

(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
2024年8月15日(15.08.2024)



(10) 国際公開番号
WO 2024/166385 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 20/08 (2006.01) *B01D 53/50* (2006.01)
B01D 53/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/004620
- (22) 国際出願日: 2023年2月10日(10.02.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 平木 岳人 (HIRAKI Takehito); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 仲鉢 優臣 (CHUBACHI Masaomi); 〒9808577 宮

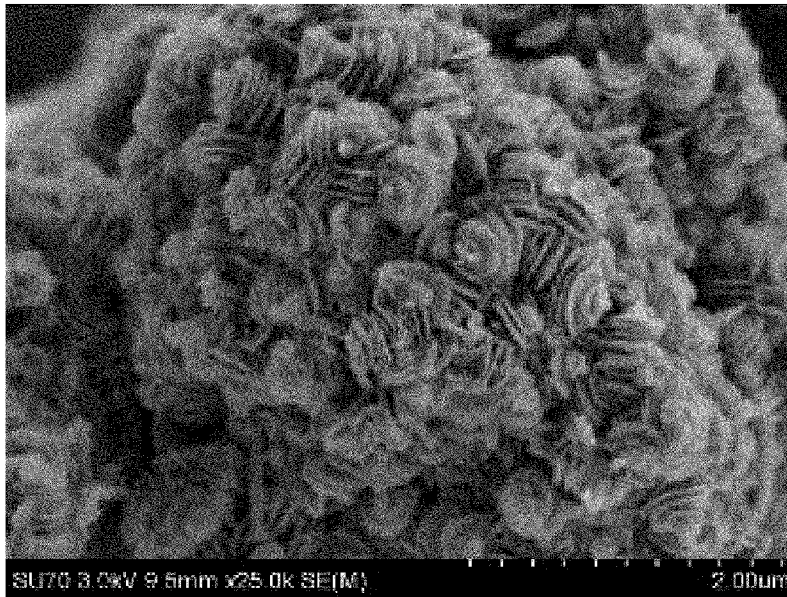
城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

(74) 代理人: 田 ▲ 崎 ▼ 聡, 外 (TAZAKI Akira et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) Title: SULFUR OXIDE REMOVAL MATERIAL, METHOD FOR REMOVING SULFUR OXIDE, AND SULFUR OXIDE REMOVAL DEVICE

(54) 発明の名称: 硫黄酸化物除去材料、硫黄酸化物の除去方法及び硫黄酸化物除去装置



(57) Abstract: The present invention provides: a sulfur oxide removal agent which is an aluminum dross water treatment product and contains aluminum hydroxide; a method for removing sulfur oxide, comprising bringing the sulfur oxide removal agent into contact with a sulfur oxide; and a sulfur oxide removal device inside which the abovementioned sulfur oxide removal agent is provided.

(57) 要約: 本発明は、アルミニウムドロスの水処理物であって、アルミニウム水酸化物を含有する硫黄酸化物除去剤、硫黄酸化物に対し、当該硫黄酸化物除去剤を接触させる硫黄酸化物の除去方法、及び上記硫黄酸化物除去剤を内部に備える硫黄酸化物除去装置を提供する。

[続葉有]



WO 2024/166385 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：

硫黄酸化物除去材料、硫黄酸化物の除去方法及び硫黄酸化物除去装置

技術分野

[0001] 本発明は、硫黄酸化物除去材料、硫黄酸化物の除去方法及び硫黄酸化物除去装置に関する。

背景技術

[0002] 二酸化硫黄等の硫黄酸化物は、石油や石炭など硫黄成分が含まれる化石燃料等が燃焼されるときに発生することが知られている。硫黄酸化物は、喘息や酸性雨などの原因であるため、排ガスなどから硫黄酸化物を除去することが求められている。

[0003] 例えば、化学式 $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ で表されるゲル状水酸化アルミニウムを用いて硫黄酸化物を除去する方法が知られている（例えば、特許文献1）。具体的には、特許文献1には $Al(OH)_3$ を含有する水性懸濁液を吸着材としてフラスコ内に収容し、該水性懸濁液を $100^{\circ}C$ 程度に加熱するとともに二酸化硫黄ガスを流入させることにより、 $Al(OH)_3$ スラリーに二酸化硫黄ガスを吸収させる、高温での湿式の処理方法が開示されている。

[0004] また、硫化水素又は二酸化硫黄を含む排ガスを処理する方法として、酸化アルミニウム又は水酸化アルミニウムを含む脱硫媒体粒子を用い、クラウド反応により処理する方法が知られている（例えば、特許文献2）。具体的には、排ガスにおける硫化水素及び二酸化硫黄の比率が所定の比率となるように、硫化水素及び二酸化硫黄のうち不足しているガスを排ガスに添加した混合ガスを用意し、上記脱硫媒体粒子が充填された移動層に混合ガスを通過させるとともに硫黄の融点以上の温度に加熱し、硫化水素及び二酸化硫黄を反応させた後、硫黄の融点未満の温度に冷却する方法が知られている。

[0005] その他、上記化石燃料を含め、資源の再利用などの有効活用が求められている。再利用可能な資源として、アルミニウム製品を溶解する工程を含む方

法によりリサイクルされるアルミニウムが注目を集めている。アルミニウム産業の国内年間総需要量は、400万トンであると言われている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第4256712号明細書

特許文献2：特開昭55-13620号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献1及び特許文献2の方法は、加熱を伴っており、硫黄酸化物を簡便に処理することができない。

[0008] また、特許文献1及び特許文献2のような水酸化アルミニウムは、アルミニウム鉱石であるボーキサイトから多量のエネルギーを用いて抽出したアルミニウム溶解液から析出させたものである。他方、アルミニウムの加熱溶解工程で産業廃棄物として生じる年間約20万トンのアルミニウムドロスの処理が問題となっている。アルミニウムドロスは、雨水等に晒されると、発熱を伴う反応によりアンモニアが発生するため、何らかの処理が必要となる。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされた発明であり、加熱を伴わない簡便な方法であっても硫黄酸化物を除去することが可能な硫黄酸化物除去剤、硫黄酸化物の除去方法及び硫黄酸化物除去装置を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、上記課題を解決するために以下の手段を提供する。

[0011] (1) 本発明の一態様に係る硫黄酸化物除去剤は、アルミニウムドロスの水処理物であって、アルミニウム水酸化物を含有する。

[0012] (2) 上記(1)の硫黄酸化物除去剤において、前記アルミニウム水酸化物は、 $Al(OH)_3$ 及び $AlOOH$ の一方又は双方であってもよい。

[0013] (3) 上記(1)又は(2)の硫黄酸化物除去剤は、二酸化硫黄除去用の除去剤であってもよい。

- [0014] (4) 本発明の一態様に係る硫黄酸化物の除去方法は、硫黄酸化物に対し、アルミニウムドロスの水処理物であり、アルミニウム水酸化物を含有する硫黄酸化物除去剤を接触させてもよい。
- [0015] (5) 上記(4)の硫黄酸化物の除去方法において、前記アルミニウム水酸化物は、 $Al(OH)_3$ 及び $AlOOH$ の一方又は双方であってもよい。
- [0016] (6) 上記(4)又は(5)の硫黄酸化物の除去方法は、二酸化硫黄に前記硫黄酸化物除去剤を接触させてもよい。
- [0017] (7) 上記(4)～(6)のいずれかの硫黄酸化物の除去方法は、室温において、前記硫黄酸化物に前記硫黄酸化物除去剤を接触させてもよい。
- [0018] (8) 本発明の一態様に係る硫黄酸化物除去装置は、上記(1)～(3)のいずれかの硫黄酸化物除去剤を内部に備える。

発明の効果

- [0019] 本発明によれば、加熱を伴わない簡便な方法であっても硫黄酸化物を除去することが可能な硫黄酸化物除去剤、硫黄酸化物の除去方法及び硫黄酸化物除去装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0020] [図1]本発明の一実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法において使用する装置であって、アルミニウムドロスの処理装置の構成の一例を模式的に示す図である。
- [図2]本発明の一実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法において使用する装置であって、硫黄酸化物除去剤により硫黄酸化物を除去する装置の構成の一例を模式的に示す図である。
- [図3]実施例1の硫黄酸化物除去剤のSEM像である。
- [図4]実施例1の硫黄酸化物除去剤のSEM像であり、図3を拡大した像である。
- [図5]実施例1の硫黄酸化物除去剤をX線回折法により分析した分析結果である。
- [図6]比較例1のアルミニウムドロスのSEM像である。

[図7]比較例1のアルミニウムドロスのSEM像であり、図3を拡大した像である。

[図8]比較例1のアルミニウムドロスをX線回折法により分析した分析結果である。

[図9]比較例2のガス除去剤をX線回折法により分析した分析結果である。

[図10]実施例1、比較例2及び比較例3の試料に二酸化硫黄を接触させた際の経過時間に対する二酸化硫黄濃度の変化を示すグラフである。

[図11]比較例4～比較例8の試料に二酸化硫黄を接触させた際の経過時間に対する二酸化硫黄濃度の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施形態の一例について説明する。本発明は、以下の例に限定されるものではない。

[0022] [硫黄酸化物除去剤]

本発明の実施形態に係る硫黄酸化物除去剤は、アルミニウムドロスの水処理物であって、アルミニウム水酸化物を含有する。本発明の実施形態に係る硫黄酸化物除去剤は、硫黄酸化物 SO_x を除去する際に用いられる。本発明の実施形態に係る硫黄酸化物除去剤は、例えば、 SO_2 （二酸化硫黄）を除去する際に用いられる。

[0023] 硫黄酸化物除去剤は、例えば、アルミニウム水酸化物として、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ （水酸化アルミニウム）及び AlOOH （水酸化酸化アルミニウム）の一方又は双方を含有する。硫黄酸化物除去剤は、アルミニウム水酸化物として少なくとも $\text{Al}(\text{OH})_3$ を含有することが好ましい。

[0024] 硫黄酸化物除去剤は、例えば、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 、 MgAl_2O_4 （アルミン酸マグネシウム）、及び Al_2O_3 （アルミナ）を含有し、さらに不可避不純物を含有していてもよい。硫黄酸化物除去剤に含まれる不可避不純物は、 MgF_2 （フッ化マグネシウム）、 MgO （酸化マグネシウム）、 KCl （塩化カリウム）、 NaCl （塩化ナトリウム）、未燃炭素等である。

[0025] 硫黄酸化物除去剤の構成成分（質量%）の比率は、例えば、 $\{\text{Al}(\text{OH})$

$\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{AlOOH}$: MgAl_2O_4 : Al_2O_3 : 不可避不純物 = 10～65% : 10～34% : 10～61% : 0～5% であり、12～63% : 11～60% : 13～60% : 0～1% であってもよい。ここで、硫黄酸化物除去剤は、上記構成成分の合計が100%となるように構成される。硫黄酸化物除去剤の構成成分の比率は、例えば、 $\{\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{AlOOH}\}$: $(\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3)$: 不可避不純物 = 10～65% : 30～86% : 0～5% であり、40～65% : 30～55% : 0～5% であることが好ましく、42～65% : 30～55% : 0～1% であることがより好ましい。

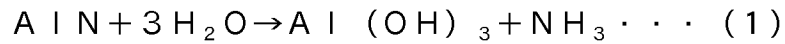
[0026] 硫黄酸化物除去剤に含まれるアルミニウム水酸化物は、鱗片状の物質である。硫黄酸化物除去剤において、アルミニウム水酸化物は、表面に偏在する。硫黄酸化物除去剤は、例えば、 MgAl_2O_4 及び Al_2O_3 が内側に形成され、表面に $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び AlOOH が偏在している。硫黄酸化物除去剤では、例えば、複数の鱗片状のアルミニウム水酸化物が互いに離間して平行に並ぶ、群を形成している。硫黄酸化物除去剤には、例えば、上記群が複数設けられている。硫黄酸化物除去剤は、上記のような構成を有することで、高い比表面積を有する構造となる。

[0027] 硫黄酸化物除去剤のBET比表面積は、例えば、60 [m^2/g] 以上であり、80 [m^2/g] 以上であることが好ましく、100 [m^2/g] 以上であることがより好ましい。硫黄酸化物除去剤のBET比表面積は、例えば、220 [m^2/g] 未満であり、150 [m^2/g] 未満であってもよい。硫黄酸化物除去剤は、上記構造を有することで、このような高い比表面積を有する構造となり、硫黄酸化物を高効率で長時間除去可能である。

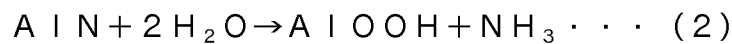
[0028] 硫黄酸化物除去剤のメジアン径 (d_{50}) は、3より大きく、6以上100以下や、8以上20以下であってもよい。

[0029] アルミニウムドロスは、例えば、 MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 、金属アルミニウム、 AlN 等を含むものであり、金属アルミニウムの加熱溶解時に発生する残渣である。アルミニウムドロスは、水と接触すると、 AlN 及び金属アルミニウムのアルミニウム成分が溶媒である水中に溶出し、やがて水中のアル

ルミニウム成分濃度が高くなると、その環境における過飽和度に従って水酸化アルミニウムが析出する。結果として、 AlN は、水と反応すると、下記式（１）の反応式に従って反応し、水酸化アルミニウムを形成し、アンモニアを発生させる。



[0030] 具体的には、上記式（１）は、下記式（２）及び式（３）の反応が進行することにより生じる。高温環境下においては、下記式（３）に続いて、 $Al(OH)_3$ が $AlOOH + H_2O$ に変化する反応が起こる。



[0031] 産業廃棄物であるアルミニウムドロスの管理において AlN 由来のアンモニア発生は周辺環境を著しく有害化するため、アルミニウムドロス中の AlN は何らかの処理により他の安定物質に変化させる必要がある。

[0032] 本実施形態に係る硫黄酸化物除去剤は、上記のように、アルミニウム水酸化物が表面に偏在していることで、比表面積が高く、多くの硫黄酸化物を吸着し、収容された空間から除去可能である。

[0033] 本実施形態に係る硫黄酸化物除去剤は、二酸化硫黄に接触させた際に優れた除去効率を示すことが確認されており、二酸化硫黄除去用の除去剤として用いることが好適である。

[0034] [硫黄酸化物の除去方法]

以下、硫黄酸化物の除去方法について説明する。

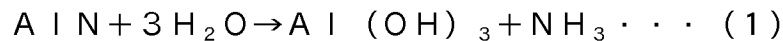
本実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法は、硫黄酸化物に対し、アルミニウムドロスの水処理物であり、アルミニウム水酸化物を含有する硫黄酸化物除去剤を接触させる工程を有する。

[0035] 硫黄酸化物除去剤は、例えば、以下の方法で作製する。硫黄酸化物除去剤は、例えば、所定の処理装置を用いて作製される。図１は、本発明の一実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法において使用する装置であって、アルミニウムドロスの処理装置の構成の一例を模式的に示す図である。

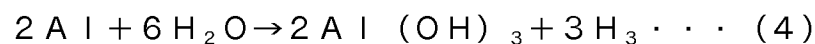
- [0036] 図1に示される処理装置200は、フラスコ22、ガス供給管23、ガス流量計24、エアポンプ25、ORPメータ26、pHメータ27、排気管28、ゴム栓29、水浴30及びヒータ31を備える。
- [0037] ガス供給管23は、フラスコ22に固定され、フラスコ22の底部近傍まで延出している。エアポンプ25は、ガス流量計24に接続されており、ガス流量計内部に搭載されたバルブによりガス供給管23を介してフラスコ22に空気を定量的に供給する。
- [0038] ORPメータ26及びpHメータ27は、それぞれフラスコ22に固定され、フラスコ22に収容された水スラリーに十分浸漬する位置まで延出している。
- [0039] 排気管28は、フラスコ22に固定されており、フラスコ22内の気相部となる位置に開口している。ゴム栓29は、フラスコ22の開口部を気密に塞いでいる。処理装置200において、フラスコ22は、気密に塞がれた槽となっている。
- [0040] 水浴30は、熱媒として水を収容しており、フラスコ22に対してフラスコの収容液の周囲に当該熱媒が十分に接触する位置に配置されている。ヒータ31は、水浴30中の水を適宜加熱可能な機構である。
- [0041] フラスコ22内には、例えば、アルミニウムドロス41及び水を含む水スラリー40が収容される。フラスコ22内では、アルミニウムドロス41からハロゲンを除去するアルミニウムドロス41の湿式処理が行われる。処理装置200において、湿式処理する工程を含む方法により、硫黄酸化物除去剤を作製可能である。
- [0042] 硫黄酸化物除去剤を作製する方法は、例えば、水スラリー40に空気を吹き込むことで有害ガスであるアンモニアを希釈および溶液中の溶存アンモニアの気相への放出を促す工程（アンモニア希釈除去工程）を含む。
- [0043] 例えば、処理装置200において、フラスコ22中の水スラリー40にガス供給管23から、空気を供給する。導入空気は、水スラリー40の攪拌効果が得られる十分な量で水スラリー40に供給される。ガス供給管23から

発生する気泡が、水スラリー４０を攪拌することで、アルミニウムドロス及び水系触媒の接触頻度が増加する。

[0044] アルミニウムドロスは水と接触すると、 AlN 及び金属アルミニウムが溶出する。 AlN は、水と反応すると、下記式（１）の反応式に従って反応し、水酸化アルミニウムを形成し、アンモニアを発生させる。



[0045] また、金属アルミニウムが水と反応すると、下記式（４）に従って反応し、水酸化アルミニウムを形成し、水素を発生させる。



[0046] 上記ガス供給管２３から供給されたガスは、水スラリー４０とも十分に接触する。すなわち、有害ガスであるアンモニアを希釈および溶液中の溶存アンモニアの気相への放出が十分に促される。

[0047] 水浴３０は、ヒータ３１と連動し、フラスコ２２内の水スラリー４０の温度を所望の温度（例えば２５℃）に維持する。このような温度の制御は、本実施形態における処理の安定性及び効率を十分に高める観点から好ましい。

[0048] ORPメータ２６及びpHメータ２７の検出値から、水スラリー４０の物性を確認可能である。

[0049] 硫黄酸化物除去剤は、上記方法により、アルミニウムドロスを水処理することで形成される。

[0050] 図２は、発明の一実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法において使用する装置であって、硫黄酸化物除去剤により硫黄酸化物を除去する装置の構成の一例を模式的に示す図である。本実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法は、例えば、図２に示されるような処理装置１００を用いて行うことができる。処理装置１００は、硫黄酸化物除去装置とも称される。処理装置１００は、上記実施形態に係る硫黄酸化物除去剤を内部に備える。

[0051] 処理装置１００は、例えば、硫黄酸化物ガスが収容された第１ガス源１、硫黄酸化物ガスを除く第２ガスが収容された第２ガス源２、第１ガス源１の第１フローメーター３、第２ガス源２の第２フローメーター４、硫黄酸化物

ガスが流れる第1ガス管5、第2ガスが流れる第2ガス管6、第1ガス管5の流量を制御する第1バルブ7、第1バルブ7よりも下流側に配置され、硫黄酸化物ガス及び第2ガスの流量を制御可能な第2バルブ8、第2バルブ8よりも下流側に設けられた第3ガス管9、硫黄酸化物除去剤10を収容可能であり、硫黄酸化物ガスが封入されるガスバッグ11、ガスバッグ11よりも下流側に設けられ、ガスバッグ11から排出される排出ガスが流れる第4ガス管12及び第4ガス管12の開閉によりガスバッグ11の気密性を制御する第3バルブ13を備える。

[0052] 本実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法は、例えば、ガスバッグ11内に硫黄酸化物除去剤10を収容し、第1バルブ7、第2バルブ8及び第3バルブ13の開閉を制御することで、ガスの流量を制御し、硫黄酸化物除去剤10に硫黄酸化物ガスを接触させる。硫黄酸化物ガスとしては、一般式 SO_x で表される硫黄酸化物ガスを用いることができ、例えば、一酸化硫黄、二酸化硫黄、三酸化硫黄等を用いることができる。

[0053] 硫黄酸化物除去剤に接触させるガスは、硫黄酸化物を含むガスを使用することができ、例えば、硫黄酸化物及び窒素等の不活性ガスが混合された硫黄酸化物ガスであり、その他、硫黄酸化物を含有する排ガスなどであってもよい。上記ガスは、硫黄酸化物を含む任意のガスであり、化石燃料の燃焼により排出されたガスなどであってもよい。図2中に示される第2ガス源2には、例えば、大気が収容されており、窒素、酸素、二酸化炭素やアルゴンが収容されていてもよい。第2ガスとしての大気は、例えば、硫黄酸化物ガスの使用前後に用いられる。

[0054] 処理装置100では、例えば、第1ガス源1が開状態、第2ガス源2が閉状態、第1バルブ7及び第2バルブ8が開状態となるように調整し、ガスバッグ11に硫黄酸化物ガスを封入した後に、第3バルブ13を閉状態にし、所定の時間経過後、第3バルブ13を開状態にすることができる。処理装置100において、このようにバルブを制御することで、硫黄酸化物を含むガスを十分に硫黄酸化物除去剤10に接触させ、硫黄酸化物の除去効率を高め

られる。

[0055] 硫黄酸化物除去剤 10 に対して硫黄酸化物を接触させる際の温度は、例えば室温である。

[0056] 本実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法によれば、硫黄酸化物除去剤 10 に対し、硫黄酸化物ガスを接触させることで、加熱を伴わない方法であっても硫黄酸化物を除去することが可能である。また、本実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法は、乾式で硫黄酸化物を除去することができる。

[0057] 尚、図 2 では、硫黄酸化物除去剤 10 が収容されたガスバッグ 11 がただ一つ設けられている処理装置 100 を示したが、本実施形態に係る硫黄酸化物の除去方法及び硫黄酸化物除去装置は、上記例に限定されない。例えば、硫黄酸化物除去装置が、硫黄酸化物除去剤 10 が収容されたガスバッグ 11 を複数備え、それらが連続して並べられた構造を備えることにより、下流ほど硫黄酸化物濃度が低い構成を実現できる。

[0058] また、本実施形態に係る硫黄酸化物除去装置は、ガスバッグ 11 に替えてカラムを備え、カラムの内部に硫黄酸化物除去剤が充填された構造であってもよい。また、バルブを開状態に制御し、カラム内等、硫黄酸化物ガスが設けられた部材の内部を連続して通気する構成であってもよい。硫黄酸化物除去剤が設けられたカラム等の部材の内部に硫黄酸化物ガスを供給することで、硫黄酸化物ガスの流れ方向に従い、硫黄酸化物ガス中の硫黄酸化物濃度が低くなるように制御した機構にしてもよい。また、本実施形態に係る硫黄酸化物除去装置は、上記例に限定されず、内部に上記実施形態に係る硫黄酸化物除去剤を備える限り他の構造を備えていてもよい。

[0059] 上記実施形態に係る硫黄酸化物除去剤は、上記の通り、金属アルミニウム及び窒化アルミニウムが改質されたアルミニウム水酸化物を含み、この改質されたアルミニウム水酸化物に含まれる水酸化アルミニウム及び水酸化酸化アルミニウムは、高い比表面積を有している。当該硫黄酸化物除去剤は、上記アルミニウム水酸化物が表面に偏在していることで、常温であっても上記改質されたアルミニウム水酸化物の表面で硫黄酸化物を高い除去効率で除去

可能である。

実施例

[0060] 以下、本発明の実施例を説明する。本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

[0061] [実施例 1]

先ず、アルミニウムドロスを用意した。用意したアルミニウムドロスを図 1 に示される装置と同様の装置を用いて、水処理し、アルミニウムドロスの水処理物であってアルミニウム水酸化物を含有する硫黄酸化物除去剤を作製した。

[0062] 実施例 1 の硫黄酸化物除去剤を走査電子顕微鏡 (SEM; Scanning Electron Microscope) により観察した。図 3 は、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤の SEM 像である。図 4 は、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤の SEM 像であり、図 3 を拡大した像である。図 3 及び図 4 の SEM 像から、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤は、表面に鱗片状の物質が多量に形成されている。実施例 1 の硫黄酸化物除去剤を、観察すると、粒子全体が鱗片状の物質で覆われていることが確認された。また、図 4 から、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤において、複数の鱗片状の $\text{Al}(\text{OH})_3$ が、互いに離間して平行に並ぶ群を形成されており、当該群が複数設けられていることが確認された。

[0063] また、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤に対し、X 線回折法 (XRD; X-Ray Diffraction) を行うことにより、硫黄酸化物除去剤の構成相を分析した。X 線回折法による構成相の分析は、以下の条件で行った。

- ・ X 線源 : Cu 線 (出力 : 45 kV、電流 : 200 mA)
- ・ 走査範囲 : $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$
- ・ ステップ時間 : 0.12 s / step
- ・ スキャンスピード : $10^\circ / \text{min}$
- ・ ステップ幅 : 0.02°
- ・ 検出器 : HyPix-3000 (1次元検出器モード)

[0064] 図 5 は、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤を X 線回折法により分析した分析結

果である。図5から分かる通り、実施例1の硫黄酸化物除去剤は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 、 MgAl_2O_4 及び Al_2O_3 を含有する。

[0065] [比較例1]

実施例1で用いたものと同様のアルミニウムドロスを用意し、比較例1とした。比較例1のアルミニウムドロスに対し、実施例1と同様、走査電子顕微鏡による観察、及び、X線回折法による構成相の分析を行った。

[0066] 図6は、比較例1のアルミニウムドロスのSEM像である。図7は、比較例1のアルミニウムドロスのSEM像であり、図3を拡大した像である。図6及び図7から分かる通り、比較例1のアルミニウムドロスは、実施例1の硫黄酸化物除去剤と異なり、表面に鱗片状の部材が形成されていないことが分かる。

[0067] 図8は、比較例1のアルミニウムドロスをX線回折法により分析した分析結果である。図8から分かる通り、比較例1のアルミニウムドロスは、 MgAl_2O_4 、 Al_2O_3 、 AlN 、金属アルミニウム、 MgO 、 KCl 及び NaCl を含有する。比較例1のアルミニウムドロスのXRD分析結果からは、実施例1の硫黄酸化物除去剤のXRD測定結果で確認されたピークのうち、 MgAl_2O_4 及び Al_2O_3 のピークが確認されたもののアルミニウム水酸化物($\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び AlOOH)のピークが確認されなかった。従って、アルミニウムドロスには、上記アルミニウム水酸化物が含有されていないと考えられる。

[0068] 図5及び図8の対比から、比較例1のアルミニウムドロスの表面に形成されておらず、実施例1の硫黄酸化物除去剤の表面に形成されている鱗片状の物質は、アルミニウム水酸化物であることがわかる。また、後述する通り、 AlOOH の少ない実施例1に同様の鱗片状のものが多量に形成されていることから、実施例1において、当該アルミニウム水酸化物は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ であることがわかる。

[0069] また、後述する通り、実施例1の硫黄酸化物除去剤は、アルミニウム水酸化物からなるものではない。実施例1の硫黄酸化物除去剤は、 Al_2O_3 及び

$MgAl_2O_4$ を含んでいるものの粒子表面が鱗片状の物質で覆われていることから、鱗片状の物質は、 Al_2O_3 及び $MgAl_2O_4$ の表面に偏在していることが分かる。

[0070] 先ず、比較例1と同様の試料をそれぞれ計11つ用意し、比較例1のアルミニウムドロスについて化学分析を基に、構成相の割合を分析した。具体的には、比較例1のアルミニウムドロスをよう素メタノールに溶解させ、よう素メタノールに溶解したAl成分を金属Alと識別した。また、よう素メタノールに溶解しなかった残渣には、金属Alが含まれず、金属Al以外のAl成分(Al_2O_3 , AlN)や、マグネシウム成分(MgO , $MgAl_2O_4$)が含まれる。この残渣を酸浸出したときのMg成分を MgO とし、蒸留分離および逆滴定法によりNを分析し、分析されたNの量を全て AlN として算出した。上記よう素メタノールに溶解しなかった残渣をアルカリ溶融して全溶解したときのAl成分およびMg成分から、 MgO および AlN 量を考慮することで Al_2O_3 および $MgAl_2O_4$ を算出した。Othersは、これらに該当しない残部であって、他の材料で構成され、ハロゲン化物や未燃炭素等が含まれる。

実施例1として、上記比較例1のアルミニウムドロスを水処理することで、式(1)及び式(4)に従って、アルミニウムドロス中の金属Al及び AlN がすべて反応する場合を考える。実施例1における $Al(OH)_3$ は原料であるアルミニウムドロス中の金属Alおよび AlN の各含有率を基に、式(1)および式(4)により算出した。アルミニウムドロスを水処理することで、アルミニウムのハロゲン化物の大半が溶媒である水へ溶出除去される場合を想定し、実施例1では、水処理により反応しない Al_2O_3 、 $MgAl_2O_4$ 、 MgO と、上記 $Al(OH)_3$ の残部をOthersとした。すなわち、実施例1に関する表1は、比較例1に関する表2に対し、金属Al及び AlN の式(1)及び式(4)に沿った反応及びハロゲン化物の溶出除去を反映し、全体の質量変化に伴い数値の比率を調整したものである。実施例1の硫酸化物除去剤の分析結果を表1、比較例1のアルミニウムドロスの分析

結果を表 2 に纏める。表 1 における試料番号および表 2 における試料番号は対応している。表 1 及び表 2 は、各構成相の質量%の比率を表す。

[0071]

[表1]

		試料番号										
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
構成相	金属Al	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	AlN	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	23.7	21.9	21.9	36.1	11.3	15.6	59.9	53.1	37.7	14.1	56.3
	MgAl ₂ O ₄	29.8	18.5	28.8	13.2	22.5	31.3	21.9	30	13.4	23.8	26.1
	MgO	2.5	0.68	1.1	0.13	2.4	0.63	1.75	1.13	0.11	3.96	1.92
	Al(OH) ₃	43.5	58.4	32.9	50.1	62.4	51.2	14.5	11.8	44.1	56	12.7
	Others	0.54	0.55	0.47	0.3	0.69	0.18	0.37	1.3	4.4	0.89	0.64

[表2]

		試料番号										
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10	No. 11
構成相	金属Al	2.7	24	4.5	11	21	11	2.2	0.22	14	20	0.23
	AIN	22	8.5	8.2	19	11	17	1.8	4.9	6.3	2	4.4
	Al ₂ O ₃	27	32	32	49	15	20	41	46	45	16	41
	MgAl ₂ O ₄	34	27	25	18	30	40	15	26	16	27	19
	MgO	2.8	1	0.95	0.17	3.2	0.81	1.2	0.98	0.13	4.5	1.4
	Al(OH) ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Others	9.2	2.57	16.1	2.76	11.2	8.5	7.9	11.2	12.06	14.93	5.65

[0073] 尚、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤の X R D 分析結果から A l O O H のピー

クを確認することをできたが、比較例 1 のアルミニウムドロスの X R D 分析結果では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ のピークを確認されなかったため、比較例 1 のアルミニウムドロスには、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が含有されていない。実施例 1 においても $\text{Al}(\text{OH})_3$ は、そのピーク強度からわずかに存在するものと判断でき、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ として析出しているものと推定し、表 1 において $\text{Al}(\text{OH})_3$ に含まれるものとして扱う。

[0074] [硫黄酸化物除去試験]

実施例 1 の硫黄酸化物除去剤、対比用に用意した比較例 2、比較例 3 のガス除去剤、比較例 4 ～比較例 7 の試料を用意した。これらの試料に対し、詳細を後述する手法により硫黄酸化物を接触させ、硫黄酸化物除去試験を行った。尚、硫黄酸化物除去試験において、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤としては、上記試料番号 N o. 1 の試料を用いた。

[0075] [比較例 2]

比較例 2 の試料として酸化鉄系のガス除去剤を用意した。比較例 2 のガス除去剤に対し、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤と同様の条件で X 線回折を行った。図 9 は、比較例 2 のガス除去剤を X 線回折法により分析した分析結果である。図 9 に示される通り、比較例 2 のガス除去剤は、 Fe_3O_4 、 $\text{Fe}_{3.71}\text{O}_4$ 及び Fe_2O_3 を含むことが確認された。

[0076] [比較例 3]

比較例 3 の試料として活性炭系のガス除去剤を用意した。

[0077] [比較例 4 ～比較例 7]

比較例 4 の試料として Al_2O_3 で構成された試薬を用意した。

比較例 5 の試料として MgAl_2O_4 で構成された試薬を用意した。

比較例 6 の試料として $\text{Al}(\text{OH})_3$ で構成された試薬を用意した。

比較例 7 の試料として $\text{Al}(\text{OH})_3$ で構成された試薬を用意した。

[0078] 実施例 1 の硫黄酸化物除去剤、比較例 2 ～比較例 7 の試料に対し、予め、BET 比表面積及びメジアン径の測定を行った。BET 比表面積の測定は、J I S Z 8 8 3 0 : 2 0 1 3 に準拠した BET 法により算出した。上記メジ

アン径は、SKレーザーマイクロンサイザー LMS-2000e（株式会社セイシン企業）を常法に従って測定した粒度分布に基づき求められる平均粒子径 d_{50} である。測定したBET比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$ 及びメジアン径 d_{50} $[\mu\text{m}]$ を表3に纏める。

[0079] [表3]

	BET比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$	d_{50} $[\mu\text{m}]$
実施例1	101	10
比較例2	91	14
比較例3	—	—
比較例4 (Al_2O_3)	3	182
比較例5 (MgAl_2O_4)	3	6
比較例6 ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	22	3
比較例7 (AlOOH)	220	0.1

[0080] 表3に示される通り、実施例1の硫黄酸化物除去剤は、比較例4～比較例6で用いた試薬と比べ、高いBET比表面積を有する構成であることが確認された。実施例1の硫黄酸化物除去剤及び比較例6の試料を走査電子顕微鏡で観察したところ、アルミニウムドロスに対して所定の水処理を行うことで作製した実施例1の硫黄酸化物除去剤の表面に偏在する $\text{Al}(\text{OH})_3$ の形状は、試薬としての $\text{Al}(\text{OH})_3$ の形状と異なっていた。従って、実施例1の硫黄酸化物除去剤は、アルミニウムドロスに対して所定の水処理を行うことで、特異な形状を有する $\text{Al}(\text{OH})_3$ が表面に偏在するように形成された組成物が作製されることが確認された。実施例1の硫黄酸化物除去剤は、上記構造を有することにより、 Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ の試料と比較して格段に高いBET比表面積を有する。

[0081] 一方で、実施例1の硫黄酸化物除去剤は、上記の通り、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ が表面に偏在していることにより高い比表面積を有するものであり、 Al_2O_3 及び MgAl_2O_4 も含むため、メジアン径 d_{50} も比較的高い値を示す。

[0082] 実施例1、比較例1～比較例7の試料をそれぞれ図2に示される処理装置

100と同様の処理装置のガスバッグ内に收容し、ガスバッグ内に二酸化硫黄を含有する二酸化硫黄ガスを封入した後、ガスの流出入がない閉空間とした環境下で所定の時間静置し、ガスバッグの出口に設けた検知管によりガスバッグ内の二酸化硫黄濃度の経時変化を測定した。具体的には、先ず試料1.0gが載置されたシャーレをアルミニウム製ガスバッグ内に收容した。次いで、二酸化硫黄ガスとして、二酸化硫黄及び窒素からなり、二酸化硫黄濃度が0.10vol.%である二酸化硫黄ガス10Lを封入し、閉空間とした。この状態で、24時間室温で静置するとともに、検知管によりガスバッグ内の二酸化硫黄濃度を測定した。

[0083] また、対比用に比較例8として、処理装置のガスバッグ内に試料を收容せずに、ガスバッグ内の二酸化硫黄濃度の経時変化を測定したデータを用意した。すなわち、比較例8は、ブランクでの試験結果である。

[0084] 図10は、実施例1、比較例2及び比較例3の試料に二酸化硫黄を接触させた際の経過時間に対する二酸化硫黄濃度の変化を示すグラフであり、図11は、比較例4～比較例8の試料に二酸化硫黄を接触させた際の経過時間に対する二酸化硫黄濃度の変化を示すグラフである。

[0085] 図10に示される通り、実施例1の硫黄酸化物除去剤を用いた場合には、比較例2及び比較例3を用いた場合と比べ、多くの二酸化硫黄を除去することができることが確認された。

[0086] また、図11を確認すると、試薬 Al_2O_3 を用いる比較例4、試薬 $MgAl_2O_4$ を用いる比較例5では、24時間での二酸化硫黄濃度変化量がブランクの実験データである比較例8と同じであり、 Al_2O_3 及び $MgAl_2O_4$ は、二酸化硫黄の除去に寄与しないと考えられる。また、 Al_2O_3 及び $MgAl_2O_4$ と比べ、やや高い比表面積を有する試薬 $Al(OH)_3$ を用いた比較例6では、 Al_2O_3 及び $MgAl_2O_4$ と比べ、やや高い二酸化硫黄の除去効率を示すと考えられる。その他、他の比較例と比べて際立って高い比表面積及び際立って小さいメジアン径を有する試薬 $AlOOH$ を用いた比較例7では、比較例4～比較例6と比べ、際立って高い二酸化硫黄の除去効率を示すこ

とが分かった。

[0087] また、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤及び比較例 7 の試料を用いた場合の実験データを確認すると、実施例 1 の硫黄酸化物除去剤が比較例 7 の試料を用いた場合と同等又はそれ以上の二酸化硫黄の除去効率を示すことが確認された。

[0088] 上記の結果は、上記実施形態の硫黄酸化物除去剤である実施例 1 が、アルミニウムドロスに対して所定の水処理をされることにより、 $MgAl_2O_4$ 及び Al_2O_3 を含有していても鱗片状の $Al(OH)_3$ が表面に偏在し、高いメジアン径を有していても高い BET 比表面積を有する構造となり、優れた二酸化硫黄の除去効率を実現できることが確認された。

産業上の利用可能性

[0089] アルミニウムの加熱溶解工程において、産業廃棄物として大量に発生し、水との反応によりアンモニアを発生させるアルミニウムドロスを活用し、喘息や酸性雨などの原因になり得る硫黄酸化物を除去することができる。また、新たな環境産業創成、アルミニウムドロスを活用することで従来よりも安価な硫黄酸化物除去剤の提供に繋がる。

符号の説明

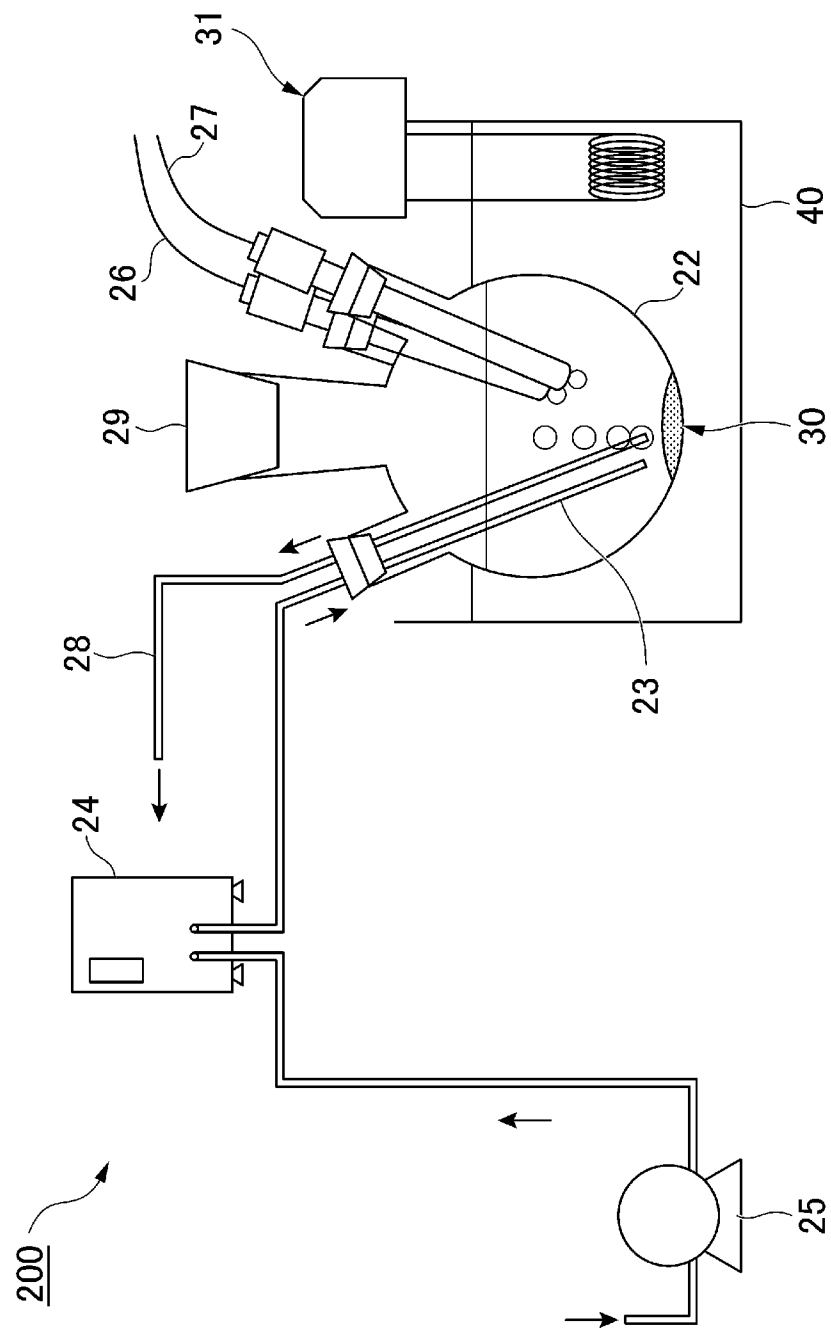
- [0090] 1 第 1 ガス源
2 第 2 ガス源
3 第 1 フローメーター
4 第 2 フローメーター
5 第 1 ガス管
6 第 2 ガス管
7 第 1 バルブ
8 第 2 バルブ
9 第 3 ガス管
10 硫黄酸化物除去剤
11 ガスバッグ

- 1 2 第4 ガス管
- 1 3 第3 バルブ
- 2 2 フラスコ
- 2 3 ガス供給管
- 2 4 ガス流量計
- 2 5 エアポンプ
- 2 6 O R P メータ
- 2 7 p H メータ
- 2 8 排気管
- 2 9 ゴム栓
- 3 0 水浴
- 3 1 ヒータ
- 4 0 水スラリー
- 4 1 アルミニウムドロス
- 1 0 0 処理装置
- 2 0 0 処理装置

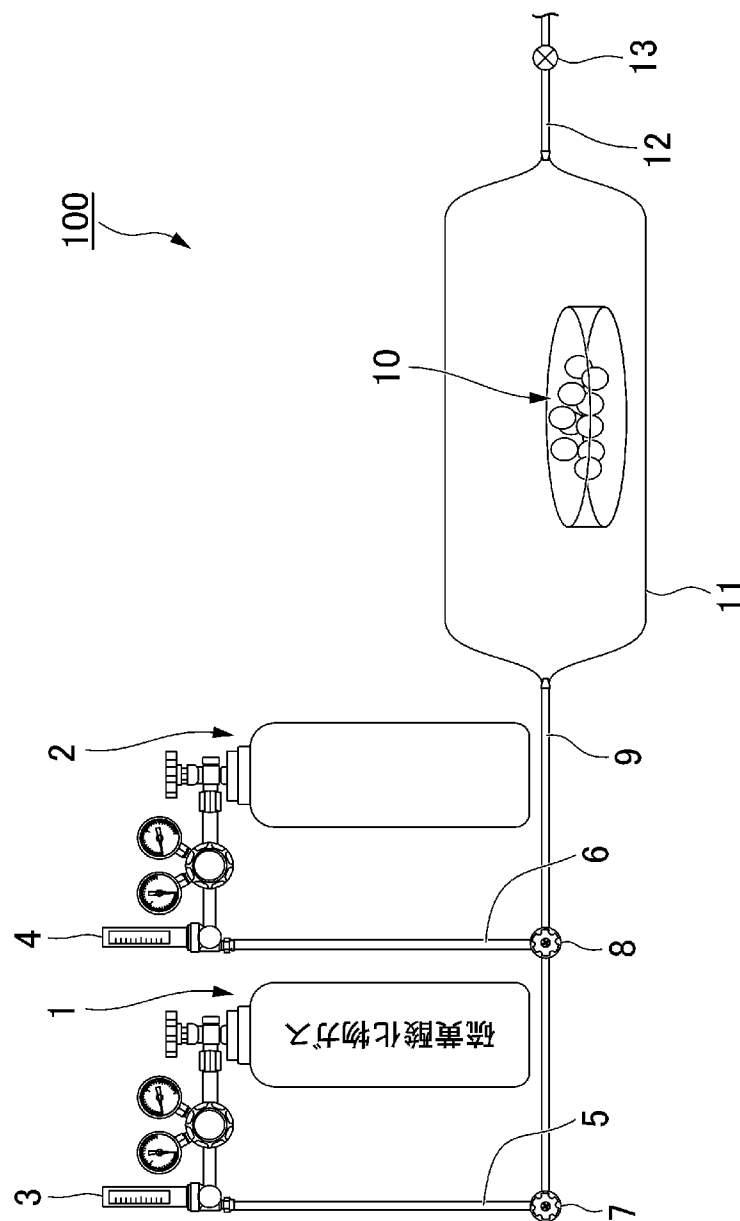
請求の範囲

- [請求項1] アルミニウムドロスの水処理物であって、
 アルミニウム水酸化物を含有する、硫黄酸化物除去剤。
- [請求項2] 前記アルミニウム水酸化物は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び AlOOH の一方又は双方である、請求項1に記載の硫黄酸化物除去剤。
- [請求項3] 二酸化硫黄除去用の除去剤である、請求項1に記載の硫黄酸化物除去剤。
- [請求項4] 硫黄酸化物に対し、アルミニウムドロスの水処理物であり、アルミニウム水酸化物を含有する硫黄酸化物除去剤を接触させる、硫黄酸化物の除去方法。
- [請求項5] 前記アルミニウム水酸化物は、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 及び AlOOH の一方又は双方である、請求項4に記載の硫黄酸化物の除去方法。
- [請求項6] 二酸化硫黄に前記硫黄酸化物除去剤を接触させる、請求項4に記載の硫黄酸化物の除去方法。
- [請求項7] 室温において、前記硫黄酸化物に前記硫黄酸化物除去剤を接触させる、請求項4に記載の硫黄酸化物の除去方法。
- [請求項8] 請求項1に記載の硫黄酸化物除去剤を内部に備える、硫黄酸化物除去装置。

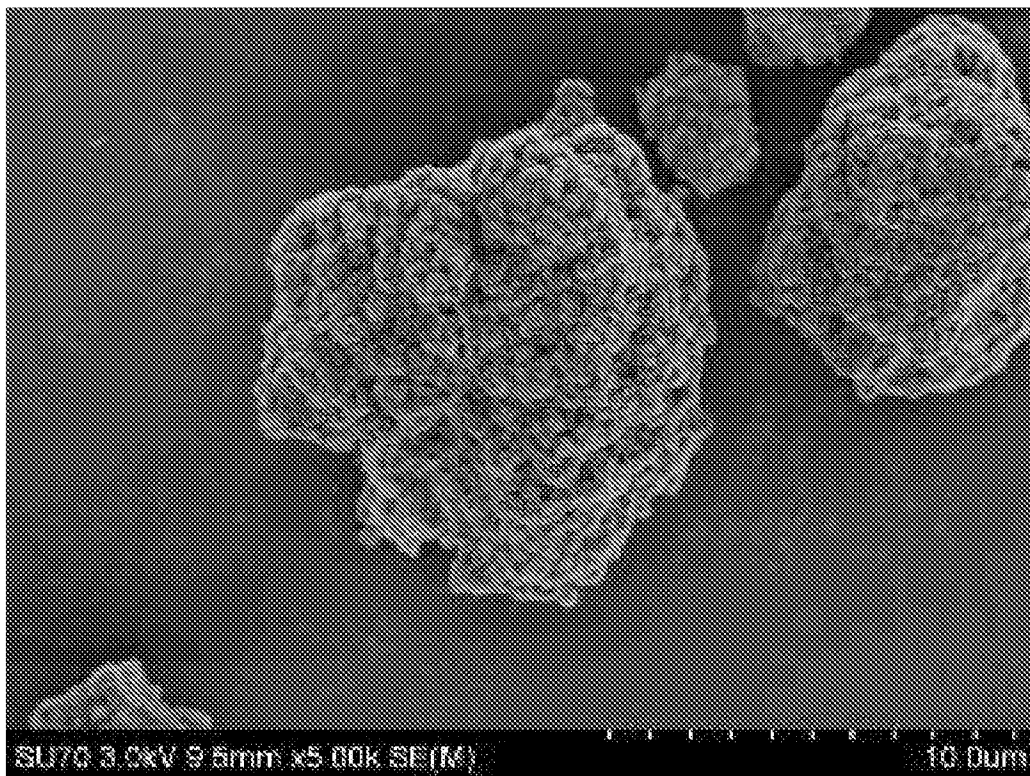
[図1]



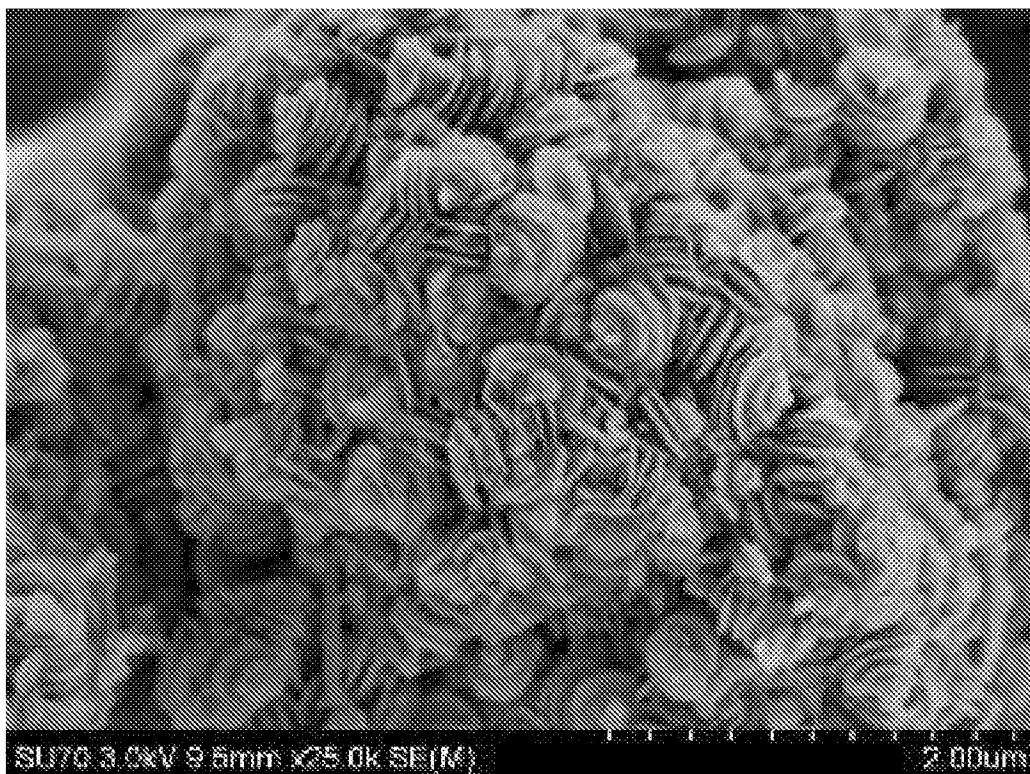
[図2]



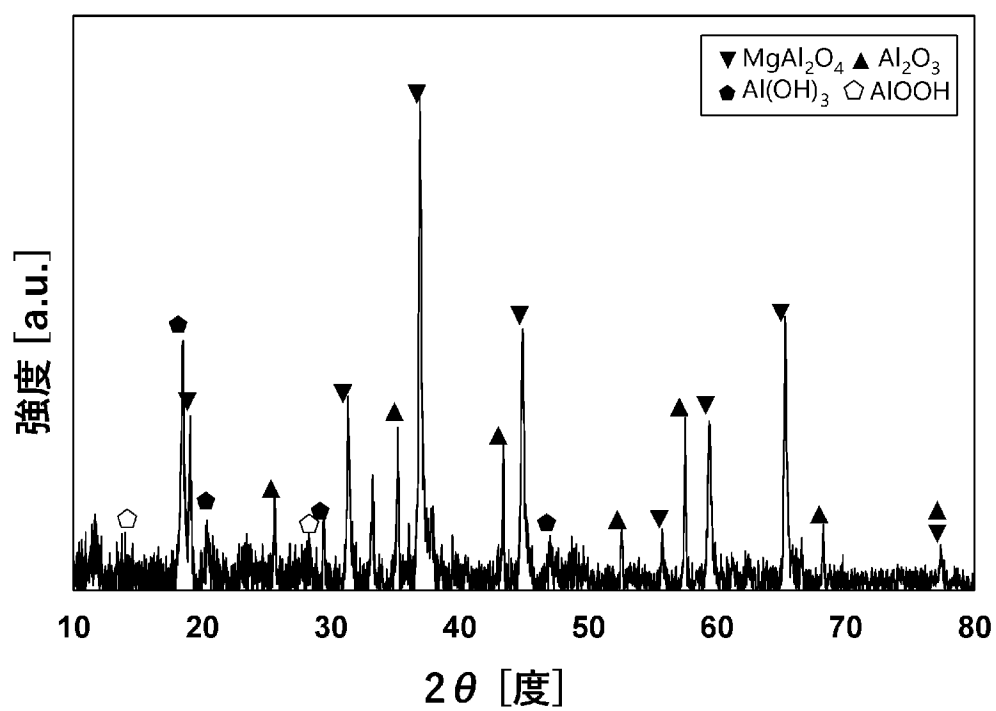
[図3]



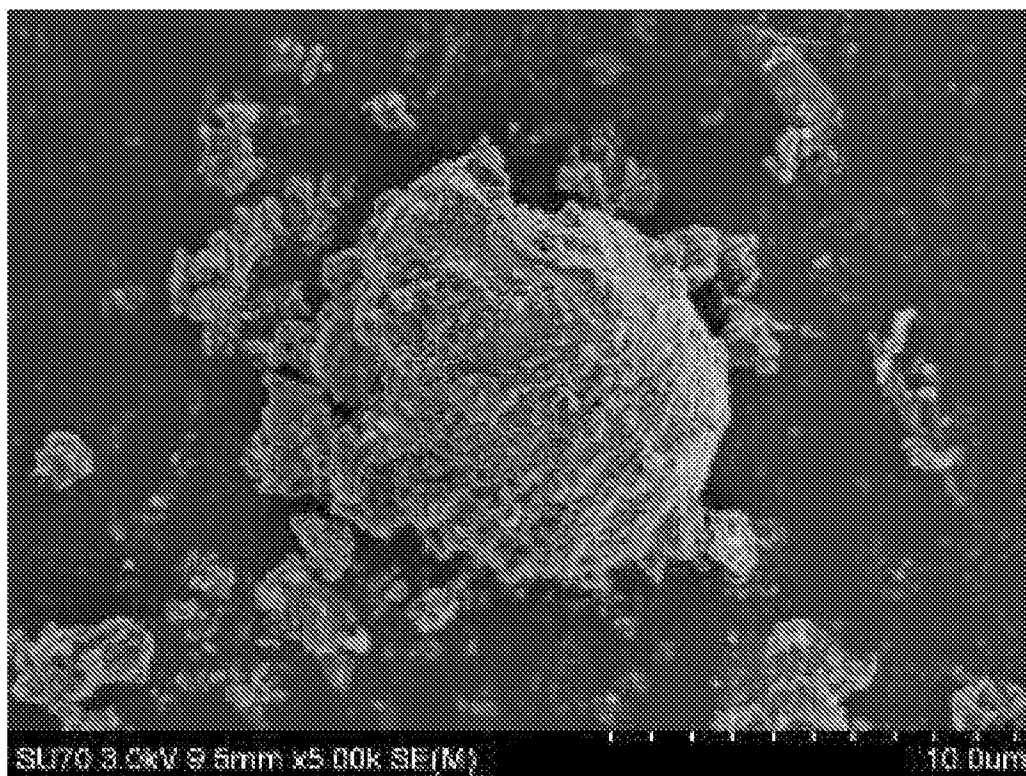
[図4]



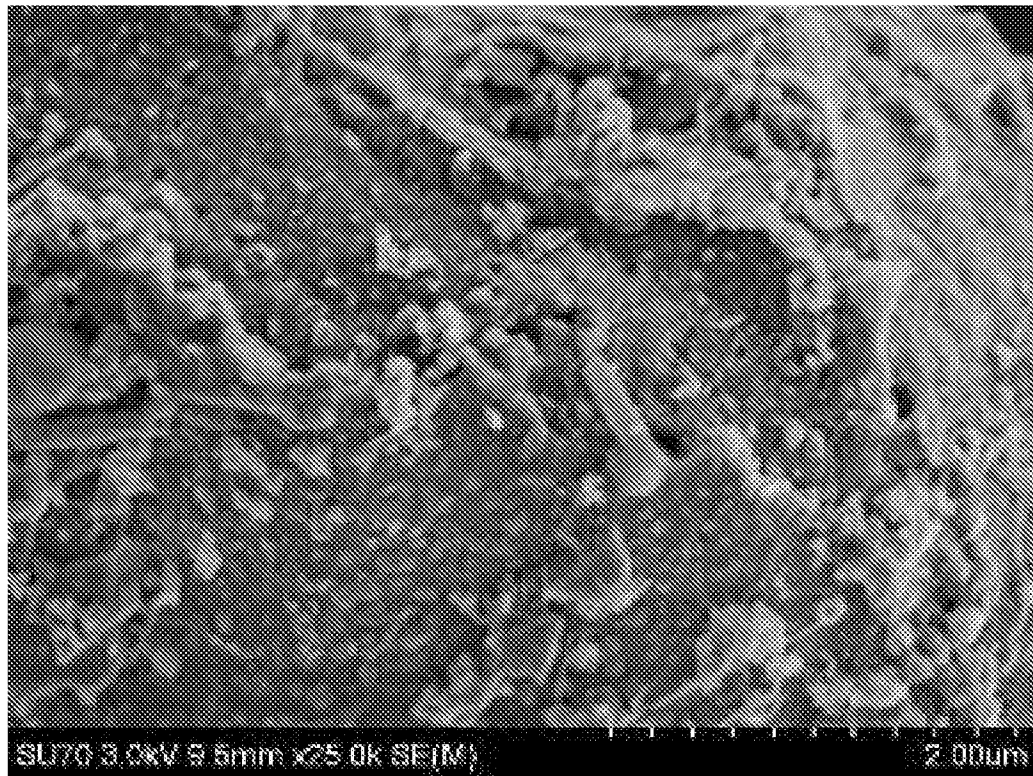
[図5]



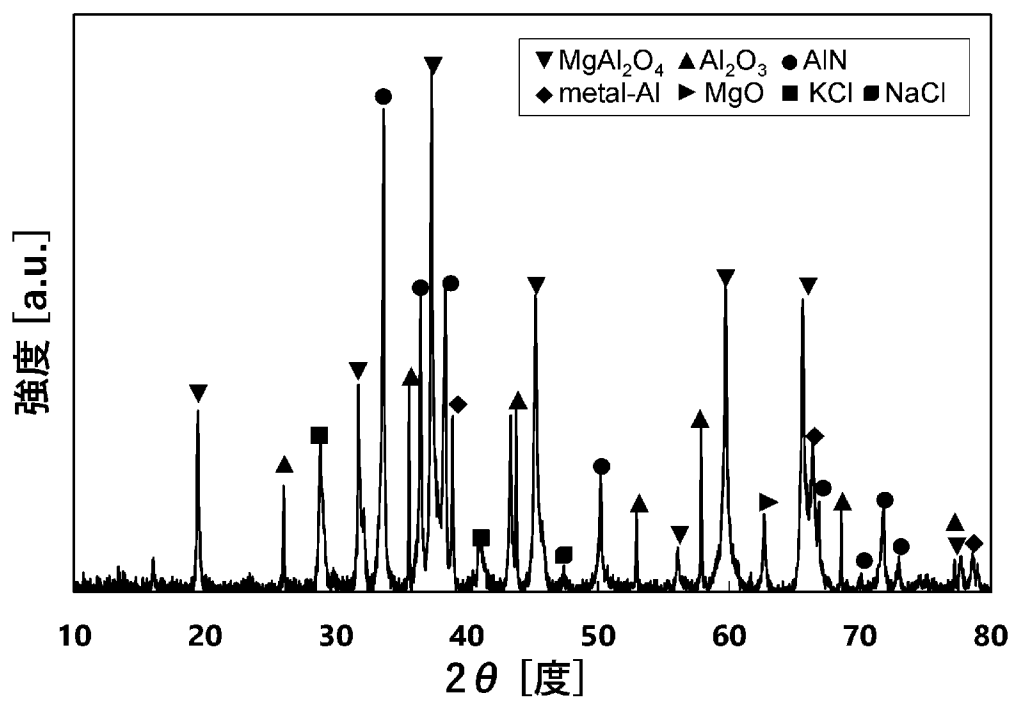
[図6]



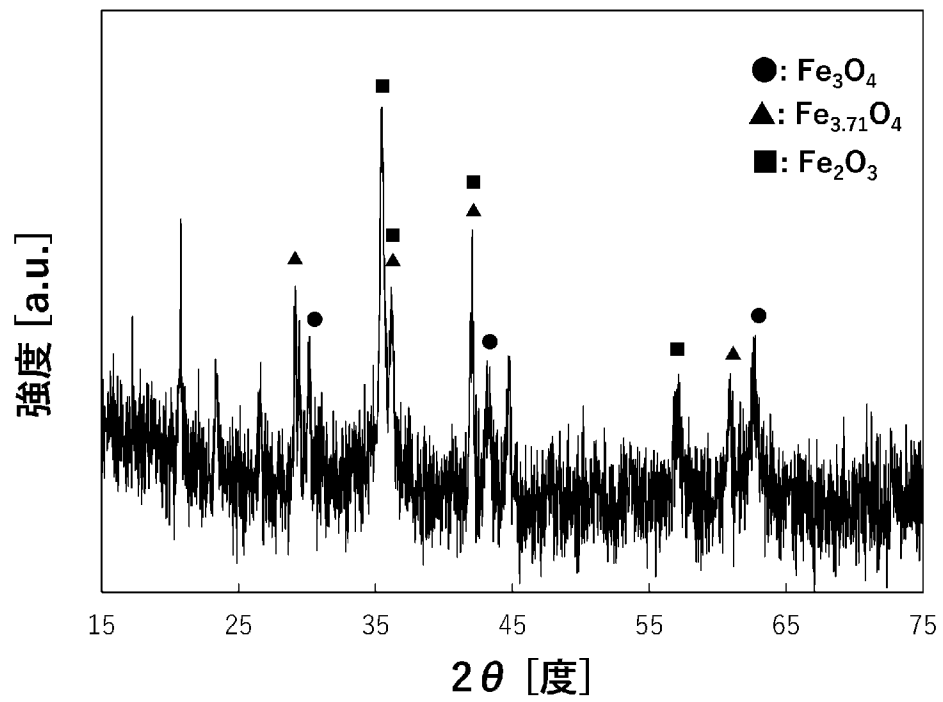
[図7]



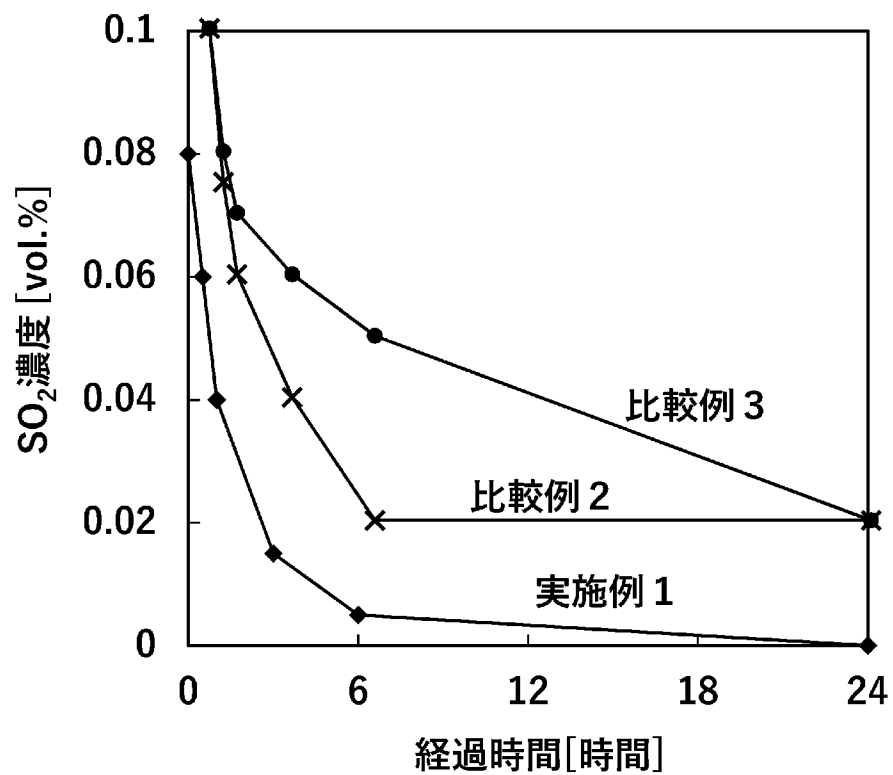
[図8]



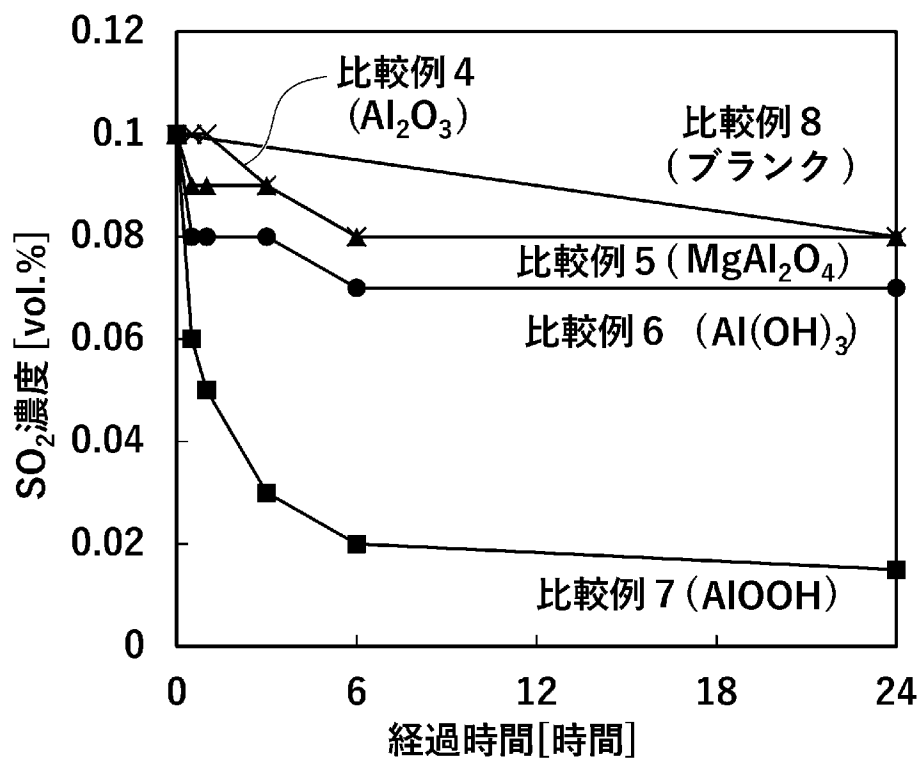
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/004620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**B01J 20/08**(2006.01)i; **B01D 53/04**(2006.01)i; **B01D 53/50**(2006.01)i

FI: B01J20/08 C; B01D53/04; B01D53/50 100

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)

B01J20/08; B01D53/04; B01D53/50

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4075284 A (R. C. M. CORPORATION) 21 February 1978 (1978-02-21) fig. 1, 4, column 2, line 47 to column 3, line 12, column 4, lines 17-56, column 6, line 40 to column 7, line 19, examples I, IV, claims	1-6, 8
A		7
A	JP 2023-001632 A (ECO PROJECT KK) 06 January 2023 (2023-01-06)	1-8
A	KR 10-2020-0015043 A (POSCO) 12 February 2020 (2020-02-12)	1-8
A	US 4256712 A (RESEARCH-COTTRELL, INC.) 17 March 1981 (1981-03-17)	1-8
A	JP 2020-142190 A (SUZUMURA KK) 10 September 2020 (2020-09-10)	1-8
A	JP 2002-211919 A (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) 31 July 2002 (2002-07-31)	1-8



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

04 April 2023

Date of mailing of the international search report

18 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/004620

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
US	4075284	A	21 February 1978	US 3955969 A	
				US 4050925 A	
				US 4050999 A	
JP	2023-001632	A	06 January 2023	(Family: none)	
KR	10-2020-0015043	A	12 February 2020	(Family: none)	
US	4256712	A	17 March 1981	(Family: none)	
JP	2020-142190	A	10 September 2020	(Family: none)	
JP	2002-211919	A	31 July 2002	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 20/08(2006.01)i; B01D 53/04(2006.01)i; B01D 53/50(2006.01)i FI: B01J20/08 C; B01D53/04; B01D53/50 100										
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）） B01J20/08; B01D53/04; B01D53/50										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII); JSTChina (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	US 4075284 A (R. C. M. CORPORATION) 21.02.1978 (1978 - 02 - 21) FIGs. 1, 4, 第2欄第47行-第3欄第12行, 第4欄第17行-第56行, 第6欄第40行-第7 欄第19行, EXAMPLEs I, IV, Claims	1-6, 8								
A		7								
A	JP 2023-001632 A (株式会社エコ・プロジェクト) 06.01.2023 (2023 - 01 - 06)	1-8								
A	KR 10-2020-0015043 A (POSCO) 12.02.2020 (2020 - 02 - 12)	1-8								
A	US 4256712 A (RESEARCH-COTTRELL, INC.) 17.03.1981 (1981 - 03 - 17)	1-8								
A	JP 2020-142190 A (株式会社スズムラ) 10.09.2020 (2020 - 09 - 10)	1-8								
A	JP 2002-211919 A (科学技術振興事業団) 31.07.2002 (2002 - 07 - 31)	1-8								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 </td> <td> “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抵触するものではなく、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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 04.04.2023	国際調査報告の発送日 18.04.2023									
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 壺内 信吾 4Q 3773 電話番号 03-3581-1101 内線 3468									

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/004620

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	4075284	A	21.02.1978	US	3955969	A	
				US	4050925	A	
				US	4050999	A	
JP	2023-001632	A	06.01.2023	(ファミリーなし)			
KR	10-2020-0015043	A	12.02.2020	(ファミリーなし)			
US	4256712	A	17.03.1981	(ファミリーなし)			
JP	2020-142190	A	10.09.2020	(ファミリーなし)			
JP	2002-211919	A	31.07.2002	(ファミリーなし)			