(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
2015 年 9 月 3 日(03.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/129541 A1

(51) 国際特許分類:
C02F 1/62 (2006.01) *C02F 1/72* (2006.01)
C02F 1/44 (2006.01) *C02F 1/76* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/054579

(22) 国際出願日: 2015 年 2 月 19 日(19.02.2015)

(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 2014-036853 2014 年 2 月 27 日(27.02.2014) JP

(71) 出願人: 三菱レイヨン株式会社 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008253 東京都千代田区丸の内一丁目１番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安保　貴永 (AMBO Takanori); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP). 川岸　朋樹 (KAWAGISHI Tomoki); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP). 枡田　守弘 (MASUDA Morihiro); 〒4408601 愛知県豊橋市牛川通四丁目１番地の２　三菱レイヨン株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 志賀　正武, 外 (SHIGA Masatake 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, 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, 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)）

WO 2015/129541 A1

(54) **Title**: TREATMENT METHOD AND TREATMENT DEVICE FOR WASTE WATER CONTAINING HEAVY METAL

(54) 発明の名称 : 重金属含有排水の処理方法及び処理装置

(57) **Abstract**: Provided is a waste water treatment method that can simply and with high efficiency remove heavy metal from waste water containing heavy metal, and that comprises the following steps (i) and (ii). (i) An insolubilization step, in which an oxidizing agent and a coprecipitation agent are made to act on waste water, and the heavy metal in the waste water is insolubilized; and (ii) a separation step, in which the insolubilized heavy metal is removed from the waste water from step (i). Further provided is a waste water treatment device that has an oxidation tank, a coprecipitation tank, an insolubilization tank, and a separation device.

(57) 要約: 簡便、かつ、高い効率で排水、特に重金属含有排水から重金属を除去することができる、下記工程（ｉ）及び（ｉｉ）を含む排水処理方法を提供する。（ｉ）排水に、酸化剤及び共沈剤を作用させ、該排水中の重金属を不溶化させる、不溶化工程；及び（ｉｉ）前記工程（ｉ）に付した排水から前記不溶化した重金属を除去する、分離工程。 また、酸化槽、共沈槽、不溶化槽、及び分離装置を有する排水の処理装置を提供する。

明　細　書

発明の名称 ： 重金属含有排水の処理方法及び処理装置

技術分野

[0001] 本発明は、排水、特に重金属含有排水の処理方法及び処理装置に関する。

本願は、２０１４年２月２７日に日本に出願された特願２０１４－０３６８５３号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 産業上さまざまな分野で使用される重金属は、人体や環境に有害な影響を及ぼすものが多く存在している。したがって、これらを含有する排水を下水道や公共用水域に排出する際には、排水基準、すなわち下水道法又は水質汚濁防止法等、各国法令に定める排水基準の適用を受けることになり、何らかの処理が必要となる。

さらに、地域によっては環境汚染に対する懸念から規制を強化し、前記排水基準を上回る厳しい基準で上乗せ規制を課す事例がある。

このように、重金属含有排水の排出は、より一層厳しく規制されるような状況にある。特に、日本では、下水道法において、亜鉛について亜鉛及びその化合物として２ｍｇ／Ｌ以下、銅について銅及びその化合物として３ｍｇ／Ｌ以下と、また、中国では、亜鉛について２ｍｇ／Ｌ以下、銅について０．５ｍｇ／Ｌ以下と、厳しい水質基準が定められており、有効な処理技術が求められている。

[0003] これらの問題に対し、効率的な重金属含有排水からの亜鉛及び銅の処理方法が提案されてきた。

例えば、重金属含有排水からの亜鉛及び銅の処理方法としては、金属鉱山排水の処理方法であって、酸性で重金属を含んだ金属鉱山排水を第１の容器内に供給しながら、該排水中の２価の鉄イオンの一部を３価の鉄イオンに酸化する処理を行った後、該排水を第２の容器に投入し、該排水のｐＨを３～５にコントロールして砒素と３価の鉄イオンの化合物を析出させた後、該析

出物を固液分離する処理を行い、液分を第３の容器に投入し、該排水のｐＨを３～５にコントロールし、鉄酸化細菌を添加し、空気を吹き込み、２価の鉄イオンを３価の鉄イオンに酸化すると同時に鉄水酸化物を析出させた後、該析出物を固液分離する処理を行い、液分を第４の容器に投入し、該排水のｐＨを６～１０にコントロールし、銅、亜鉛の少なくとも１種の元素を金属水酸化物として析出させる亜鉛及び銅の処理方法が挙げられる（特許文献１）。

[0004] しかし、前記方法では、反応を多段階で行う必要があるため処理装置が複雑となり、また排水中の夾雑物、特にビルダーと呼ばれるキレート剤などの金属錯体を形成する化合物が存在する場合、排水中の亜鉛及び銅の処理が困難であった。特に、亜鉛及び銅は夾雑物の存在下では、不溶化する際のｐＨが理論値通りとならず、処理が極めて困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００４－２０２４８８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 排水中の亜鉛及び銅を除去する方法として、様々な方法が検討されているが、これらの方法は、排水中の夾雑物による影響を受けやすく、夾雑物の影響を小さくするためには工程の煩雑化、コスト高騰を招くという問題がある。

本発明は、このような従来の課題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、簡便、かつ、高い処理効率で、排水、特に重金属含有排水、とりわけ亜鉛及び銅を含有する排水から、重金属、特に亜鉛及び銅を除去できる排水処理方法を提供する。

[0008] すなわち、本発明は、下記態様を有する。

［１］下記工程（ｉ）及び（ｉｉ）を含む、排水処理方法：

（ｉ）排水に、酸化剤及び共沈剤を作用させ、前記排水中の重金属を不溶化させる、不溶化工程；及び

（ｉｉ）前記工程（ｉ）に付した排水から前記不溶化した重金属を除去する、分離工程。

［２］前記不溶化工程に、ｐＨ調整工程を含む、［１］に記載の排水処理方法。

［３］前記分離工程で、膜濾過を行う、［１］又は［２］に記載の排水処理方法。

［４］前記排水が、キレート剤を含むものである、［１］～［３］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［５］前記排水が、めっき排水である、［１］～［４］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［６］前記酸化剤が、塩素酸化物、塩素酸類及びこれらの塩、並びに過酸化水素からなる群から一種以上選択される、［１］～［５］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［７］前記共沈剤が、アルカリ土類金属及び／又はこれらの塩である、［１］～［６］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［８］処理される重金属が亜鉛及び銅である、［１］～［７］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［９］前記不溶化工程において、排水のｐＨを１０より大きく、かつ、１３以下になるように調整する［１］～［８］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［１０］前記不溶化工程において、酸化剤の作用量が、排水中の銅濃度に対して、モル当量比で０．５倍以上２０倍以下である、［１］～［９］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［１１］前記不溶化工程において、共沈剤の作用量が、排水中の亜鉛濃度に対して、モル当量比で２０倍以上１０００倍以下である、［１］～［１０］

の何れか１つに記載の排水処理方法。

［１２］排水中に含まれる亜鉛の９５重量％以上、及び、排水中に含まれる銅の８０重量％以上を同時に除去する、［１］～［１１］の何れか１つに記載の排水処理方法。

［１３］酸化剤を作用させる酸化槽、共沈剤を作用させる共沈槽、重金属を不溶化させる不溶化槽、並びに、不溶化した重金属を除去する分離装置を有する、排水処理装置。

［１４］酸化剤を作用させる酸化槽、共沈剤を作用させる共沈槽、重金属を不溶化させる不溶化槽、並びに、不溶化した重金属を除去する分離装置のうち、２つ以上の槽又は装置が一体となった、［１３］に記載の排水処理装置。

［１５］重金属を不溶化させる不溶化槽に、酸又はアルカリを添加して槽内のｐＨを調整する、ｐＨ調整手段を持つ［１３］又は［１４］に記載の排水処理装置。

［１６］分離装置が、分離膜を有する［１３］～［１５］の何れか１つに記載の排水処理装置。

発明の効果

[0009] 本発明の排水処理方法によれば、簡便、かつ、高い効率で排水から重金属を除去することができる。特に、本発明の排水処理方法によれば、排水中の亜鉛および銅を、それぞれ９５重量％以上及び８０重量％以上、９７重量％以上及び８２．５重量％以上、９７．３重量％以上及び８５．０重量％以上、９８重量％以上及び８８重量％以上、あるいは９８．７重量％以上及び８８．５重量％以上除去することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明の排水処理方法について説明する。

本発明の排水処理方法は、排水、特に重金属含有排水、とりわけ亜鉛及び銅を含有する排水中から、重金属、特に亜鉛及び銅を除去する方法であり、下記工程（ｉ）及び（ｉｉ）を含むものである。

（ｉ）排水に、酸化剤及び共沈剤を作用させ、前記排水中の重金属を不溶化させる、不溶化工程；及び

（ｉｉ）前記工程（ｉ）に付した排水から前記不溶化した重金属を除去する、分離工程。

なお、本発明の排水処理方法には、処理の対象となる排水に対して、不溶化工程において作用させる酸化剤及び共沈剤の作用量を決定するための処理前重金属濃度測定工程、及び／又は、分離工程後の排水における重金属の除去率を決定するための処理後重金属濃度測定工程を含んでもよい。これらの濃度測定工程における排水における重金属の濃度の測定方法は、ＪＩＳ　Ｋ０１０２に従って、あるいは準じて行うことができ、特に亜鉛についてはＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５３．３に従って、銅についてはＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５２．４に従って、その濃度を決定することができる。これらの測定は、コンピュータを用いたモニタリングを介して行うこともできる。

[0011] 本発明の排水処理方法で処理される排水は、重金属含有排水であることが好ましく、なかでも、少なくとも亜鉛および銅を含有する排水であることが好ましい。ここで、重金属としては、比重が４以上の金属であり、クロム、銅、亜鉛、カドミウム、ニッケル、水銀、鉛、鉄などが挙げられる。これら重金属は単独で含まれていてもよいが、通常は複数の重金属が混合された状態で含まれている。また、本発明の排水処理方法により排水から除去される重金属としては、亜鉛及び銅を挙げることができる。また、本発明の排水処理方法で処理される排水は、後述するキレート剤を含むものであってもよい。また、本発明の排水処理方法で処理される排水は、後述するめっき排水であってもよい。

[0012] ＜不溶化工程＞

本発明の排水処理方法における工程（ｉ）は、排水、特に重金属含有排水、とりわけ亜鉛及び銅を含有する排水に、酸化剤及び共沈剤を作用させ、前記排水中の重金属、特に亜鉛及び銅を不溶化させる、不溶化工程である。

[0013] （酸化剤）

本発明で使用される酸化剤とは、酸素原子を転移される化合物又は酸化還元反応において電子を得る物質であり、二酸化塩素などの塩素酸化物；次亜塩素酸、亜塩素酸、塩素酸、過塩素酸を含む塩素酸類及びこれらの塩；過酸化水素；フェントン；オゾン；ＵＶや光触媒により発生するラジカル等からなる群より選択される。また、これらの酸化剤は、単独で用いてもよいし、複数の酸化剤を混合して用いてもよい。これにより、金属キレートが破壊され、そこに共沈剤を作用させることで重金属の不溶化を促進することが可能となると考えられる。

なかでも、取り扱い性及び入手容易性の観点から、塩素酸類又はこれらの塩が好ましい。塩素酸類の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができ、次亜塩素酸ナトリウムがより好ましい。

また、これらの酸化剤は溶剤に溶解した溶液として用いることもできる。その場合、取り扱い性及び入手容易性の観点から、水溶液を用いることが好ましい。特に酸化剤として、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を用いることが好ましい。

酸化剤を溶液として用いる際の濃度は、酸化剤溶液を排水に作用した際に所望の排水中濃度に調整できる濃度であればよい。

これらの酸化剤を用いれば、酸化反応が速やかに進行しやすくなり、全体の処理速度を速めることができる。

また、これらは、ＥＤＴＡ、酒石酸などのキレート作用を有する錯体形成化合物の分解効率が高いことから、重金属の不溶化工程において、錯体形成化合物による不溶化物の凝集阻害を防ぐことができる。このため、分離工程のための不溶化処理をより効率的に行うことができる。

また、特に次亜塩素酸ナトリウム又はその溶液を酸化剤として用いると、重金属の不溶化工程において生成する重金属の不溶化物の粒子径が大きくなる傾向にある。不溶化物の粒子径が大きい方が、後述する膜分離工程において濾過膜の細孔が閉塞されるのを抑制でき、膜の流束を高く維持できる。

[0014] 排水中への酸化剤及び共沈剤の作用順序については特に指定はないが、不溶化効率の観点から酸化剤の作用後に共沈剤を作用させることが好ましい。共沈剤を作用させるタイミングとしては、処理する排水の量にもよるが、通常室温若しくは外気温下、排水に酸化剤を作用させ、撹拌等により混合し、０．１～５０時間、好ましくは０．２～３０時間、より好ましくは０．５～１０時間程度放置した後、共沈剤を作用させてもよい。

また、本発明における重金属不溶化のためのｐＨ調整工程の順序については特に指定はないが、調整のしやすさの観点から酸化剤及び共沈剤の作用工程後に行うことが望ましい。ｐＨ調整工程を行うタイミングとしては、処理する排水の量にもよるが、通常室温若しくは外気温下、酸化剤を作用させた排水に共沈剤を作用させ、撹拌等により混合し、０．１～５０時間、好ましくは０．２～３０時間、より好ましくは０．５～１０時間程度放置した後、ｐＨ調整工程を行ってもよい。

尚、「作用」とは、添加及び／又は混合することを意味する。

[0015] 酸化剤の作用量としては、排水中の銅濃度に対して、モル当量比で０．５～２０倍の濃度となることが好ましく、１．０～１５倍がより好ましく、１．２～１４倍がさらに好ましく、３．３～７．０倍が特に好ましい。

酸化剤の作用量が下限値以上であれば、総じて排水中からの亜鉛及び銅の除去効率を高くしやすいが、特に排水中からの銅の除去率を高くしやすい。また、酸化剤の作用量が上限値以下であれば、総じて排水中からの亜鉛及び銅の除去効率を高くしやすいが、特に亜鉛の除去率を高くしやすく、また酸化剤の供給量が少なく経済的である。

酸化剤は、酸化剤を作用させる酸化槽において作用させることができる。酸化槽は排水を貯留できるものであれば特に限定されないが、排水、及び酸化剤によって劣化しにくいものが好ましい。酸化槽への酸化剤の添加手段としては、固体として若しくは溶液等の液体混合物として酸化剤が添加できるものであれば、特に限定されない。

[0016] （共沈剤）

本発明における共沈剤とは、排水中において、単独であれば沈殿しない重金属を、その存在により、自らが沈殿する際に重金属を共に沈殿させるものである。

本発明で使用される共沈剤は、アルカリ土類金属及び／又はこれらの塩である。即ち、これらの共沈剤は、単独で用いてもよいし、複数の共沈剤を混合して用いてもよい。

なかでも、アルカリ土類金属としては、取り扱い性、入手容易性の観点から、カルシウム、又はマグネシウムが好ましく、マグネシウムがより好ましい。アルカリ土類金属の塩としては、塩化物、臭化物等のハロゲン化物、硫酸塩、炭酸塩、硝酸塩、リン酸塩等を挙げることができる。特に、ハロゲン化物、なかでも塩化物が好ましく用いられ、塩化マグネシウムを用いることがより好ましい。

また、これらの共沈剤は溶剤に溶解した溶液として用いることもできる。その場合、取り扱い性及び入手容易性の観点から、水溶液を用いることが好ましい。特に共沈剤として、塩化マグネシウム、及び／又は塩化マグネシウム水溶液を用いることが好ましい。

共沈剤を溶液として用いる際の濃度は、共沈剤溶液を排水に作用させた際に所望の排水中濃度に調整できる濃度であればよい。

マグネシウム及び／若しくはこれらの塩を含むマグネシウム塩溶液を共沈剤として用いると、重金属の不溶化物を膜分離によって除去する際、スケールと呼ばれる無機塩による濾過膜の細孔の閉塞を抑制でき、膜の流束を高く維持することができる。

[0017] 共沈剤の作用量としては、排水中の亜鉛濃度に対し、モル当量比で２０～１０００倍の濃度となることが好ましく、４０～４００倍がより好ましく、５０～２００倍がさらに好ましく、８０～１７０倍が特に好ましい。

共沈剤の作用量が下限値以上であれば、排水中からの亜鉛及び銅の除去効率を高くしやすい。また、共沈剤の作用量が上限値以下であれば、共沈剤の供給量が少なく経済的である。

共沈剤は、共沈剤を作用させる共沈槽において作用させることができる。共沈槽は排水を貯留できるものであれば特に限定されないが、排水、酸化剤及び共沈剤によって劣化しにくいものが好ましい。共沈槽への共沈剤の添加手段としては、固体として若しくは溶液等の液体混合物として共沈剤が添加できるものであれば、特に限定されない。

[0018] 重金属（例えば、亜鉛及び銅）の不溶化とは、酸化剤及び共沈剤を作用させた排水に不溶化剤を作用させ、排水中の重金属、とりわけ亜鉛及び銅を不溶化し、析出させることにより、濾過等による分離が可能な状態にすることを意味する。

不溶化の方法としては、水酸化剤を用いた水酸化物法と、硫化剤を用いた硫化物法がある。なお、硫化物法の場合は硫化水素発生の恐れがあるため、安全性の観点から、水酸化物法が好ましい。

[0019] 水酸化物法は、水酸化剤（水酸化物イオン）と対象金属とを反応させ、溶解度の低い金属水酸化物として析出させる方法である。不溶化剤としての水酸化剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウムなどが用いられる。スラッジ発生量が少なくなるため、水酸化ナトリウムによる水酸化物法が、より好ましい。

一方、硫化物法は、硫化剤（硫化物イオン）と対象金属を反応させ、溶解度の低い金属硫化物として析出させる方法である。不溶化剤としての硫化剤としては、硫化ナトリウム、硫化水素などが用いられる。

[0020] また、これらの不溶化剤は溶剤に溶解した溶液として用いることもできる。その場合、取り扱い性及び入手容易性の観点から、水溶液を用いることが好ましい。特に不溶化剤として水酸化ナトリウム、及び／又は水酸化ナトリウム水溶液を用いることが好ましい。

不溶化剤を溶液として用いる際の濃度は、不溶化剤溶液を排水に作用させた際に所望の排水中濃度に調整できる濃度であればよい。

不溶化剤を作用させるタイミングとしては、処理する排水の量にもよるが、通常室温若しくは外気温下、酸化剤を作用させた排水に共沈剤を作用させ

、撹拌等により混合し、０．１～５０時間、好ましくは０．２～３０時間、より好ましくは０．５～１０時間程度放置した後、不溶化剤を作用させてもよい。

[0021] 不溶化剤は、不溶化剤を作用させる不溶化槽において作用させることができる。排水中の重金属（例えば、亜鉛及び銅）を不溶化する不溶化槽は、排水を貯留できるものであれば特に限定されないが、排水、酸化剤、共沈剤及び不溶化剤によって劣化しにくいものが好ましい。不溶化槽への不溶化剤の添加手段としては、固体として若しくは溶液等の液体混合物として不溶化剤が添加できるものであれば、特に限定されない。

不溶化槽は、排水のｐＨ調整工程を行うためのｐＨ調整手段を含んでいてもよい。ｐＨ調整手段は、酸又はアルカリを、固体として若しくは溶液等の液体混合物として添加して、不溶化槽内の排水のｐＨを、所望のｐＨに調整できるものであればよく、ｐＨ計と、酸添加装置及びアルカリ添加装置とを備えた手段等が挙げられる。ｐＨ調整手段により槽内のｐＨが調整される際、重金属が不溶化されてもよい。酸添加装置及びアルカリ添加装置は、不溶化槽へ酸又はアルカリを添加できるものであれば特に限定されないが、酸又はアルカリによって劣化しにくいものが好ましい。また、不溶化槽に酸添加装置及びアルカリ添加装置を備えたｐＨ調整手段が含まれる場合、不溶化槽はさらに酸又はアルカリによって劣化しにくいものが好ましい。ｐＨ調整工程で使用される酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸などの無機酸、シュウ酸、クエン酸、ギ酸、酢酸等の有機酸、又はこれらの混合物等を挙げることができ、これらの中でも、排水処理水質に影響を与えない酸であるという観点から、塩酸若しくは硫酸、又は、これらの混合溶液が好ましく、取り扱い性の観点から硫酸若しくは希硫酸が特に好ましい。また、ｐＨ調整工程で使用されるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等を挙げることができ、水酸化ナトリウムが好適に用いられる。なお、ｐＨ調整工程を行う前に、処理される排水のｐＨ

が所望のｐＨであれば、ｐＨ調整工程は省略することもできる。

[0022] なお、水酸化物法により、不溶化の操作、及びｐＨ調整工程を兼ねて行うこともできる。水酸化物法によるｐＨの調整条件としては、排水中のｐＨが１０～１３となることが好ましく、１１～１２がより好ましい。

ｐＨの調整条件が下限値以上であれば、排水中からの重金属（例えば、亜鉛及び銅）の除去効率を高くしやすい。また、ｐＨの調整条件が上限値以下であれば、前記重金属の排水中への再溶解を防止することができ、ｐＨ調整のための薬剤の使用量が少なく経済的である。

[0023] ＜分離工程＞

不溶化した重金属（例えば、亜鉛及び銅）を除去するための分離方法としては、膜濾過、遠心分離、ベルトプレス、沈澱池による沈殿等が挙げられる。なかでも、分離方法としては処理の連続性や不溶化した亜鉛及び銅の沈殿性及び粒子径を考慮すると、バッチ式、フィルタープレス、クロスフロー式、浸漬型等の、分離膜による膜濾過が好ましく、クロスフロー式又は浸漬型による濾過がより好ましい。

（濾過膜）

本発明の工程（ｉｉ）の分離工程で用いられる分離膜としての濾過膜としては、濾過能を有するものであれば特に限定されないが、中空糸膜、平膜、チューブラ膜、モノリス型膜等が挙げられる。なかでも、容積充填率が高いことから、中空糸膜が好ましい。

濾過膜として中空糸膜を用いる場合、その材質としては、セルロース、ポリオレフィン、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデンジフロライド（ＰＶＤＦ）、ポリ四フッ化エチレン（ＰＴＦＥ）等が挙げられる。なかでも、中空糸膜の材質としては、耐薬品性やｐＨ変化に強い点から、ポリフッ化ビニリデンジフロライド（ＰＶＤＦ）、ポリ四フッ化エチレン（ＰＴＦＥ）が好ましい。

濾過膜としてモノリス型膜を用いる場合は、セラミック製の膜を用いることができる。

[0024] 膜濾過の形態としては、クロスフロー式で行う場合は、膜濾過用の濾過膜を収めた膜モジュールが、例えば、ハウジング内に濾過膜の排水と接触する側である一次側と濾過水透過側である二次側が隔離されるように濾過膜が固定され、ハウジング内における濾過膜の一次側が、排水中の重金属（例えば、亜鉛及び銅）を不溶化する反応槽と循環ラインにより連通していてもよい。また、クロスフロー式による濾過においては、二次側を濾過ポンプ等で減圧吸引し濾過する方式、又は膜モジュール一次側出口と反応槽を接続する循環ライン上に流量調節機構を設け、循環ラインの圧力をコントロールすることにより、一次側と二次側に圧力差を生じさせ、濾過する方式を用いてもよい。

浸漬型で行う場合は、これら膜濾過用の濾過膜を収めた膜モジュールが、不溶化槽に直接浸漬された状態で、膜濾過を行える装置であってもよい。

さらに、膜モジュールとしては、濾過膜の下方に、膜面洗浄用の曝気手段を設けたものを用いてもよい。前記曝気手段としては、公知のものを採用できる。

[0025] 濾過膜に形成される微細孔の平均孔径は、０．０１～１．０μｍが好ましく、０．０５～０．５μｍがより好ましい。微細孔の平均孔径が下限値以上であれば、膜濾過に要する圧力を小さくしやすく、金属凝集物の濃縮効率を高くしやすい。微細孔の平均孔径が上限値以下であれば、金属凝集物の濾液への漏出を抑制しやすい。

排水から重金属を除去する分離工程は、不溶化した重金属を除去する分離装置において行うことができる。分離装置としては、不溶化した重金属を排水から分離する濾過膜等の分離膜を有することが好ましく、従って、分離装置における重金属の除去方法は膜分離であることが好ましい。

[0026] 膜濾過により濾過された処理水は、必要に応じてさらに有機物や窒素分等の水質汚濁物質の除去が行われてもよい。また、ｐＨが調整されて河川等に放流されてもよい。

[0027] ＜処理装置＞

本発明の排水処理装置は、（１）酸化剤を作用させる前記酸化槽、（２）共沈剤を作用させる前記共沈槽、（３）重金属を不溶化させる前記不溶化槽、並びに、（４）不溶化した重金属を除去する前記分離装置を含む。これらの槽及び装置はそれぞれ個別の槽及び装置としてもよいが、２つ以上の槽又は装置が一体となった態様でもよい。「２つ以上の槽又は装置が一体となった」とは、例えば、酸化槽において排水に酸化剤を作用させた後、その排水を別途用意された共沈槽に移してから共沈剤を作用させるのではなく、酸化槽において排水に酸化剤を作用させた後、その槽内でさらに共沈剤を作用させるというような態様を意味する。即ち、排水に対して、それぞれの槽及び装置において行われる操作の後、別途用意された、その次の操作が行われる槽又は装置に排水を移すことなく、当該次の操作を同一の槽又は装置内で行うことを意味する。つまり、同一の槽が、酸化剤や共沈剤の作用機能等の複数の機能を有することを意味する。具体的な態様としては、酸化槽と共沈槽における操作が単独の槽内で行われる態様；酸化槽、共沈槽、不溶化槽における操作が単独の槽内で行われる態様；酸化槽、共沈槽、不溶化槽、分離装置における操作が単独の槽内で行われる態様を挙げることができる。中でも、処理設備がコンパクト化でき、経済的であることから、分離装置における操作以外を単独の槽内で行い、分離工程を分離装置で行う態様；あるいは、酸化槽、共沈槽、不溶化槽、分離装置におけるすべての操作が単独の槽内で行われる態様が好ましい。

[0028] 以上説明した本発明は、排水、特に重金属含有排水、とりわけ亜鉛及び銅を含有する排水中から、重金属（特に、亜鉛及び銅）を除去する排水処理方法、及び排水処理装置である。これらにより、前記排水中から、前記重金属を同時に処理することができる。また、排水中の重金属を単独の反応槽内で同時に不溶化し除去すれば、処理設備がコンパクト化でき、経済的である。

[0029] 本発明の処理対象となる排水は、例えば、めっき工場等の金属表面処理工場などから発生しためっき排水を挙げることができ、重金属、及び重金属と配位結合して金属錯体を形成する化合物（以下、「錯体形成化合物」という

。）を含むものである。

一方、錯体形成化合物は、重金属のいずれかと配位結合して、重金属原子を中心とする金属錯体を形成する化合物である。錯体形成化合物の例としては、クエン酸、グルコン酸、シュウ酸、酒石酸、コハク酸、シアンおよびこれらの塩等の酸性洗浄成分；ＥＤＴＡ、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、アンモニア（アンモニウム塩を含む）等のアミン類などが挙げられる。なお、金属錯体にはキレート錯体も含まれることから、錯体形成化合物には、酒石酸やＥＤＴＡなどのキレート剤も当然に該当する。

なお、排水中には、重金属及び錯体形成化合物の他に、洗浄成分や、ｐＨ調整成分として界面活性剤、錯体形成化合物以外のルイス酸などが含まれていてもよい。

実施例

[0030] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。

［亜鉛濃度の測定］

亜鉛濃度は、ＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５３．３に従い、ＩＣＰ発光分光分析法により測定した。

［銅濃度の測定］

銅濃度は、ＪＩＳ　Ｋ　０１０２－５２．４に従い、ＩＣＰ発光分光分析法により測定した。

[0031] ［実施例１］

排水中の亜鉛濃度、銅濃度、ｐＨがそれぞれ、１６０ｍｇ／Ｌ、４．７ｍｇ／Ｌ、３．４である、工場排水について排水処理を行った。

前記工場排水に対し、１２％次亜塩素酸ナトリウム水溶液を１０００ｍｇ／Ｌとなるように撹拌しながら添加し、室温にて１時間放置した。次いで、塩化マグネシウムを前記排水に対してマグネシウム濃度が２５０ｍｇ／Ｌとなるように撹拌しながら添加し、室温で１時間放置した。

その後、前記排水に対して、ｐＨが１１になるように水酸化ナトリウム水

溶液を撹拌しながら添加し、前記排水の体積が１．２倍となるように超純水を加えた。この時、前記排水中の亜鉛及び銅濃度はそれぞれ、１３３ｍｇ／Ｌ、３．９ｍｇ／Ｌとなった。

次いで、ｐＨ調整後の前記排水を、孔径０．４５μｍのナイロン製ディスクフィルター（Ｍｅｍｂｒａｎｅ　Ｓｏｌｕｔｉｏｎ社製）により濾過し、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。

[0032] ［実施例２］

ｐＨを１２に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0033] ［実施例３］

塩化マグネシウムをマグネシウム濃度が１２５ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと、及びｐＨを１２に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0034] ［実施例４］

次亜塩素酸ナトリウムを５００ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0035] ［実施例５］

次亜塩素酸ナトリウムを５００ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと、及びｐＨを１２に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0036] ［実施例６］

次亜塩素酸ナトリウムを５００ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと、塩化マグネシウムをマグネシウム濃度が１２５ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと、及びｐＨを１２に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0037] ［比較例１～５］

表１に示す通り、次亜塩素酸ナトリウムを０～２０００ｍｇ／Ｌの範囲と

なるように各々添加したこと、塩化マグネシウムが無添加であること、及びｐＨを１０に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0038] ［比較例６～９］

次亜塩素酸ナトリウムが無添加であること、塩化マグネシウムをマグネシウム濃度が５００ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと、及び表１に示す通り、ｐＨを１０～１３に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0039] ［比較例１０～１４］

次亜塩素酸ナトリウムが無添加であること、表１に示す通り、塩化マグネシウムをマグネシウム濃度が２５～７５０ｍｇ／Ｌとなるように添加したこと、及びｐＨを１２に調整したこと以外は、実施例１と同様にして、濾過液の亜鉛及び銅濃度を測定した。結果を表１に示す。

[0040]

[表1]

	酸化剤 次亜塩素酸ナトリウム 濃度 (mg/L)	酸化剤 次亜塩素酸ナトリウム 濃度 (mM)	共沈剤 マグネシウム 濃度 (mg/L)	共沈剤 マグネシウム 濃度 (mM)	pH	処理水 亜鉛濃度 (mg/L)	日本基準 及び 中国基準 (≦2mg/L) の合否	処理水 銅濃度 (mg/L)	日本基準 (≦3mg/L) の合否	中国基準 (≦0.5 mg/L) の合否	総合判定
実施例1	1000	14.0	250	10.3	11	1.7	OK	0.08	OK	OK	OK
実施例2	1000	14.0	250	10.3	12	0.27	OK	0.11	OK	OK	OK
実施例3	1000	14.0	125	5.14	12	0.39	OK	0.10	OK	OK	OK
実施例4	500	7.00	250	10.3	11	0.89	OK	0.25	OK	OK	OK
実施例5	500	7.00	250	10.3	12	0.22	OK	0.45	OK	OK	OK
実施例6	500	7.00	125	5.14	12	0.36	OK	0.37	OK	OK	OK
比較例1	無添加		無添加		10	6.1	NG	3.5	NG	NG	NG
比較例2	40	0.560	無添加		10	5.8	NG	3.1	NG	NG	NG
比較例3	200	2.80	無添加		10	5.5	NG	1.6	OK	NG	NG
比較例4	1000	14.0	無添加		10	4.9	NG	0.16	OK	OK	NG
比較例5	2000	28.0	無添加		10	3.7	NG	0.17	OK	OK	NG
比較例6	無添加		500	20.6	10	4.2	NG	2.9	OK	NG	NG
比較例7	無添加		500	20.6	11	1.1	OK	2.6	OK	NG	NG
比較例8	無添加		500	20.6	12	0.14	OK	2.2	OK	NG	NG
比較例9	無添加		500	20.6	13	0.6	OK	1.9	OK	NG	NG
比較例10	無添加		25	1.03	12	4.5	NG	2.9	OK	NG	NG
比較例11	無添加		50	2.06	12	4.2	NG	3.0	OK	NG	NG
比較例12	無添加		125	5.14	12	2.5	NG	2.7	OK	NG	NG
比較例13	無添加		250	10.3	12	0.44	OK	2.5	OK	NG	NG
比較例14	無添加		750	30.9	12	0.35	OK	1.8	OK	NG	NG

[0041] 表１中の処理水亜鉛濃度及び処理水銅濃度は、日本国水質汚濁防止法及び下水道法に定められている基準（以下、「日本基準」と言う。）、中華人民共和国汚水総合排出基準（ＧＢ８９７８－１９９６）に定められている一級基準値（以下、「中国基準」と言う。）より、基準値を満たすものをＯＫ、基準値を満たさないものをＮＧとした。また、総合判定は前記基準値をすべて満たすものをＯＫ、前記基準値の一つでも満たさないものをＮＧとした。

[0042] 酸化剤（本実施例では、次亜塩素酸ナトリウム）及び共沈剤（本実施例では、塩化マグネシウム）を作用させた実施例１～６は、亜鉛及び銅について、日本基準及び中国基準を同時に満足することができた。さらに、亜鉛及び銅の除去率が総じて９０％以上であり、高い除去率を示した。いずれの実施例においても、亜鉛除去率は９８．７重量％以上、実施例５を除いて銅除去率は９０．５重量％以上であった。実施例５における銅除去率は８８．５重量％であった。なお、除去率は、［｛（濾過前の工場排水中の亜鉛又は銅濃度）－（濾過液の亜鉛又は銅濃度）｝／濾過前の工場排水中の亜鉛又は銅濃度）］×１００（重量％）の式より求めた。

これに対し、酸化剤を作用させず、かつ、共沈剤も作用させなかった比較例１は、銅の除去率が１０．３重量％と極めて低く、亜鉛及び銅のいずれについても、日本基準及び中国基準を満たすことができなかった。

また、共沈剤を作用させなかった比較例２～５は、酸化剤の作用量を増やすことで銅についての日本基準及び中国基準を満たしたが、亜鉛については日本基準及び中国基準をいずれも満たすことができなかった。

また、酸化剤を作用させなかった比較例６～１４は、一部、亜鉛及び銅についての日本基準を同時に満たす態様もあったが、より厳しい排水基準を持つ銅についての中国基準を満足するものはなく、工業排水中に含まれる銅の除去率が２３．１重量％～５３．８重量％と、極めて低かった。

したがって、本発明により、簡便、かつ、高い効率で重金属である亜鉛及び銅を同時に除去することが可能であることが示された。

請求の範囲

[請求項1] 下記工程（ｉ）及び（ｉｉ）を含む、排水処理方法：

（ｉ）排水に、酸化剤及び共沈剤を作用させ、前記排水中の重金属を不溶化させる、不溶化工程；及び

（ｉｉ）前記工程（ｉ）に付した排水から前記不溶化した重金属を除去する、分離工程。

[請求項2] 前記不溶化工程に、ｐＨ調整工程を含む、請求項１に記載の排水処理方法。

[請求項3] 前記分離工程で、膜濾過を行う、請求項１又は２に記載の排水処理方法。

[請求項4] 前記排水が、キレート剤を含むものである、請求項１～３の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項5] 前記排水が、めっき排水である、請求項１～４の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項6] 前記酸化剤が、塩素酸化物、塩素酸類及びこれらの塩、並びに過酸化水素からなる群から一種以上選択される、請求項１～５の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項7] 前記共沈剤が、アルカリ土類金属及び／又はこれらの塩である、請求項１～６の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項8] 処理される重金属が亜鉛及び銅である、請求項１～７の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項9] 前記不溶化工程において、排水のｐＨを１０より大きく、かつ、１３以下になるように調整する請求項１～８の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項10] 前記不溶化工程において、酸化剤の作用量が、排水中の銅濃度に対して、モル当量比で０．５倍以上２０倍以下である、請求項１～９の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項11] 前記不溶化工程において、共沈剤の作用量が、排水中の亜鉛濃度に

対して、モル当量比で２０倍以上１０００倍以下である、請求項１～１０の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項12] 排水中に含まれる亜鉛の９５重量％以上、及び、排水中に含まれる銅の８０重量％以上を同時に除去する、請求項１～１１の何れか一項に記載の排水処理方法。

[請求項13] 酸化剤を作用させる酸化槽、共沈剤を作用させる共沈槽、重金属を不溶化させる不溶化槽、並びに、不溶化した重金属を除去する分離装置を有する、排水処理装置。

[請求項14] 酸化剤を作用させる酸化槽、共沈剤を作用させる共沈槽、重金属を不溶化させる不溶化槽、並びに、不溶化した重金属を除去する分離装置のうち、２つ以上の槽又は装置が一体となった、請求項１３に記載の排水処理装置。

[請求項15] 重金属を不溶化させる不溶化槽に、酸又はアルカリを添加して槽内のｐＨを調整する、ｐＨ調整手段を持つ請求項１３又は１４に記載の排水処理装置。

[請求項16] 分離装置が、分離膜を有する請求項１３～１５の何れか一項に記載の排水処理装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054579

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C02F1/62(2006.01)i, *C02F1/44*(2006.01)i, *C02F1/72*(2006.01)i, *C02F1/76*(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)
C02F1/62, C02F1/44, C02F1/72, C02F1/76

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X Y	JP 60-19092 A (NEC Corp.), 31 January 1985 (31.01.1985), claims; page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 17; examples (Family: none)	1-2,6-15 3-5,16
Y	JP 2010-284593 A (Kurita Water Industries Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), claims; paragraph [0003] & WO 2010/143623 A1 & CN 102459096 A	3,16

☒ 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	Date of mailing of the international search report
12 May 2015 (12.05.15)	19 May 2015 (19.05.15)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/054579

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 58-174286 A (Sanki Engineering Co., Ltd.), 13 October 1983 (13.10.1983), claims; page 1, left column, line 17 to right column, line 2; page 2, upper left column, line 15 to lower right column, line 20 (Family: none)	1-2,4-6,8, 10-15 3-5,16
X Y	JP 2003-136070 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 13 May 2003 (13.05.2003), claims; paragraphs [0006] to [0010], [0014], [0019] to [0021], [0027] (Family: none)	1-2,5-15 3-4,16
X Y	JP 2000-117268 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 25 April 2000 (25.04.2000), claims; paragraphs [0006] to [0008] (Family: none)	1-2,6-7,9, 13-15 3,16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５４５７９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C02F1/62(2006.01)i, C02F1/44(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i, C02F1/76(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.　C02F1/62, C02F1/44, C02F1/72, C02F1/76

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	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５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
X Y	JP 60-19092 A（日本電気株式会社）1985.01.31, 特許請求の範囲、第２頁右上欄第１９行－左下欄第１７行、実施例（ファミリーなし）	1-2,6-15 3-5,16
Y	JP 2010-284593 A（栗田工業株式会社）2010.12.24, 特許請求の範囲、［０００３］ & WO 2010/143623 A1 & CN 102459096 A	3,16
X Y	JP 58-174286 A（三機工業株式会社）1983.10.13, 特許請求の範囲、第１頁左欄第１７行－右欄第２行、第２頁左上欄第１５行－右下欄第２０行（ファミリーなし）	1-2,4-6,8,10-15 3-5,16

☑　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	国際調査報告の発送日
１２．０５．２０１５	１９．０５．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｄ　５０８３
手島　理
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４２１

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
X Y	JP 2003-136070 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2003.05.13, 特許請求の範囲、［０００６］－［００１０］、［００１４］、［００１９］－［００２１］、［００２７］（ファミリーなし）	1-2,5-15 3-4,16
X Y	JP 2000-117268 A（同和鉱業株式会社）2000.04.25, 特許請求の範囲、［０００６］－［０００８］（ファミリーなし）	1-2,6-7,9, 13-15 3,16