離する中和工程S13と、母液である硫酸溶液に硫化水素ガスを吹き込んで硫化処理を行いニッケル及びコバルトを含む混合硫化物と貧液とを得る硫化工程S14とを有する。

[0053] (1) 浸出工程

浸出工程S11では、ニッケル酸化鉱石のスラリーに硫酸を添加し、 $220 \sim 280^\circ\text{C}$ の温度下で攪拌処理して、浸出液と浸出残渣とからなる浸出スラリーを形成する。浸出工程S11では、例えば高温加圧容器（オートクレーブ）が用いられる。

[0054] 浸出工程S11で用いるニッケル酸化鉱石としては、主としてリモナイト鉱及びサプロライト鉱等のいわゆるラテライト鉱が挙げられる。このラテライト鉱のニッケル含有量は、通常 $0.8 \sim 2.5$ 重量%であり、水酸化物又

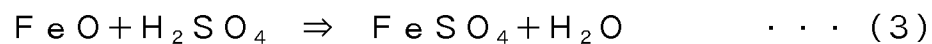
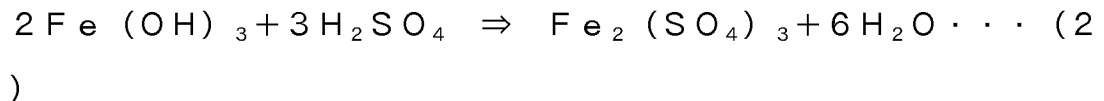
はケイ苦土（ケイ酸マグネシウム）鉱物として含有される。また、鉄の含有量は、10～50重量%であり、主として3価の水酸化物（ゲーサイト）の形態であるが、一部2価の鉄がケイ苦土鉱物に含有される。

[0055] 具体的に、浸出工程S11においては、下記の式（1）～（5）で表される浸出反応と高温熱加水分解反応が生じ、ニッケル、コバルト等の硫酸塩としての浸出と、浸出された硫酸鉄のヘマタイトとしての固定化が行われる。ただし、鉄イオンの固定化は完全には進行しないため、通常、得られる浸出スラリーの液部分には、ニッケル、コバルト等の他に2価と3価の鉄イオンが含まれる。

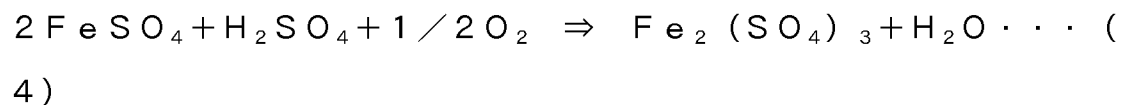
[0056] ・浸出反応



（なお、式中Mは、Ni、Co、Fe、Zn、Cu、Mg、Cr、Mn等を表す。）



・高温熱加水分解反応



[0057] （2）固液分離工程

固液分離工程S12では、浸出工程S11で形成される浸出スラリーを多段洗浄して、ニッケル及びコバルトを含む浸出液と浸出残渣とを得る。

[0058] 固液分離工程S12における多段洗浄方法としては、特に限定されるものではないが、ニッケルを含まない洗浄液で向流に接触させる連続向流洗浄法（CCD法：Counter Current Decantation）を用いることが好ましい。これによって、系内に新たに導入する洗浄液を削減できるとともに、ニッケル及びコバルトの回収率を95%以上とすることが

できる。

[0059] (3) 中和工程

中和工程 S 1 3 では、分離された浸出液の酸化を抑制しながら、その浸出液の pH が 4. 0 以下、好ましくは 3. 2 ~ 3. 8 となるように炭酸カルシウム等の中和剤を添加し、ニッケル及びコバルト回収用の母液と 3 価の鉄を含む中和澱物スラリーとを形成する。中和工程 S 1 3 では、このようにして浸出液の中和処理を行うことで、高温加圧酸浸出による浸出工程 S 1 1 で用いた過剰の酸の中和を行うとともに、溶液中に残留する 3 価の鉄イオンやアルミニウムイオン等の不純物成分の除去を行う。なお、浸出液の pH が 4. 0 を超えると、ニッケルの水酸化物の発生が多くなる。

[0060] (4) 硫化工程

硫化工程 S 1 4 では、中和工程 S 1 3 において得られたニッケル及びコバルト回収用の母液である硫酸溶液に対して硫化水素ガスを吹き込んで硫化反応を生じさせ、ニッケル及びコバルトを含む混合硫化物（ニッケル・コバルト混合硫化物）と硫化後液（貧液）とを生成する。なお、母液中に亜鉛が含まれる場合には、硫化反応によりニッケル及びコバルトの混合硫化物を形成させるに先立って、亜鉛を硫化物として選択的に分離する処理を行うことができる。

[0061] 母液は、上述のように浸出液を中和処理して得られた、ニッケル及びコバルトを含む硫酸水溶液である。具体的には、例えば、pH が 3. 2 ~ 4. 0 で、ニッケル濃度が 2 ~ 5 g / L、コバルト濃度が 0. 1 ~ 1. 0 g / L であり、また不純物成分として、例えば鉄、マグネシウム、マンガンの何れか 1 つ以上を少なくとも含む不純物金属元素を含有する硫酸溶液を用いることができる。不純物金属成分は、浸出の酸化還元電位、オートクレーブの操業条件、及び鉱石品位により大きく変化するが、一般的には、鉄、マグネシウム、マンガン、その他の不純物金属元素が数 g / L 程度含まれている。

[0062] ここで、硫酸水溶液に含まれる不純物金属成分である鉄、マンガン、アルカリ金属、及びマグネシウム等のアルカリ土類金属は、回収するニッケル及

びコバルトに対して比較的多く存在するが、この硫化工程 S 1 4 において形成される硫化物としての安定性は低い。そのため、これらの金属不純物は、形成される硫化物に含有されることはなく、形成された硫化物を除去して得られる貧液中に含有されることになる。なお、この貧液は、pH が 1. 0 ～ 3. 0 程度である。

[0063] このように、硫化工程 S 1 4 では、不純物含有の少ないニッケル及びコバルトの混合硫化物と、ニッケル濃度を低い水準で安定させた貧液とが生成され回収される。なお、回収方法としては、硫化反応により得られた硫化物のスラリーをシックナー等の沈降分離装置を用いて沈降分離処理することによって行うことができ、沈殿物である硫化物がシックナーの底部より分離回収され、水溶液成分がオーバーフローして貧液として回収される。

[0064] < 3 - 2. 中和処理方法 >

上述したように、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬方法の硫化工程 S 1 4 を経て得られた貧液は、鉄、マグネシウム、マンガンの何れか 1 つ以上を少なくとも含む不純物金属のイオンを含有している。そのため、このニッケルの製錬方法にて排出されたプロセス液（工程液）である貧液を系外に排出するにあたっては、貧液中の酸を中和し、またその貧液中の残留金属イオンを除去する中和処理（最終中和処理）を施すことが必要となる。また、この貧液を、上述した湿式製錬プロセスに繰り返し用いる場合においても、不純物成分を極力低減させた状態とするために中和処理を施すことが好ましい。

[0065] 従来、この貧液に対する中和処理では、中和に必要な pH を達成するために、例えば石灰石や消石灰等の高アルカリ性の中和剤を用いて行っていた。しかしながら、このような高アルカリ性の中和剤は、硫化工程 S 1 4 からの貧液の発生量が多くなってその使用量が多くなると煩雑な前処理と前処理設備が必要となる。また、他の中和剤に対してコスト面で比較的有利な消石灰等の中和剤であっても、処理すべき貧液量が多くなるに伴ってその使用量が膨大になると、仕上がりコストへの影響度が大きいという問題がある。

[0066] そこで、本実施の形態においては、この製錬プロセスにて発生したプロセ

ス液である貧液に対する中和処理において、中和剤として、流動床ボイラーの燃焼後に得られるボイラー灰であって、燃料である石炭由来の硫黄分を、石灰石を添加して脱硫しながら燃焼させて得られたボイラー灰、すなわち炉内脱硫後ボイラー灰を用いる。

[0067] 図2は、ニッケルの湿式製錬プロセスにて得られた硫化後液である貧液（プロセス液）に対して、流動床ボイラーから発生した炉内脱硫後ボイラー灰を中和剤として用いて最終中和処理を行う流れを示すフロー図である。

[0068] この図2に示すように、硫化処理後に回収された貧液は、最終中和処理のための中和処理槽に移送されて投入される。一方で、その中和処理槽には、中和処理のための中和剤として、消石灰や石灰石が投入添加される。このとき、中和剤としては、消石灰や石灰石と共に、その中和剤の一部として流動床ボイラーから生じた炉内脱硫後ボイラー灰が投入添加される。

[0069] 中和剤の一部として用いる炉内脱硫後ボイラー灰は、流動床方式のボイラーの炉内に、ボイラー燃料である石炭と共にその石炭の脱硫処理に用いる石灰石を投入して燃焼することで得られたボイラー灰である。上述したように、この炉内脱硫後のボイラー灰には、脱硫処理のために用いられた石灰石に由来するCa分が残存しているため、その残存Caに基づいて、このボイラー灰を貧液に対する中和処理のための中和剤として効果的に使用することができる。特に、ボイラー灰としての塊状灰は、過剰に石灰石を加えたことによる未反応のCa分を多く含むため、効率的な中和処理を行うことが可能になる。

[0070] ここで、中和剤として用いるボイラー灰の添加量としては、特に限定されるものではなく、処理対象となるプロセス液の量やそのプロセス液中の酸濃度、不純物成分の含有量等によって、適宜決定することができる。また、その添加量の上限值についても、特に限定されず、ボイラー灰の添加量を増加させるに従って、同時に添加する消石灰等の中和剤の使用量をより効果的に低減させることができる。

[0071] また、このボイラー灰は、灰の状態のままでも所定量を中和処理槽に添加

することによって使用することができるが、予め水分を添加してスラリー状態としたボイラー灰スラリーして用いることが好ましい。ボイラー灰は、水分の添加と同時に、水分の添加の前か、水分の添加の後に粉碎して粒径を揃えることが望ましい。このように、ボイラー灰スラリーを中和剤として使用し、プロセス液を中和する前あるいは中和反応時に中和処理槽に添加することによって、取扱いが容易になるとともに、炉内脱硫後ボイラー灰中の未反応のCa分を効率よく利用することができる。また、スラリー状態とすることによって、例えば送液ポンプ等を用いた自動供給を効率的に行うことができる。

[0072] また、そのボイラー灰スラリーのスラリー濃度としては、特に限定されないが、20.0重量%以下とすることが好ましい。ボイラー灰スラリーのスラリー濃度が20.0重量%を超える場合、そのボイラー灰スラリーを添加した後の中和物を含む中和処理後スラリーの粘性が高くなり、その中和処理後スラリーを後工程の払い出し処理や比重分離処理に移送させるためのポンプ送液に影響を及ぼす可能性がある。なお、スラリー濃度が低過ぎると、中和処理槽内の液量が増えて固液分離操作に負荷が掛かる可能性や、ポンプ運転に伴う消費電力が大きくなる可能性がある。そのため、スラリー濃度の下限値については、操業管理の観点から、上述した固液分離操作の負荷量やポンプの消費電力等を勘案して適宜調整することが好ましい。

[0073] なお、中和剤として添加したボイラー灰は、中和処理にて生じる中和澱物と共に沈殿する。そのため、このボイラー灰を中和剤として用いた場合でも、中和処理後の上澄み液の清澄度に影響は見られず、中和処理後の固液分離処理においても悪影響を与えることはない。

[0074] 以上詳述したように、本実施の形態に係る中和処理方法では、金属の製錬プロセスにて発生したプロセス液に対する最終中和処理において、流動床ボイラーの燃焼後に得られるボイラー灰であって、燃料である石炭由来の硫黄分を石灰石を添加して脱硫しながら燃焼させて得られたボイラー灰を中和剤として用いて中和処理を行う。

[0075] このような中和処理方法によれば、消石灰や石灰石等の中和剤の使用量を効果的に低減させることができ、中和処理コストを減らして効率的な処理を行うことができる。また、使用したボイラー灰中の固形分は中和澱物に含まれるようになるので、中和澱物と共に破棄することによって、流動床ボイラーから発生する処理廃棄物量を低減させることができる。さらに、このようにボイラー灰を中和剤として使用することで、ボイラー灰中の未反応のアルカリ分が消費されるので、そのボイラー灰を別途廃棄処理する場合においても、アルカリ分を中和するための処理コストを大幅に低減させることが可能となる。

[0076] なお、図2にフロー図を示した最終中和処理においては、石灰石を中和剤として用いた第1段階の中和処理と、消石灰を中和剤として用いた第2段階の中和処理とからなる段階的な中和処理を行うことによって、効率的な最終中和処理を行うことができることが知られている。このような場合においても、第1段階及び第2段階のそれぞれの中和処理において、上述したボイラー灰を中和剤の一部として添加することによって、石灰石、消石灰のそれぞれの使用量を効果的に低減させ、最終中和処理にて使用する総中和剤使用量を低減させることができる。

[0077] また、上述した実施の形態においては、ニッケルの製錬プロセスにて発生したプロセス液である貧液に対する中和処理を例としたが、本実施の形態に係る中和処理方法を適用することができるプロセス液としてはこれに限られるものではなく、酸性の溶液であれば、好適に用いることができる。また、そのプロセス液に含まれる重金属や酸の種類についても、特に制限されず、様々な酸性溶液を処理対象として用いることができる。

実施例

[0078] 以下に、本発明についての実施例を説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

[0079] <流動床ボイラー灰の中和剤としての使用の検討>

[実施例1]

実施例１では、流動床ボイラーにより、硫黄品位０．６８重量％の石炭に従来の添加量の３倍に相当するモル比７．８の CaCO_3 （石灰石）を添加して炉内で脱硫し、排ガス中に浮遊する粉状灰を電気集塵機およびバグフィルターによって取り除いた。この過程で、炉底部に分離されたボイラー灰を回収し、このボイラー灰を、水を添加してスラリー化して、スラリー濃度２０重量％のボイラー灰スラリーとした。

[0080] 一方、ニッケル酸化鉱石の湿式製錬方法（ニッケルの湿式製錬プロセス）において、浸出工程、固液分離工程、及び中和工程を経て回収された、ニッケル及びコバルトと、鉄、マグネシウム、マンガン、その他の不純物金属とを含む硫酸水溶液からなる母液に対して、硫化水素ガスを吹き込んでニッケル及びコバルトを含む混合硫化物を形成させる硫化工程を行った後、その硫化工程から排出された貧液（プロセススラリー）を回収した。

[0081] 回収したプロセススラリーを系外に排出するに際しての最終中和処理において、準備したボイラー灰スラリーを中和剤として用いて、液の pH を調整しながらプロセススラリー中の不純物金属を除去する中和処理を行った。具体的には、最終中和工程における中和処理槽にプロセススラリーを収容し、ボイラー灰粉換算で１．９７ｔ／ｈｒの添加量で中和剤であるボイラー灰スラリーを添加していくとともに、消石灰を同時に添加して中和処理を行った。

[0082] その結果、８００ m^3 ／ｈｒのプロセススラリーの pH を５．０から９．０に上げるのに必要な消石灰の添加量が１１．０６ｔ／ｈｒとなり、消石灰のみを中和剤として用いた従来（後述する比較例）の中和処理での添加量１２．４３ｔ／ｈｒと比べて、単位時間当たり１．３７ｔ／ｈｒも消石灰の使用量を減らすことができた。

[0083] このように、炉内脱硫後のボイラー灰を中和剤の一部としてプロセススラリーに添加して中和処理を行うことで、プロセススラリーの中和に必要な消石灰の使用量を大幅に低減できることが分かった。

[0084] なお、ボイラー灰添加後の中和終液の重金属濃度は、ボイラー灰を添加し

ない場合と比較して違いはなかった。このことから、ボイラー灰を中和剤として用いることで、中和処理に悪影響を及ぼすことなく、中和剤使用量を低減させて効率的に且つ効果的に中和処理を行うことができることが分かった。

[0085] <流動床ボイラー灰を用いた中和処理の長期間操業>

[実施例 2]

次に、実施例 2 では、ニッケルの湿式製錬プロセスにおける硫化工程後の貧液（プロセススラリー）を $800 \text{ m}^3/\text{hr}$ の流量で中和処理槽に投入し、そのプロセススラリーに対してボイラー灰を中和剤とした中和処理を 30 日間実施した。なお、実施例 1 と同様のボイラー灰スラリーをボイラー灰粉換算で $1.97 \text{ t}/\text{hr}$ の添加量で中和処理槽に投入添加していき、ボイラー灰スラリーと共に消石灰も中和剤として用いた。

[0086] その結果、消石灰の使用量は、30 日間合計で $7,970.2 \text{ t}$ であった。従来の消石灰のみを用いた中和処理を 30 日間実施したときの消石灰の使用量が $8,948.9 \text{ t}$ であったことから、ボイラー灰スラリーを中和剤の一部として用いて長期間に亘り中和処理を行うことによって、 978.7 t もの量の消石灰を低減させることができた。

[0087] <流動床ボイラーへの石灰石添加量についての検討>

[実施例 3、4]

次に、流動床ボイラーへの石灰石 CaCO_3 添加量を増加させた場合の、中和処理槽での消石灰使用量の低減効果について検討した。

[0088] 具体的には実施例 1 と同じ石炭を用い、実施例 3 として、石灰石を $1.13 \text{ t}/\text{hr}$ (Ca/S モル比 2.6) を添加する場合と、実施例 4 として、この 3 倍量にあたる石灰石を $3.39 \text{ t}/\text{hr}$ (Ca/S モル比 7.8) を添加する場合とで比較した。それぞれの場合で、流動床ボイラーの炉底部に生成したボイラー灰の全量に、それぞれ水を添加してスラリー化し、スラリー濃度 20.0 重量%としたボイラー灰スラリーを、実施例 1 と同じプロセススラリーへ同量添加するとともに、消石灰を同時に添加して中和処理を行っ

た。

[0089] その結果、 $800\text{ m}^3/\text{h r}$ のプロセススラリーのpHを5.0から9.0に上げるのに必要な消石灰の添加量は実施例3の場合は $11.98\text{ t}/\text{h r}$ であり、後述する比較例の場合よりも $0.45\text{ t}/\text{h r}$ の消石灰を節約できた。実施例4の場合は $11.06\text{ t}/\text{h r}$ であり、後述する比較例の場合よりも $1.37\text{ t}/\text{h r}$ の消石灰を節約できた。すなわち、石灰石 CaCO_3 を流動床ボイラーへ従来の3倍量添加して生成させたボイラー灰を中和剤として用いる方が、石灰石を添加した場合に比べ、消石灰をさらに $0.92\text{ t}/\text{h r}$ 削減させることができたことになる。

[0090] [参考例]

流動床ボイラーに添加する石灰石を $0.87\text{ t}/\text{h r}$ (Ca/S モル比2.0)とした点以外は実施例3と同様にして中和処理を行った。その結果、 $800\text{ m}^3/\text{h r}$ のプロセススラリーのpHを5.0から9.0に上げるのに必要な消石灰の添加量は $12.25\text{ t}/\text{h r}$ であり、 $0.18\text{ t}/\text{h r}$ の消石灰を節約できた。

[0091] [比較例]

流動床ボイラーに添加する石灰石を $0.43\text{ t}/\text{h r}$ (Ca/S モル比1.0)とした点以外は実施例3と同様にして中和処理を行った。その結果、 $800\text{ m}^3/\text{h r}$ のプロセススラリーのpHを5.0から9.0に上げるのに必要な消石灰の添加量は $12.43\text{ t}/\text{h r}$ であった。

請求の範囲

- [請求項1] 金属製錬プロセスにて排出された液を、ボイラー灰を用いて中和する中和処理方法であって、
- 前記ボイラー灰は、流動床ボイラー内で生じる燃え殻のうち、前記流動床ボイラーの炉底側から回収される塊状灰を含み、
- 前記燃え殻は、前記流動床ボイラーに石炭と石灰石と空気を供給して燃焼させて生じ、
- 前記石灰石の供給量は、前記流動床ボイラーから生じる排ガスの脱硫に必要な量よりも多いことを特徴とする中和処理方法。
- [請求項2] 前記ボイラー灰に前記排ガス中に浮遊する粉状灰を回収したものを混ぜた灰を用いて前記中和を行う請求項1に記載の中和処理方法。
- [請求項3] 前記石灰石の含有するカルシウム分の量は、前記流動床ボイラーに供給される硫黄分を回収するのに必要な化学量論量の2.3倍以上、20倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の中和処理方法。
- [請求項4] 上記ボイラー灰をスラリーとしたボイラー灰スラリーを中和剤として用いることを特徴とする請求項1に記載の中和処理方法。
- [請求項5] 上記ボイラー灰を粉砕した粉砕後ボイラー灰、あるいはボイラー灰を粉砕するとともにスラリーとしたボイラー灰スラリーを中和剤として用いることを特徴とする請求項1に記載の中和処理方法。
- [請求項6] 前記ボイラー灰を大粒径側と小粒径側に分級し、その小粒径側を用いて前記中和を行い、大粒径側を前記流動床ボイラーに供給し底部に敷き詰めることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の中和処理方法。
- [請求項7] 上記金属製錬プロセスは、ニッケル酸化鉱石からニッケル及びコバルトを回収する湿式製錬プロセスであり、浸出工程、固液分離工程、中和工程、硫化工程を経て得られた硫化処理後の液に対する中和処理に用いられることを特徴とする請求項1～5の何れか1項に記載の中和処理方法。

[図1]

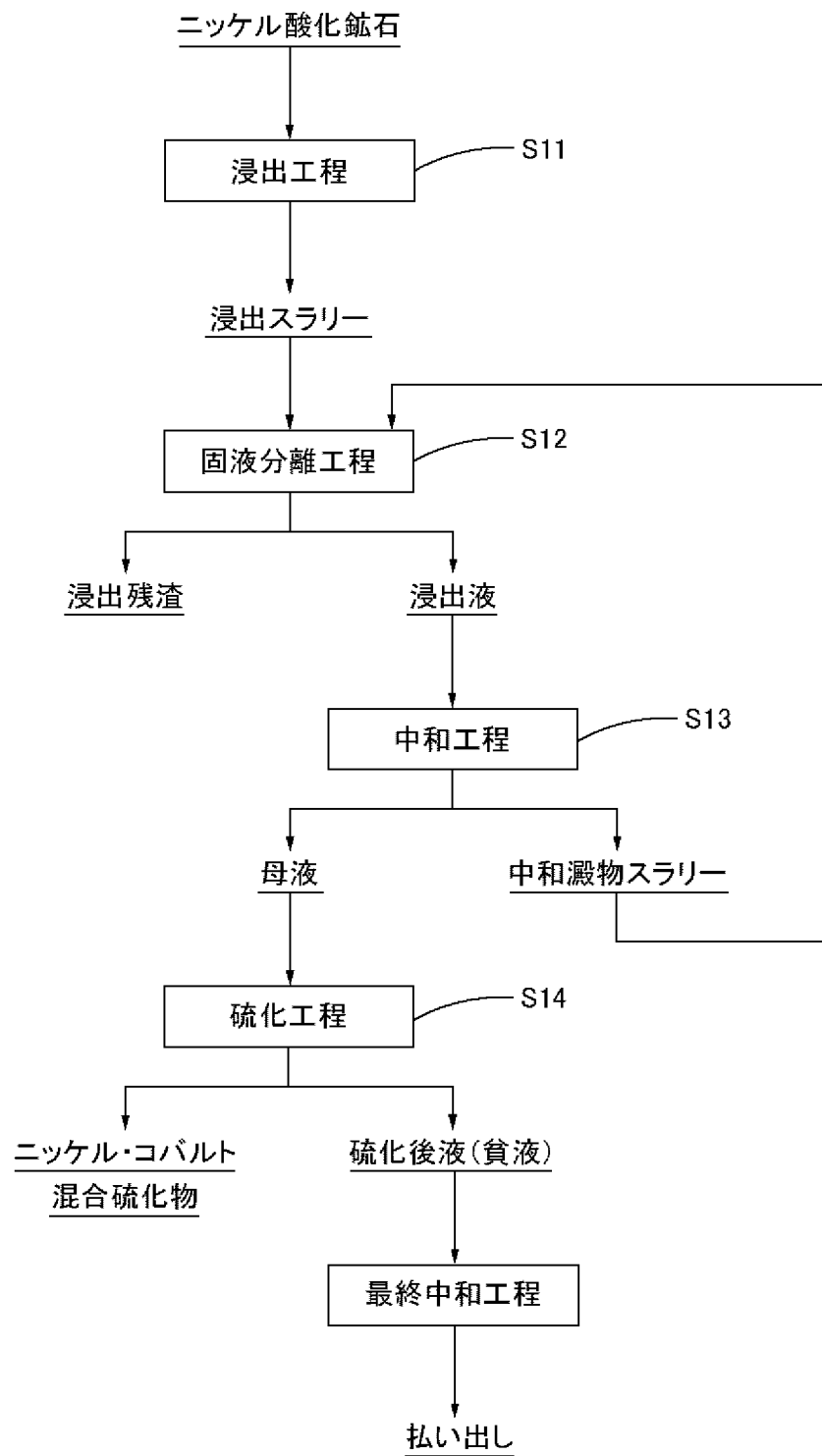


FIG.1

[図2]

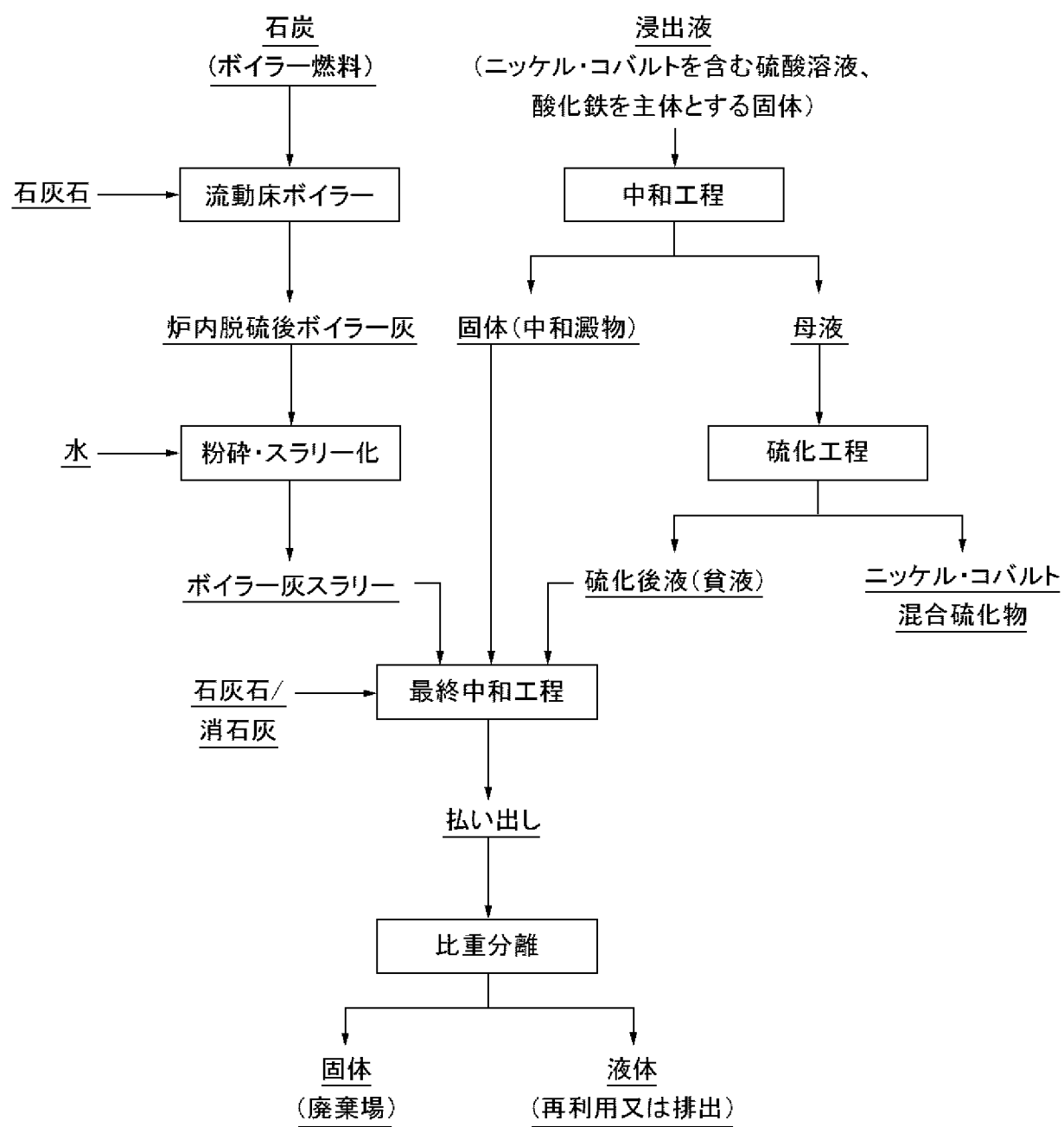


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/083009

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/66(2006.01)i, B09B5/00(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F1/64(2006.01)i, C22B3/08(2006.01)i, C22B23/00(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)

C02F1/00-1/78, B09B1/00-5/00, C22B1/00-61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2014-105367 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 09 June 2014 (09.06.2014), claims; paragraphs [0013], [0014] to [0075]; fig. 1, 2 & US 2015/0299007 A1 paragraphs [0007] to [0079]; claims; drawings & WO 2014/084129 A & EP 2927332 A1 & CA 2892828 A & AU 2013353308 A	1-5, 7 1-7
Y	JP 2007-98296 A (The Chugoku Electric Power Co., Inc.), 19 April 2007 (19.04.2007), entire text; particularly, claims; paragraph [0033] (Family: none)	1-7

☐ 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
07 December 2016 (07.12.16)

Date of mailing of the international search report
20 December 2016 (20.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C02F1/66(2006.01)i, B09B5/00(2006.01)i, C02F1/58(2006.01)i, C02F1/64(2006.01)i, C22B3/08(2006.01)i, C22B23/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C02F1/00-1/78, B09B1/00-5/00, C22B1/00-61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/ JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2014-105367 A（住友金属鉱山株式会社）2014.06.09, 特許請求の範囲、[0013]、[0014] - [0075]、図1、2 & US 2015/0299007 A1 [0007]-[0079]、クレーム、図面 & WO 2014/084129 A & EP 2927332 A1 & CA 2892828 A & AU 2013353308 A	1-5, 7 1-7
Y	JP 2007-98296 A（中国電力株式会社）2007.04.19, 全文、特に特許請求の範囲、[0033]（ファミリーなし）	1-7

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.12.2016

国際調査報告の発送日

20.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小久保 勝伊

4D

9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3421