

(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
2016 年 10 月 13 日(13.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/163310 A1

- (51) 国際特許分類:
B09B 3/00 (2006.01) A62D 101/08 (2007.01)
A62D 3/33 (2007.01) A62D 101/43 (2007.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060846
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 31 日(31.03.2016)
- (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 2015-078071 2015 年 4 月 6 日(06.04.2015) JP
- (71) 出願人: 栗田工業株式会社(KURITA WATER INDUSTRIES LTD.) [JP/JP]; 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 Tokyo (JP). 朝日化学工業株式会社(ASAHI CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目 6 番 17 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村田 裕之(MURATA, Hiroyuki); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 一郎(ITU, Ichirou); 〒1640001 東京都中野区中野四丁目 10 番 1 号 栗田工業株式会社内 Tokyo (JP). 上恐 敏史(JOKYOU, Toshifumi); 〒5540022 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 朝日化学工業株式会社内 Osaka (JP). 坂根 真行(SAKANE, Masayuki); 〒5540022 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 朝日化学工業株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 西教 圭一郎(SAIKYO, Keiichiro); 〒5410052 大阪府大阪市中央区安土町 1 丁目 8 番 15 号 野村不動産大阪ビル 9 階 西教特許事務所 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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), ユーロピア (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, 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: HEAVY METAL FIXING AGENT FOR USE IN TREATMENT OF ASH, AND ASH TREATMENT METHOD USING SAME

(54) 発明の名称: 灰処理用重金属固定化剤およびそれを用いた灰の処理方法

(57) Abstract: A heavy metal fixing agent for use in the treatment of ash, which can be added to ash containing a heavy metal to prevent the corrosion of a metallic part of a reaction vessel, such as a chemical substance addition facility or a kneader, during a treatment for fixing the heavy metal, and therefore can extend the life of a treatment facility and can reduce the cost for maintaining the treatment facility; and a method for treating ash using the aforementioned heavy metal fixing agent for use in the treatment of ash. The heavy metal fixing agent for use in the treatment of ash comprises: a heavy metal fixing agent comprising a phosphoric acid-type fixing agent and an iron salt-type fixing agent; and a metal corrosion inhibitor. In the heavy metal fixing agent for use in the treatment of ash, the metal corrosion inhibitor comprises (A) a quaternary ammonium salt, (B) an organosulfur compound, (C) a polyamine compound and (D) acetylenic alcohol.

(57) 要約: 重金属含有灰に添加して重金属の固定処理を行う際の薬剤添加設備や混練機などの反応容器の金属部の腐食を防止して、処理設備の寿命の延長、メンテナンス費用の軽減を図ることができる灰処理用重金属固定化剤、および該灰処理用重金属固定化剤を用いた灰の処理方法であって、灰処理用重金属固定化剤は、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤から成る重金属固定化剤と、金属の腐食抑制剤とを含む。この灰処理用金属固定化剤において、金属の腐食抑制剤は、(A) 第 4 級アンモニウム塩と、(B) 有機硫黄化合物と、(C) ポリアミン化合物と、(D) アセチレンアルコールとを含む。



WO 2016/163310 A1

明 細 書

発明の名称：

灰処理用重金属固定化剤およびそれを用いた灰の処理方法

技術分野

[0001] 本発明は、重金属固定化剤およびそれを用いた灰の処理方法に係り、特に、廃棄物焼却施設や発電プラントなどの焼却プラントから発生する焼却灰や、排ガスに同伴して排出され、除塵された飛灰（以下、これら焼却灰及び飛灰を「重金属含有灰」と記載する）を処理して、重金属の溶出を防止するための灰処理用重金属固定化剤であって、この重金属固定処理のための処理設備の腐食劣化を防止して、その寿命の延長とメンテナンス費用の軽減を図る灰処理用重金属固定化剤と、この灰処理用重金属固定化剤を用いた灰の処理方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、重金属の溶出防止方法としては、飛灰あるいは飛灰と焼却灰の混合物に、水酸化カルシウム源存在下、特定量の水溶性リン酸またはその塩を添加する処理法があり、鉛とカドミウムを固定化できることが示されている（特許文献 1 参照）。

[0003] また、特許文献 2 には、固体状廃棄物への浸透性を高くし、かつカルシウムを固定化することで有害重金属を固定化することができると開示されている。

[0004] さらに、重金属含有灰中の鉛やカドミウムなどの重金属をリン酸系重金属固定化剤と反応させてリン酸鉛、リン酸カドミウムなどの難溶性塩として安定に固定化すると共に、六価クロム、ヒ素、セレンを第一鉄化合物と反応させて安定に固定化することができることから、重金属固定化剤としては、第一鉄化合物とリン酸系重金属固定化剤とを併用するものが提案されている（特許文献 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特公平4－61710号公報

特許文献2：特開2006－218373号公報

特許文献3：特開平10－128273号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、上記処理において用いられる正リン酸などのリン酸系重金属固定化剤および第一鉄化合物などの鉄塩系重金属固定化剤は酸性物質であるため、これらを重金属含有灰に添加する際の添加設備や重金属含有灰との混練機などの反応容器の金属部を腐食させ、設備の寿命を短命化したり、メンテナンス費用を高くする問題があった。

[0007] 即ち、例えば、混練機の内壁を構成する鉄またはステンレスの部分と前記金属固定化剤とが直接接触し、その部分を腐食させ、設備が短命化し、交換頻度が上がり、多額の修繕コストを要していた。また、重金属固定化剤と接触するタンク、ポンプの注入ノズルなどの薬剤注入設備についても同様の問題があった。

[0008] 特に、重金属固定化剤として鉄塩系固定化剤とリン酸系固定化剤を併用する場合、腐食挙動も複雑になり、従来の腐食抑制剤の配合では、満足できる効果が得られなかった。

[0009] 本発明は、重金属固定化剤として鉄塩系固定化剤とリン酸系固定化剤を併用した灰処理用重金属固定化剤であって、重金属含有灰に添加して重金属の固定処理を行う際の薬剤添加設備や混練機などの反応容器の金属部の腐食を防止して、処理設備の寿命の延長、メンテナンス費用の軽減を図ることができる灰処理用重金属固定化剤、および該灰処理用重金属固定化剤を用いた灰の処理方法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、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤から成る重金属固定化

剤と、金属腐食抑制剤とを含む灰処理用重金属固定化剤であって、該金属の腐食抑制剤が、（A）第4級アンモニウム塩と、（B）有機硫黄化合物と、（C）ポリアミン化合物と、（D）アセチレンアルコールとを含むことを特徴とする灰処理用重金属固定化剤である。

[0011] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記金属腐食抑制剤が、前記重金属固定化剤100重量部に対し0.1～10重量部含まれることを特徴とする。

[0012] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記リン酸系固定化剤が、リン酸およびリン酸塩の少なくともいずれか一方であることを特徴とする。

[0013] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記鉄塩系固定化剤が、塩化第一鉄および硫酸第一鉄の少なくともいずれか一方であることを特徴とする。

[0014] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記（A）第4級アンモニウム塩が、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、1,8-ビス（1-ヒドロキシー1-ベンジルイミダゾリウムクロライド）-2,2'-オクタンおよび2-ウンデシル-1-ヒドロキシアルキル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライドから選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

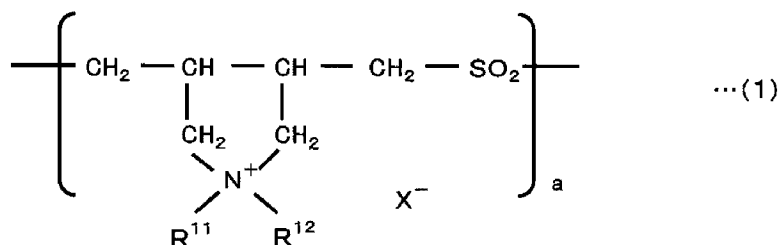
[0015] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記（B）有機硫黄化合物が、チオ尿素化合物であることを特徴とする。

[0016] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記（C）ポリアミン化合物が、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、芳香族ポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリメチレンイミン、ポリアミド、ポリアクリロニトリルおよびポリエチレンイミンから選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

[0017] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記ポリアミンスルホンは、下記式（1）で表される化合物であり、

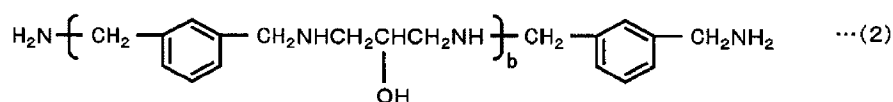
前記芳香族ポリアミンは、下記式（２）で表される化合物であることを特徴とする。

[化1]



[式（１）中、aは2以上の整数であり、R¹¹、R¹²は同一もしくは異なって水素原子またはメチル基を表し、Xはフッ素原子、塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を表す。]

[化2]



[式（２）中、bは2以上の整数を表す。]

[0018] また本発明の灰処理用重金属固定化剤において、前記（D）アセチレンアルコールが、2-プロピン-1-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、アセチレングリコールおよびアセチレンチオールから選択される1種または2種以上であることを特徴とする。

[0019] また本発明は、前記灰処理用重金属固定化剤を、重金属含有灰に添加することを特徴とする灰の処理方法である。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤から成る重金属固定化剤を用いた重金属含有灰の重金属固定処理において、特定の金属腐食

抑制剤を組合せ併用することにより、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤による金属腐食を抑制して、処理設備の寿命の延長、メンテナンス費用の軽減を図ることができる。

発明を実施するための最良の形態

[0021] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、重金属固定化剤としてリン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤を併用し、これに特定の金属腐食抑制剤を加えて用いることにより、目的が達成できることを見出し、本発明を完成させた。以下に本発明の灰処理用重金属固定化剤、および該灰処理用重金属固定化剤を用いた灰の処理方法の実施の形態を詳細に説明する。

[0022] [灰処理用重金属固定化剤]

本発明の灰処理用重金属固定化剤は重金属含有灰に添加することによって、重金属含有灰からの重金属の溶出を防止する（重金属を固定化する）ためのものであり、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤から成る重金属固定化剤と、金属の腐食抑制剤とを含む。そして、本発明の灰処理用重金属固定化剤において、金属の腐食抑制剤は、（A）第4級アンモニウム塩と、（B）有機硫黄化合物と、（C）ポリアミン化合物と、（D）アセチレンアルコールとを含む。

[0023] 本発明で重金属固定化剤として用いるリン酸系固定化剤としては、リン酸やリン酸塩が用いられ、このうち、リン酸としては正リン酸や次亜リン酸、メタ亜リン酸、ピロ亜リン酸、正亜リン酸、次リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、三リン酸、縮合リン酸が挙げられ、リン酸塩としては、これらのリン酸の塩（ナトリウム塩、カリウム塩等）、第1リン酸塩、第2リン酸塩が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0024] これらの中で特に好ましくは、正リン酸（ H_3PO_4 ）、リン酸二水素一ナトリウム（ NaH_2PO_4 ）、リン酸一水素二ナトリウム（ Na_2HPO_4 ）、縮合リン酸等を好適に使用することができる。

[0025] また本発明で重金属固定化剤として併用する鉄塩系固定化剤としては、塩

化第一鉄、硫酸第一鉄等が挙げられる。これらは1種を単独で用いても良く、2種以上を併用しても良い。これらの鉄塩系固定化剤のうち、特に重金属の固定効果の面からは、塩化第一鉄、硫酸第一鉄が好ましく、とりわけ塩化第一鉄が好ましい。

[0026] このリン酸系固定化剤と鉄塩系固定化剤との、重金属固定化剤としての配合割合は、用いる処理すべき灰の種類によっても異なるが、リン酸系固定化剤100重量部に対し鉄塩系固定化剤が50～90重量部、特に70～90重量部とすることが好ましい。

[0027] 鉄塩系固定化剤の割合がこの下限よりも少ないと、十分な重金属の固定効果を得ることができず、上限より多いと薬剤コストが高騰するため好ましくない。

[0028] 本発明において、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤からなる重金属固定化剤に加えて用いる金属の腐食抑制剤（以下、「金属腐食抑制剤」）は、（A）第4級アンモニウム塩と、（B）有機硫黄化合物と、（C）ポリアミン化合物と、（D）アセチレンアルコールとを含む。

[0029] （A）第4級アンモニウム塩としては、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、1，8-ビス（1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダゾリウムクロライド）-2，2'-オクタン、2-ウンデシル-1-ヒドロキシアルキル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライド、アルキルピコリニウムクロライド、アルキルピリジニウムクロライド、N-（P-クロロベンジル）-ピコリニウムクロライド、アルキルピコリニウムブロマイド、ベンジルピリジニウムクロライド、ベンジルピコリニウムクロライド、N-ヒドロキシエチル-ピリジニウムクロライド、N-ヒドロキシエチル-ピコリニウムクロライド、N-（P-ラウリルベンジル）-ピリジニウムクロライド、N-カルボキシメチル-ピリジニウムクロライド、N-カルボキシメチル-ピコリニウムクロライド、N-ヒドロキシエトキシエチル-ピリジニウムクロライド、N-ヒドロキシエチルエトキシエチル-ピコリニウムクロライド、N-アリル-ピリジニウムクロライド、N-アリル-ピコリニウムクロライド、ド

デシルベンジル-4-ピコリニウムクロライド、1-ヒドロキシ-1-エチル-2-ステアリルイミダゾリウムエトサルフェート、1-ヒドロキシ-1-エチル-2-ステアリルイミダゾリウムクロライド、1-ヒドロキシ-1-エチル-2-ステアリルイミダゾリウムブロマイド、1-ヒドロキシ-1-エチル-2-ステアリルイミダゾリウムアイオダイド、1-ヒドロキシ-1-エチル-2-ステアリルイミダゾリウムフルオライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムエトサルフェート、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムブロマイド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムアイオダイド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムフルオライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムエトサルフェート、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムクロライド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムブロマイド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムアイオダイド、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾリウムフルオライド、2-ウンデシル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムエトサルフェート、2-ウンデシル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-ウンデシル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムブロマイド、2-ウンデシル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムアイオダイド、2-ウンデシル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムフルオライド、2-アビエチル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムエトサルフェート、2-アビエチル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライド、2-アビエチル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムブロマイド、2-アビエチル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムアイオダイド、2-アビエチル-1-ヒドロキシエチル-1-ベンジルイミダゾリウムフルオライド、1, 8-ビス(1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダゾリウムエトサルフェート)-2, 2'-オクタン、1, 8-ビス(1-ヒドロキシ-1-ベ

ンジルイミダゾリウムクロライド) - 2, 2' オクタン、1, 8-ビス (1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダゾリウムブロマイド) - 2, 2' オクタン、1, 8-ビス (1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダゾリウムアイオダイド) - 2, 2' オクタン、1, 8-ビス (1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダゾリウムフルオライド) - 2, 2' オクタン、アルキルキノリニウムクロライド、アルキルキノリニウムブロマイド、アルキルイソキノリニウムクロライド、アルキルイソキノリニウムブロマイドを挙げることができる。

[0030] これらの中で特に、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、1, 8-ビス (1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダゾリウムクロライド) - 2, 2' オクタンおよび2-ウンデシル-1-ヒドロキシアルキル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライドから選択される1種または2種以上であることが好ましい。

[0031] (B) 有機硫黄化合物としては、チオ尿素、エチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、フェニルチオ尿素、トリルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、S-メチルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、メチルイソチオ尿素、二酸化チオ尿素、グアニルチオ尿素、ベンジルイソチオ尿素、ジイソブチルチオ尿素などのチオ尿素化合物、その他の有機硫黄化合物として、チオグリコール酸ナトリウム、チオグリコール酸、チオグリコール酸アンモニウム、チオグリコール酸-2-エチルヘキシル、チオグリコール酸、チオグリセロール、チオ酢酸、チオグリコール、3, 3-チオジプロピオン酸、チオフェノール、ベンジルメルカプタン、チオ安息香酸、チオサリチル酸、2-アミノチオフェノール、2-メルカプトイミダゾリン、2-メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸、 β -メルカプトプロピオン酸-3-メトキシブチル、 β -チオプロピロール、 β -メルカプトプロピオン酸-2-エチルヘキシル、2-メルカプトベンゾチアゾール、トリグリコールジメルカプタン、ペンタエリスリトールテトラチオグリコレート、2, 4, 6-トリメルカプト-S-トリアジン、ペンタエリストールテトラキスチオグリコ

レート、3, 3-ジチオジプロピオン酸、2, 2-ジチオエタノール、エチレングリコールジチオグリコレート、チオジグリコール、チオジグリコール酸、ジチオジグリコール酸ジアンモニウム、チオアセトアミド、イソチアン酸アミド、P-トルエンスルホン酸ナトリウム、クリオキザール重亜硫酸ナトリウム、チオ乳酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトブチル酸、チオシアン酸ベンジル、ジメチルスルオキシド、ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム、P-ジエチルチオカルバミン酸ナトリウム、P-トルエンスルホンヒドラジン、メタンスルホン酸、ブタンスルフィン酸、ベンジンスルフィン酸、トルエンスルフィン酸、ピリジンスルフィン、ベンゼンスルフィン酸アンモニウム、トルエンスルフィン酸アンモニウム、ベンゼンスルフィン酸エチル、塩化ベンゼンスルフィン酸フィニル、N-メチルベンゼンスルフィニルアミド、ブタンスルフェニルクロライド、塩化ベンゼンスルフェニル、ピリジンスルフェニルクロライド、ブタンジスルホキシド、ベンゼンスルオキシド、ピリジンスルオキシド、ブタンジスルホン、ジフェニルスルホン、ジピリジンスルホン、ベンゼンスルフィン酸、1-チオグリセロールなどを挙げることができる。

[0032] これらの中で特に、チオ尿素、エチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素、ジブチルチオ尿素、フェニルチオ尿素、トリルチオ尿素、トリメチルチオ尿素、S-メチルチオ尿素、N-メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、テトラメチルチオ尿素、メチルイソチオ尿素、二酸化チオ尿素、グアニルチオ尿素、ベンジルイソチオ尿素、ジイソブチルチオ尿素などのチオ尿素化合物が好ましい。

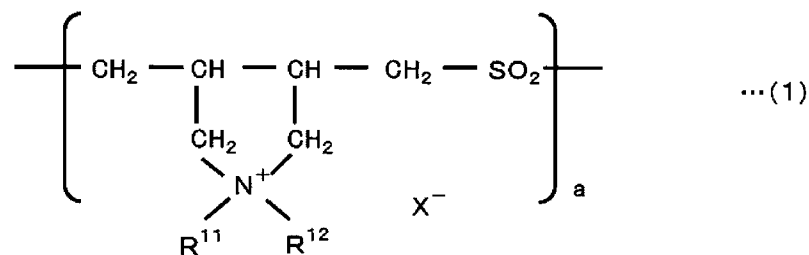
[0033] (C) ポリアミン化合物としては、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、芳香族ポリアミン、ポリビニルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ヘキサエチレンヘプタミン、などのポリアルキレンポリアミン、ポリメチレンイミン、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンイミンを挙げることができる。これらの中で

特に好ましいのはポリアミンスルホン、ポリエチレンイミンである。

[0034] ここで、(C) ポリアミン化合物としてのポリアミンスルホンは、下記式 (1) で表される化合物であり、芳香族ポリアミンは、下記式 (2) で表される化合物である。

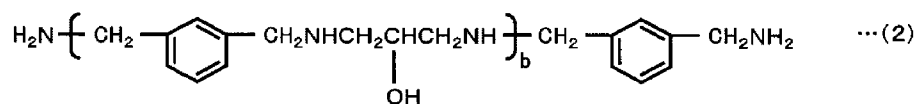
前記芳香族ポリアミンとしては、式 (2) で示される化合物であって、b が 2 ～ 12 である化合物が好ましい。

[0035] [化3]



[式 (1) 中、a は 2 以上の整数であり、R¹¹, R¹² は同一もしくは異なって水素原子またはメチル基を表し、X はフッ素原子、塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を表す。]

[0036] [化4]



[式 (2) 中、b は 2 以上の整数を表す。]

[0037] なお、上記式 (1) で表されるポリアミンスルホンは、式 (1) において、X としては塩素原子が好ましく、R¹¹, R¹² としては水素原子が好ましい。

[0038] (D) アセチレンアルコールとしては、4-(3-アミノフェニル)-2-メチル-3-ブチン-2-オール、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-2-ブチン、2-ブチン-1-オール、3-ブチン-1-オール、3

ーブチン-2-オール、2-デシン-1-オール、3-デシン-1-オール、9-デシン-1-オール、1, 4-ジアセトキシ-2-ブチン、4-ジエチルアミノ-2-ブチン-1-オール、3, 6-ジメチル-1-ヘプチン-3-オール、3, 5-ジメチル-1-ヘキシ-3-オール、3, 4-ジメチル-1-ペンチン-3-オール、1, 1-ジフェニル-2-プロピン-1-オール、3-エチル-1-ヘプチン-3-オール、エチル-1-オクチン-3-オール、3-エチル-1-ペンチン-3-オール、1-ヘプチン-3-オール、2-ヘプチン-1-オール、3-ヘプチン-1-オール、4-ヘプチン-2-オール、5-ヘプチン-3-オール、6-ヘプチン-1-オール、1-ヘキシ-3-オール、2-ヘキシ-1-オール、3-ヘキシ-1-オール、5-ヘキシ-1-オール、5-ヘキシ-3-オール、2-メチル-3-ブチン-2-オール、5-メチル-1-ヘキシ-3-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、3-メチル-1-ペンテン-4-イン-3-オール、3-メチル-1-ペンチン-3-オール、2-メチル-4-フェニル-3-ブチン-2-オール、3-ノニン-1-オール、1-オクチン-3-オール、3-オクチン-1-オール、1-ペンチン-3-オール、2-ペンチン-1-オール、3-ペンチン-1-オール、4-ペンチン-1-オール、4-ペンチン-2-オール、5-フェニル-4-ペンチン-1-オール、1-フェニル-2-プロピン-1-オール、3-フェニル-2-プロピン-1-オール、3-フェニル-2-プロピン-1-オール、2-プロピン-1-オール、2, 2, 8, 8-テトラメチル-3, 6-ノナジ-5-オール、4-トリメチルシリル-3-ブチン-2-オール、3-トリメチルシリル-2-プロピン-1-オール、1, 1, 3-トリフェニル-2-プロピン-1-オール、10-ウンデシン-1-オールなど、アセチレングリコールである2, 5-ジメチル-3-ヘキシ-2, 5-ジオール、3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール、2, 4-ヘキサジ-1, 6-ジオール、3-ヘキシ-2, 5-ジオールなど、およびアセチレンチオールを挙げることが

できる。

[0039] これらの中で特に好ましいのは、3-メチル-1-ブチン-3-オール、2-プロピン-1-オール、アセチレングリコールおよびアセチレンチオールから選択される1種または2種以上である。

[0040] これら(A)第4級アンモニウム塩、(B)有機硫黄化合物、(C)ポリアミン化合物および(D)アセチレンアルコールからなる金属腐食抑制剤の配合割合は、金属腐食抑制剤を含む全灰処理用重金属固定化剤100重量部に対し、0.1~10重量部が好ましい。金属腐食抑制剤の配合割合がこの下限よりも少ないと、十分な腐食抑制効果を得ることができず、この上限よりも多くても腐食抑制効果は飽和し、また、薬剤コストの高騰を招き、好ましくない。

[0041] また(A)第4級アンモニウム塩、(B)有機硫黄化合物、(C)ポリアミン化合物および(D)アセチレンアルコールそれぞれの配合割合は、全灰処理用重金属固定化剤100重量部に対し、(A)第4級アンモニウム塩は0.02~1重量部、(B)有機硫黄化合物は0.02~1重量部、(C)ポリアミン化合物は0.02~1重量部、(D)アセチレンアルコールは0.01~0.5重量部とするのが好ましい。この範囲からはずれると腐食抑制の効果が減少するので好ましくない。

[0042] 本発明の灰処理用重金属固定化剤は、リン酸系固定化剤と鉄塩系固定化剤と金属腐食抑制剤と、更に必要に応じて配合されるその他の成分が予め混合されて一剤化されたものであっても良く、各々別々に貯留されて現場にて混合使用されるものであっても良い。

[0043] ただし、金属腐食抑制剤がリン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤とは別に反応容器の金属部などに塗布されて使用されることは好ましくなく、リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤と金属腐食抑制剤とは、混合状態で薬注されることが好ましい。これは、金属腐食抑制剤が予め金属部に塗布されても、重金属含有灰との摩擦等で塗布された金属腐食抑制剤が剥れ落ち、腐食抑制効果を得ることができなくなるためである。

[0044] [灰の処理方法]

本発明の灰の処理方法は、上述のような本発明の灰処理用重金属固定化剤を、重金属含有灰に添加することにより、重金属含有灰からの重金属の溶出を防止するものである。

[0045] 重金属含有灰に対する本発明の灰処理用重金属固定化剤の添加量は、重金属含有灰の重金属量や含有される重金属の種類、用いる灰処理用重金属固定化剤の薬剤や配合によっても異なるが、通常重金属含有灰に対する添加量として0.1～6.0重量%とすることが好ましい。これよりも少ない添加量では十分な重金属固定効果を得ることができず、多くてもそれ以上の効果の向上は望めず、従に薬剤コストが嵩み好ましくない。

[0046] 通常、本発明の灰処理用重金属固定化剤は、水と共に灰処理用重金属固定化剤と混練される。水の使用量には特に制限はなく、取り扱い性、作業性に基いて決定されるが、通常重金属含有灰に対して10～40重量%程度である。

[0047] 本発明の灰処理用重金属固定化剤は、特に、重金属固定化剤と金属腐食抑制剤とを含む、有効成分濃度10～40重量%程度の水溶液として重金属含有灰に添加混練することにより、簡便な操作で重金属含有灰を処理することができる。

実施例

[0048] 以下に実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

[0049] なお、以下において用いた薬剤とその略号は次のとおりである。

< (A) 第4級アンモニウム塩 >

A-1 : トリメチルベンジルアンモニウムクロライド

A-2 : 1,8-ビス(1-ヒドロキシ-1-ベンジルイミダジリウムクロライド)

A-3 : 2-ウンデシル-1-ヒドロキシアルキル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライド

< (B) 有機硫黄化合物 >

- B-1 : ジエチルチオ尿素
- B-2 : トリメチルチオ尿素
- B-3 : ジブチルチオ尿素
- B-4 : エチレンチオ尿素
- B-5 : S-メチルチオ尿素
- B-6 : N-メチルチオ尿素
- B-7 : ジメチルチオ尿素
- B-8 : チオ尿素
- B-9 : フェニルチオ尿素
- B-10 : トリルチオ尿素
- B-11 : テトラメチルチオ尿素
- B-12 : メチルイソチオ尿素
- B-13 : 二酸化チオ尿素
- B-14 : グアニルチオ尿素
- B-15 : ベンジルイソチオ尿素
- B-16 : ジイソブチルチオ尿素な

< (C) ポリアミン化合物 >

- C-1 : 式 (1) で表されるポリアミンスルホン

(式 (1) において $a=25$, $R^{11}=R^{12}$ =水素原子、 X =塩素原子 : 重量平均分子量 5000)

- C-2 : ポリエチレンジイミン (重量平均分子量 1800)

< (D) アセチレンアルコール >

- D-1 : 2-プロピン-1-オール
- D-2 : 3-メチル-1-ブチン-3-オール

[0050] [腐食試験]

焼却プラントにおける添加設備、反応器に用いられている金属として、S400、SUS304を用いて、腐食抑制効果の確認を行った。

[0051] 鉄塩系固定化剤水溶液（固形分濃度 37%）160g とリン酸系固定化剤水溶液（固形分濃度 75%）40g の混合液に焼却プラントから排出される飛灰 10g を加え、表 1, 2 の化合物配合例の金属腐食抑制剤成分をさらに配合した試験溶液を 60℃ に保ちこの試験液溶液に SS400、SUS304 の各試験片を 2 時間浸漬したときの腐食速度を下記の計算式により計算し、結果を表 3 に示した。

[0052] [数1]

$$\text{腐食速度(mdd)} = \frac{\text{浸漬前の試験片重量(mg)} - \text{浸漬後の試験片重量(mg)}}{\text{試験片の表面積(cm}^2\text{)}} \times 100 \times 12$$

(mdd): 試験片 100cm²あたりの 24 時間での腐食減量 (mg / 100cm² / 24h)

[0053] ここで、目標とする腐食速度 (mdd) は、SS400 の試験片に対しては 2100 以下、SUS304 の試験片に対しては 1100 以下である。

[0054] [重金属溶出試験]

表 1, 2 に示す配合の鉄塩系固定化剤およびリン酸系固定化剤と、(A) 第 4 級アンモニウム塩、(B) 有機硫黄化合物、(C) ポリアミン化合物、および (D) アセチレンアルコールの金属腐食抑制剤とからなる灰処理用重金属固定化剤を、飛灰に対して 1.4 重量% となるように添加すると共に、飛灰に対して 25 重量% の水を添加して混練した。

[0055] 得られた処理灰について、環境庁告示第 13 号で定められた溶出試験を行い、溶出液中の重金属 (Cr⁶⁺: 六価クロム) 濃度を分析した。溶出試験結果を表 3 に示した。

[0056]

[表1]

飛灰 (g)		灰処理用重金屬固定化剤配合												
		重金屬固定化剤					金屬腐食抑制剤							
		鉄塩系固定化剤		リン酸系固定化剤		リン酸水素Na (g)	(A)第4級アモニウム塩		(B)有機硫黄化合物		(C)ホリアミン化合物	(D)アセチルアルコール		
		塩化第一鉄 (g)	硫酸第一鉄 (g)	正リン酸 (g)	種類		(g)	種類	(g)	種類			(g)	
		180	—	—	40	—	A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
		—	160	—	40	—	A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
		160	—	—	—	40	A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
		80	80	—	40	—	A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-2	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-3	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.05	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-2	0.05	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-2	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-3	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-4	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-5	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-6	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-7	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-8	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-9	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-10	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-11	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-12	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-13	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-14	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-15	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-16	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.05	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-2	0.05	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-2	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.05	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-2	0.05	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-2	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.05
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.02	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.02	D-1	0.01
							A-1	0.01	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.01	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.01	C-1	0.1	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.01	D-1	0.1
							A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.005

[0057]

[表2]

	飛灰 (g)	灰処理用重金属固定化剤配合												
		重金属固定化剤				金属腐食抑制剤								
		銹塩系固定化剤		リン酸系固定化剤		(A)第4級アンモニウム塩		(B)有機硫黄化合物		(C)ホリウムミン化合物		(D)アセチレンアルコール		
		塩化第一鉄 (g)	硫酸第一鉄 (g)	正リン酸 (g)	リン酸水素Na (g)	種類	(g)	種類	(g)	種類	(g)			
比較例1	10	160	—	40	—	—	—	—	—	—	—			
比較例2						A-1	0.1	—	—	—	—	—	—	
比較例3						—	—	B-1	0.1	—	—	—	—	
比較例4						—	—	—	—	—	C-1	0.1	—	
比較例5						—	—	—	—	—	—	—	D-1	0.1
比較例6						—	—	B-1	0.1	0.1	C-1	0.1	D-1	0.1
比較例7						A-1	0.1	—	—	—	C-1	0.1	D-1	0.1
比較例8						A-1	0.1	B-1	0.1	—	—	—	D-1	0.1
比較例9						A-1	0.1	B-1	0.1	C-1	0.1	—	—	—
比較例10						—	—	B-1	0.2	0.2	C-1	0.2	D-1	0.2

[表3]

	腐食速度 (mdd)		重金属溶出試験結果
	試験片		六価クロム溶出濃度 (mg/L)
	SS400	SUS304	
実施例1	1880	820	0.2以下
実施例2	1750	890	0.2以下
実施例3	1350	580	0.2以下
実施例4	1830	880	0.2以下
実施例5	1750	920	0.2以下
実施例6	1850	850	0.2以下
実施例7	1780	920	0.2以下
実施例8	1800	780	0.2以下
実施例9	1750	820	0.2以下
実施例10	1770	800	0.2以下
実施例11	1810	750	0.2以下
実施例12	1860	910	0.2以下
実施例13	1880	790	0.2以下
実施例14	1880	920	0.2以下
実施例15	1830	840	0.2以下
実施例16	1850	850	0.2以下
実施例17	1880	900	0.2以下
実施例18	1840	820	0.2以下
実施例19	1820	830	0.2以下
実施例20	1860	820	0.2以下
実施例21	1850	840	0.2以下
実施例22	1940	970	0.2以下
実施例23	1830	850	0.2以下
実施例24	1860	930	0.2以下
実施例25	1830	900	0.2以下
実施例26	1880	870	0.2以下
実施例27	1870	890	0.2以下
実施例28	1960	920	0.2以下
実施例29	1980	960	0.2以下
実施例30	1930	950	0.2以下
実施例31	1970	980	0.2以下
実施例32	2070	1020	0.2以下
実施例33	2080	1020	0.2以下
実施例34	2060	1020	0.2以下
実施例35	2030	1020	0.2以下
比較例1	50560	6610	0.2以下
比較例2	20560	6610	0.2以下
比較例3	18600	4230	0.2以下
比較例4	18600	4950	0.2以下
比較例5	21300	10460	0.2以下
比較例6	2670	1080	0.2以下
比較例7	2560	1050	0.2以下
比較例8	2680	1020	0.2以下
比較例9	2450	990	0.2以下
比較例10	2480	1280	0.2以下

[0059] [試験結果]

表1～3に示す試験結果から明らかなように、鉄塩系固定化剤およびリン

酸系固定化剤に、（Ａ）第４級アンモニウム塩と（Ｂ）有機硫黄化合物と（Ｃ）ポリアミン化合物と（Ｄ）アセチレンアルコールとが配合された、実施例１～３５の灰処理用重金属固定化剤は、高い腐食抑制効果が得られる。

[0060] 一方、金属腐食抑制剤が配合されていない比較例１の灰処理用重金属固定化剤は、大きな腐食が生じ、また、（Ａ）第４級アンモニウム塩、（Ｂ）有機硫黄化合物、（Ｃ）ポリアミン化合物、または（Ｄ）アセチレンアルコールだけが添加された比較例２～５の灰処理用重金属固定化剤は、十分な腐食抑制効果を得ることができない。

[0061] また、（Ａ）第４級アンモニウム塩、（Ｂ）有機硫黄化合物、（Ｃ）ポリアミン化合物、（Ｄ）アセチレンアルコールのうち、３つの成分が添加された比較例６～９の灰処理用重金属固定化剤は、ある程度の腐食抑制効果は認められるが、目標とする腐食速度（ｍｄｄ）を得ることができない。

[0062] また、（Ａ）第４級アンモニウム塩、（Ｂ）有機硫黄化合物、（Ｃ）ポリアミン化合物、（Ｄ）アセチレンアルコールのうち、（Ａ）第４級アンモニウム塩、（Ｂ）有機硫黄化合物、（Ｃ）ポリアミン化合物の３つの成分が添加された比較例６の灰処理用重金属固定化剤に対して、前記３つの成分の配合量を２倍にした比較例１０の灰処理用重金属固定化剤は、配合量が２倍であるにもかかわらず、目標とする腐食速度（ｍｄｄ）を得ることができない。

[0063] 本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形態で実施できる。したがって、前述の実施形態はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、本発明の範囲は特許請求の範囲に示すものであって、明細書本文には何ら拘束されない。さらに、特許請求の範囲に属する変形や変更は全て本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

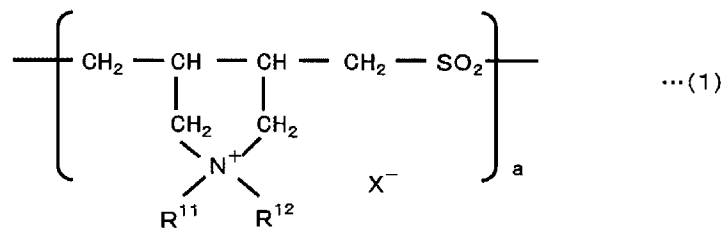
- [請求項1] リン酸系固定化剤および鉄塩系固定化剤から成る重金属固定化剤と、金属腐食抑制剤とを含む灰処理用重金属固定化剤であって、該金属腐食抑制剤が、（A）第4級アンモニウム塩と、（B）有機硫黄化合物と、（C）ポリアミン化合物と、（D）アセチレンアルコールとを含むことを特徴とする灰処理用重金属固定化剤。
- [請求項2] 前記金属腐食抑制剤が、前記重金属固定化剤100重量部に対し0.1～10重量部含まれることを特徴とする請求項1に記載の灰処理用重金属固定化剤。
- [請求項3] 前記リン酸系固定化剤が、リン酸およびリン酸塩のいずれか一方であることを特徴とする請求項1または2いずれか1項に記載の灰処理用重金属固定化剤。
- [請求項4] 前記鉄塩系固定化剤が、塩化第一鉄および硫酸第一鉄の少なくともいずれか一方であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の灰処理用重金属固定化剤。
- [請求項5] 前記（A）第4級アンモニウム塩が、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド、1,8-ビス（1-ヒドロキシー1-ベンジルイミダゾリウムクロライド）-2,2'-オクタンおよび2-ウンデシル-1-ヒドロキシアシル-1-ベンジルイミダゾリウムクロライドから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の灰処理用重金属固定化剤。
- [請求項6] 前記（B）有機硫黄化合物が、チオ尿素化合物であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の灰処理用重金属固定化剤。
- [請求項7] 前記（C）ポリアミン化合物が、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、芳香族ポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアルキレンポリアミン、ポリメチレンイミン、ポリアミド、ポリアクリロニトリルおよびポリエチレンイミンから選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に

記載の灰処理用重金属固定化剤。

[請求項8] 前記ポリアミンスルホンは、下記式（１）で表される化合物であり、

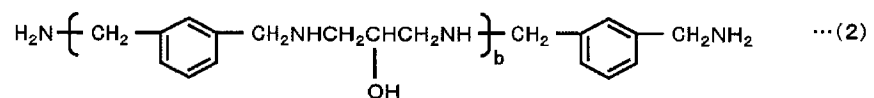
、
前記芳香族ポリアミンは、下記式（２）で表される化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の灰処理用重金属固定化剤。

[化5]



[式（１）中、 a は 2 以上の整数であり、 R^{11} 、 R^{12} は同一もしくは異なって水素原子またはメチル基を表し、 X はフッ素原子、塩素原子、臭素原子もしくはヨウ素原子を表す。]

[化6]



[式（２）中、 b は 2 以上の整数を表す。]

[請求項9] 前記（D）アセチレンアルコールが、2-プロピン-1-オール、3-メチル-1-ブチン-3-オール、アセチレングリコールおよびアセチレンチオールから選択される 1 種または 2 種以上であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の灰処理用重金属固定化剤。

[請求項10] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の灰処理用重金属固定化剤を、

重金属含有灰に添加することを特徴とする灰の処理方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B09B3/00(2006.01)i, A62D3/33(2007.01)i, A62D101/08(2007.01)n, A62D101/43(2007.01)n

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)

B09B3/00, A62D3/33, A62D101/08, A62D101/43

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-078196 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 1 to 7; paragraphs [0001], [0035], [0041], [0042], [0046] (Family: none)	1-10
Y	JP 2009-078198 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 1 to 8; paragraphs [0001], [0019], [0035], [0039] (Family: none)	1-10

☒ 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
20 June 2016 (20.06.16)

Date of mailing of the international search report
28 June 2016 (28.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/060846

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-078197 A (Kurita Water Industries Ltd.), 16 April 2009 (16.04.2009), claims 1 to 7; paragraphs [0001], [0021], [0027], [0034], [0038] (Family: none)	1-10
A	JP 2000-096272 A (Asahi Chemical Co., Ltd.), 04 April 2000 (04.04.2000), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2002-155279 A (Nagoya Cullet Kabushiki Kaisha), 28 May 2002 (28.05.2002), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2007-302986 A (Asahi Chemical Co., Ltd.), 22 November 2007 (22.11.2007), entire text (Family: none)	1-10
A	US 5649895 A (FIX, Kathleen Ann), 22 July 1997 (22.07.1997), entire text & WO 1997/029804 A1 & AU 1810297 A	1-10
A	CN 102965119 A (CHINA ENERGY CONSERVATION & ENVIRONMENTAL PROTECTION GROUP TALROAD CO., LTD.), 13 March 2013 (13.03.2013), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B09B3/00(2006.01)i, A62D3/33(2007.01)i, A62D101/08(2007.01)n, A62D101/43(2007.01)n

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（I P C））

Int.Cl. B09B3/00, A62D3/33, A62D101/08, A62D101/43

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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）

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
Y	JP 2009-078196 A (栗田工業株式会社) 2009.04.16, [請求項1]－[請求項7]、[0001]、[0035]、[0041]、[0042]、[0046]（ファミリーなし）	1－10
Y	JP 2009-078198 A (栗田工業株式会社) 2009.04.16, [請求項1]－[請求項8]、[0001]、[0019]、[0035]、[0039]（ファミリーなし）	1－10
Y	JP 2009-078197 A (栗田工業株式会社) 2009.04.16, [請求項1]－[請求項7]、[0001]、[0021]、[0027]、[0034]、[0038]（ファミリーなし）	1－10

 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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 0 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

岡田 三恵

4 D

3 7 6 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 1

C (続き) . 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
	し)	
A	JP 2000-096272 A (朝日化学工業株式会社) 2000.04.04, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2002-155279 A (名古屋カレット株式会社) 2002.05.28, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2007-302986 A (朝日化学工業株式会社) 2007.11.22, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	US 5649895 A (FIX, Kathleen Ann) 1997.07.22, 全文 & WO 1997/029804 A1 & AU 1810297 A	1-10
A	CN 102965119 A (CHINA ENERGY CONSERVATION & ENVIRONMENTAL PROTECTION GROUP TALROAD CO., LTD.) 2013.03.13, 全文 (ファミリーなし)	1-10