

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6359257号
(P6359257)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

| | | | | | |
|----------------------------|------|------|---|--|--|
| (51) Int.Cl. | F I | | | | |
| CO2F 1/64 (2006.01) | CO2F | 1/64 | A | | |
| CO2F 1/52 (2006.01) | CO2F | 1/52 | K | | |
| CO2F 1/28 (2006.01) | CO2F | 1/28 | B | | |
| CO2F 1/76 (2006.01) | CO2F | 1/28 | D | | |
| CO2F 1/44 (2006.01) | CO2F | 1/76 | Z | | |

請求項の数 4 (全 17 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|--------------|------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2013-206524 (P2013-206524) | (73) 特許権者 | 591030651 水 i n g 株式会社 東京都港区港南一丁目7番18号 |
| (22) 出願日 | 平成25年10月1日(2013.10.1) | (74) 代理人 | 110000523 アクシス国際特許業務法人 |
| (65) 公開番号 | 特開2014-87787 (P2014-87787A) | (72) 発明者 | 山本 崇史 東京都港区港南一丁目7番18号 水 i n g 株式会社内 |
| (43) 公開日 | 平成26年5月15日(2014.5.15) | (72) 発明者 | 伊藤 義一 東京都港区港南一丁目7番18号 水 i n g 株式会社内 |
| 審査請求日 | 平成28年9月12日(2016.9.12) | (72) 発明者 | 貝谷 吉英 東京都港区港南一丁目7番18号 水 i n g 株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2012-223710 (P2012-223710) | | |
| (32) 優先日 | 平成24年10月6日(2012.10.6) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マンガン含有水の処理方法および処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

溶解性マンガンを含む原水に凝集剤を添加し、凝集処理水を得る凝集工程と、
前記凝集処理水を活性炭と接触させて不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る吸着工程と、

前記精製水をろ過して不純物の一部を除去したろ過処理水を得るろ過工程と、
前記ろ過処理水に塩素を含む物質を加え、pHを7.0~8.0、且つ残留塩素濃度が0.4mg/L以上となるように調整して処理対象水を得る調整工程と、

前記処理対象水を少なくとも固体表面の一部が二酸化マンガンからなる触媒に接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガン除去して浄水を得る接触工程と、を有し

、
前記調整工程は、
前記接触工程における前記浄水のpHと残留塩素濃度(mg/L)との関係が、次式(I)
$$8.18 - 2.3 \times \text{残留塩素濃度} \leq \text{pH} \leq 8.46 - 1.2 \times \text{残留塩素濃度} \quad \text{式(I)}$$

を満たすように、塩素を含む物質を加え、前記pHを調整し、マンガン濃度が0.001mg/L未満の前記浄水を得ることを特徴とするマンガン含有水の処理方法。

【請求項2】

前記調整工程は、次亜塩素酸イオン(OCl⁻)の濃度を0.06~2.4mg/Lと

することを特徴とする請求項 1 に記載のマンガン含有水の処理方法。

【請求項 3】

溶解性マンガンを含む原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、凝集処理水を得る凝集処理装置と、

前記凝集処理水を活性炭と接触させて不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る活性炭添加装置と、

前記精製水をろ過して不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得る膜ろ過装置と、

前記ろ過処理水にアルカリ成分及び前記塩素を含む物質を添加し、pH を 7.0 ~ 8.0、且つ残留塩素濃度が 0.4 mg / L 以上となるように調整して処理対象水を得るアルカリ及び塩素源添加装置と、

前記処理対象水を少なくとも固体表面の一部が二酸化マンガンの触媒に接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガン除去して浄水を得る接触酸化槽と、

を備え、

前記接触酸化槽から得られる前記浄水の pH と残留塩素濃度 (mg / L) との関係が、次式 (I)

$$8.18 - 2.3 \times \text{残留塩素濃度} \leq \text{pH} \leq 8.46 - 1.2 \times \text{残留塩素濃度} \quad \text{式 (I)}$$

を満たすように、塩素を含む物質を加え、pH を調整することを特徴とするマンガン含有水の処理装置。

【請求項 4】

前記接触酸化槽には、前記アルカリ成分を添加する前の処理対象水を用いて前記固体の二酸化マンガンを洗浄する洗浄手段を有することを特徴とする請求項 3 に記載のマンガン含有水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はマンガン含有水の処理方法および処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

水道法第 4 条では「マンガンおよびその化合物の水質基準値は 0.05 mg / L とすること」と定められている。マンガニオンは塩素共存下において緩やかに反応し、送水管などにおいて黒色の固形物 (水和二酸化マンガン) として析出するからである。

また、この固形物が水流によって給水栓などに流出すると、水道水への着色障害 (黒水障害) として問題となる。したがって、近年、一部の水道事業者ではマンガンおよびその化合物について、自主的に管理基準値をより厳しくし、0.001 mg / L 未満などと定めるようになってきている。

【0003】

一般的に、浄水場において使用されるマンガンおよびその化合物の除去装置は、マンガン砂ろ過法によるものである。この手法では、二酸化マンガンの表面に塗布されたマンガン砂と遊離残留塩素とを共存させることが必要である。水中のマンガニオンは、マンガン砂の表面において、その二酸化マンガンを触媒として、マンガニオンの除去活性を有さない酸化マンガンの形態に変化し、水中から除去される。マンガン砂の表面に生じた酸化マンガンは、遊離残留塩素によって二酸化マンガンへ酸化されてマンガン砂と同化するので、マンガン砂はマンガニオンへの除去活性を回復する。

【0004】

このような手法に関連する具体的な従来法として、特許文献 1 には、膜浸漬槽内に、外圧式管型の膜エレメントを多数組み入れた膜モジュールと、その下方部に散気手段を配した膜ろ過装置の前段に、次亜混和槽または次亜混和槽と粉末炭吸着槽による塩素接触池を設け、原水に、塩素について粉末活性炭を注入し、原水中の溶解性マンガン酸化して

10

20

30

40

50

二酸化マンガンをするとともに、塩素の注入による消毒副生成物の生成を抑制した後、これを膜ろ過装置に送って、生物学的処理及び固体成分の分離除去を行うことを特徴とする、マンガ含有水の処理方法が記載されている。

【0005】

また、特許文献2には、原水中の溶解性マンガンを除去するにあたり、原水にアルカリ性物質を供給してpHを9～10に調節し、溶存酸素の存在下で前記溶解性マンガンを不溶性の二酸化マンガにした後、生成した二酸化マンガ粒子を膜ろ過によって原水から除去することを特徴とするマンガンの除去方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0006】

【特許文献1】特開2003-230895号公報

【特許文献2】特開2001-316118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、特許文献1に記載の方法では、次亜塩素酸ナトリウムを1.3mg/L以上の高濃度で注入する必要があるため、薬品使用量が多くなり、経済的ではない。また、次亜塩素酸ナトリウムを高濃度で注入するため、水質基準項目の1つである総トリハロメタンが高くなり、基準値を超過する懸念があるため、粉末活性炭による吸着が必要になる。

20

【0008】

また、特許文献2に記載の方法では、アルカリ物質を注入した後、pHを9～10に調整し、その後、水道水質基準を準拠するために、硫酸等を注入してpH5.8～8.6に下げる操作が必要となるため経済的ではない。

【0009】

また、特許文献1や特許文献2に記載のような従来法によって処理して得られる浄水のマンガ濃度は高く、さらに低減させる余地があった。

【0010】

本発明は上記のような課題を解決することを目的とする。

すなわち、マンガ濃度が非常に低い(概ね0.001mg/L未満)浄水が得られるマンガ含有水の処理方法および処理装置を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は上記のような課題を解決するために鋭意検討し、本発明を完成させた。

本発明は、以下の(1)～(12)である。

(1) 溶解性マンガを含む原水に塩素を加え、処理対象水を得る調整工程と、

前記処理対象水を固体の二酸化マンガに接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガを除去して浄水を得る接触工程と、
を備えるマンガ含有水の処理方法。

(2) 溶解性マンガを含む原水に塩素を加え、さらにpHを6.5～8.5とし、処理対象水[1]を得る調整工程[1]と、

40

前記処理対象水[1]を固体の二酸化マンガに接触させて、前記処理対象水[1]に含まれる溶解性マンガを除去して浄水を得る接触工程と、
を備える、上記(1)に記載のマンガ含有水の処理方法。

(3) 前記接触工程における前記浄水のpHと残留塩素濃度(mg/L)との関係が下記式(I)を満たすように、前記調整工程[1]において塩素を加え、pHを調整する、上記(2)に記載のマンガ含有水の処理方法。

式(I)： $8.18 - 2.3 \times \text{残留塩素濃度} \leq \text{pH} \leq 8.46 - 1.2 \times \text{残留塩素濃度}$

(4) 溶解性マンガを含む原水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl⁻)の濃度を0.06～2.4mg/Lとし、処理対象水[2]を得る調整工程[2]と、

50

前記処理対象水〔 2 〕を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水〔 2 〕に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を得る接触工程と、
を備える、上記（ 1 ）に記載のマンガ含有水の処理方法。

（ 5 ）前記調整工程が、

前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る凝集工程、

前記原水または前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る吸着工程、および、

前記原水、前記凝集処理水または前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得るろ過工程

からなる群から選ばれる少なくとも一つの工程を含む、上記（ 1 ）～（ 4 ）のいずれかに記載のマンガ含有水の処理方法。

（ 6 ）前記原水に塩素を加え、処理対象水を排出する調整部と、

前記処理対象水を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を排出する接触部と
を有するマンガ含有水の処理装置。

（ 7 ）前記原水に塩素を加え、さらに pH を 6 . 5 ~ 8 . 5 に調製して、前記処理対象水を排出する調整部である、上記（ 6 ）に記載のマンガ含有水の処理装置。

（ 8 ）前記調整部が、前記原水の pH を調製するために用いる前記原水へアルカリ成分を添加するためのアルカリ添加手段を有し、

前記接触部が、さらに、前記アルカリ成分を添加する前の処理対象水を用いて、前記固体の二酸化マンガンを洗浄する洗浄手段を有する、上記（ 6 ）または（ 7 ）に記載のマンガ含有水の処理装置。

（ 9 ）前記調整部が、

前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る凝集部、

前記原水または前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る吸着部、および、

前記原水、前記凝集処理水または前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得るろ過部

からなる群から選ばれる少なくとも一つを含む、上記（ 6 ）～（ 8 ）のいずれかに記載のマンガ含有水の処理装置。

（ 10 ）前記接触部において、前記処理対象水を下向流にて前記固体の二酸化マンガンを接触させる、上記（ 6 ）～（ 9 ）のいずれかに記載のマンガ含有水の処理装置。

（ 11 ）前記接触部において、前記処理対象水を上向流にて前記固体の二酸化マンガンを接触させる、上記（ 6 ）～（ 9 ）のいずれかに記載のマンガ含有水の処理装置。

（ 12 ）上記（ 1 ）～（ 5 ）のいずれかに記載のマンガ含有水の処理方法を行うことができる、上記（ 6 ）～（ 11 ）のいずれかに記載のマンガ含有水の処理装置。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、マンガ濃度が非常に低い（概ね 0 . 0 0 1 m g / L 未満）浄水が得られるマンガ含有水の処理方法および処理装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 3 】

【図 1】次亜塩素酸（ HOCl ）と次亜塩素酸イオン（ OCl^- ）との存在割合（質量比）を示すグラフである。

【図 2】本発明の処理方法を行うことができる装置の例である。

【図 3】本発明の処理方法を行うことができる好ましい装置の例である。

【図 4】実施例における測定結果を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明について説明する。

本発明は、溶解性マンガンを含む原水に塩素を加え、処理対象水を得る調整工程と、前記処理対象水を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を得る接触工程と、を備えるマンガ含有水の処理方法である。

このようなマンガ含有水の処理方法を、以下では「本発明の処理方法」ともいう。

【0015】

本発明の処理方法には好ましい態様として、2つの態様が含まれる。

本発明の処理方法の1つの目の態様は、溶解性マンガンを含む原水に塩素を加え、さらにpHを6.5~8.5とし、処理対象水[1]を得る調整工程[1]と、前記処理対象水[1]を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水[1]に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を得る接触工程と、を備えるマンガ含有水の処理方法である。

このようなマンガ含有水の処理方法を、以下では「本発明の第1処理方法」ともいう。

【0016】

本発明の処理方法の2つの目の態様は、溶解性マンガンを含む原水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を0.06~2.4mg/Lとし、処理対象水[2]を得る調整工程[2]と、前記処理対象水[2]を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水[2]に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を得る接触工程と、を備えるマンガ含有水の処理方法である。

このようなマンガ含有水の処理方法を、以下では「本発明の第2処理方法」ともいう。

【0017】

本発明の第1処理方法と本発明の第2処理方法とは、接触工程が共通する。

本発明の第1処理方法における調整工程[1]と、本発明の第2処理方法における調整工程[2]とは、一部が共通する。

【0018】

以下において、単に「本発明の処理方法」と記した場合、本発明の第1処理方法と本発明の第2処理方法との両方を含むものとする。

また、単に「調整工程」と記した場合、本発明の第1処理方法における調整工程[1]と本発明の第2処理方法における調整工程[2]との両方を含むものとする。

【0019】

<調整工程>

本発明の処理方法における調整工程について説明する。

調整工程では、初めに、溶解性マンガンを含む原水に塩素を加える。

【0020】

原水は、溶解性マンガ(すなわちマンガイオン)を含む水であれば特に限定されない。溶解していない固体のマンガをさらに含んでもよい。

このような原水として、水道原水(河川水、地下水、湖沼水など)、下排水、海水、汽水などが挙げられる。

【0021】

原水に含まれる溶解性マンガの濃度は特に限定されないが、0.005~0.06mg/L程度であってよい。

【0022】

なお、本発明の処理方法において、溶解性マンガの濃度は、測定対象水(例えば原水や浄水)を孔径0.1 μm のメンブランフィルターでろ過した後、そのろ過水を水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法(平成15年7月22日厚生労働省告示第261号(最終改正 平成24年3月30日厚生労働省告示第290号))で測定して得た値を意味するものとする。

【0023】

10

20

30

40

50

調整工程では、このような原水に塩素を加える。

ここで塩素を含む物質（例えば塩素原子を含む化合物）を前記原水に加えてもよい。

このような塩素原子を含む化合物としては、次亜塩素酸ナトリウム、液化塩素、次亜塩素酸カルシウムが挙げられる。なかでも次亜塩素酸ナトリウムを加えることで、原水に塩素を加えることが好ましい。広く流通しており、入手が容易であるからである。また、他の塩素源と比較して、注入が容易だからである。

【0024】

前記原水に加える塩素の量は特に限定されないが、本発明の処理方法を実施することで生じる浄水に残留している塩素の濃度（以下「残留塩素濃度」ともいう）が、好ましくは 2 mg/L 以下、より好ましくは 1.5 mg/L 以下、より好ましくは 1.0 mg/L 以下、さらに好ましくは 0.6 mg/L 以下となるような量の塩素を、前記原水に加える。

10

【0025】

なお、浄水における残留塩素濃度は、水道法施行規則第17条第2項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素および結合残留塩素の検査方法（平成15年9月29日厚生労働省告示第318号（最終改正 平成17年3月11日厚生労働省告示第75号））で測定して得る値を意味するものとする。

【0026】

浄水中の残留塩素濃度を上記のような範囲とするために、前記原水に加える塩素の量は、原水中の塩素濃度が 2.0 mg/L 以下となる量とすることができる。

【0027】

調整工程では、上記のようにして前記原水に塩素を加える。塩素は塩素源添加装置を用いて加えることができる。

20

【0028】

調整工程[1]の場合について説明する。

調整工程[1]では、上記のような原水のpHを $6.5 \sim 8.5$ とする。このpHは 7.0 以上とすることが好ましく、 7.5 以上とすることがより好ましい。また、このpHは 8.0 以下とすることが好ましい。

【0029】

前記原水に塩素を加えた後、または塩素を加える前に、例えば従来公知の方法（例えばpHメーター等を用いる方法）によってpHを測定し、必要に応じて、酸（硫酸、塩酸、液化二酸化炭素など）やアルカリ（水酸化ナトリウム、消石灰、ソーダ灰など）を適量、前記原水へ添加してpHを調整することができる。酸やアルカリを添加しなくてもpHが所定の範囲内であれば、酸やアルカリは添加しなくてもよい。このような場合であっても本発明の処理方法の技術的範囲内である。

30

【0030】

ここで、調整工程[1]では、後述する接触工程における浄水のpHと残留塩素濃度（ mg/L ）との関係が下記式（I）を満たすように、前記原水に塩素を加え、pHを調整することが好ましい。

【0031】

式（I）： $8.18 - 2.3 \times \text{残留塩素濃度} \leq \text{pH} \leq 8.46 - 1.2 \times \text{残留塩素濃度}$

40

【0032】

本発明者は鋭意検討し、浄水におけるpHと残留塩素濃度（ mg/L ）との関係が式（I）を満たすように、調整工程[1]において前記原水に塩素を加え、pHを調整すると、本発明の第1処理方法によって得られる浄水におけるマンガン濃度が非常に低くなり、概ね 0.001 mg/L 未満となることを見出した。

【0033】

調整工程[1]では、上記のように、溶解性マンガンを含む原水に塩素を加え、さらにpHを $6.5 \sim 8.5$ として処理対象水[1]を得ることができる。

【0034】

調整工程[2]の場合について説明する。

50

調整工程〔2〕では、上記のような原水の次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を0.06~2.4mg/Lとする。この次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度は0.12mg/L以上とすることが好ましく、0.36mg/L以上とすることがより好ましい。また、この次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度は1.9mg/L以下とすることが好ましく、0.57mg/L以下とすることがより好ましく、0.48mg/L以下とすることがさらに好ましい。

【0035】

本発明者は鋭意検討し、次亜塩素酸イオンの濃度が所定範囲であると、本発明の第2処理方法によって得られる浄水におけるマンガン濃度が非常に低くなり、概ね0.001mg/L未満となることを見出した。

10

【0036】

処理対象水〔2〕における次亜塩素酸イオンの濃度が所定範囲であると浄水におけるマンガン濃度が非常に低くなる理由は明らかではないものの、本発明者は次のように推定している。

接触工程において、処理対象水〔2〕を触媒としての固体の二酸化マンガンを(以下「触媒二酸化マンガ」ともいう)に接触させると、処理対象水〔2〕に含まれるマンガニオンは、触媒二酸化マンガンの表面において酸化マンガンに変化し、さらに残留塩素によって二酸化マンガンへ酸化される。

ここで、酸化マンガンを二酸化マンガンへ酸化する残留塩素は、対象処理水〔2〕において次亜塩素酸イオン(OCl^-)または次亜塩素酸(HOCl)の態様で存在していると考えられるが、次亜塩素酸イオン(OCl^-)の態様で存在している残留塩素によって酸化されて生成した二酸化マンガンは、触媒二酸化マンガンの表面に吸着し、これと同化しやすいと推定される。これに対して次亜塩素酸(HOCl)の態様で存在している塩素によって酸化されて生成した二酸化マンガンは、触媒二酸化マンガンの表面に吸着し難いため、触媒二酸化マンガには吸着しない場合があり、浄水中に微粒子として存在することになるため、浄水におけるマンガン濃度はその分高くなると、本発明者は推定している。

20

【0037】

調整工程〔2〕において、上記のような原水の次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を調整する方法は特に限定されないが、前記原水に含まれる塩素とpHとを調整することで、次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を調整することができる。

30

水中に塩素または塩素を含む化合物が添加された場合、次亜塩素酸(HOCl)が生じ、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)が生じ、特定の平衡状態となると考えられる。そして、次亜塩素酸(HOCl)と次亜塩素酸イオン(OCl^-)との存在割合は、水のpHに依存すると考えられる。具体的には、次亜塩素酸(HOCl)と次亜塩素酸イオン(OCl^-)との存在割合(質量比)は、概ね、pHが6.5の場合は90:10であり、pHが7.0の場合は80:20であり、pHが7.5の場合は60:40であり、pHが8.0の場合は20:80であり、pHが8.5の場合は5:95である。次亜塩素酸(HOCl)と次亜塩素酸イオン(OCl^-)との存在割合(質量比)の詳細は、図1に示すとおりである。

40

したがって、例えば、前記原水に含まれる塩素の濃度が高い場合は、pHを低くして(例えばpH:6~7程度)、次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を所定範囲に調整することができる。また、例えば、前記原水に含まれる塩素の濃度が低い場合は、pHを高くして(例えばpH:7.5~8.5程度)、次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を所定範囲に調整することができる。

【0038】

調整工程〔2〕において、原水中の次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度は、次に示す方法で特定するものとする。

初めに、水道法施行規則第17条第2項の規定に基づき厚生労働大臣が定める遊離残留塩素および結合残留塩素の検査方法(平成15年9月29日厚生労働省告示第318号(

50

最終改正 平成17年3月11日厚生労働省告示第75号)) によって原水中の次亜塩素酸(HOCl)と次亜塩素酸イオン(OCl^-)との合計濃度、すなわち遊離残留塩素濃度を測定する。そして、図1から次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を求めるものとする。

【0039】

調整工程[2]では、上記のように、溶解性マンガンを含む原水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を $0.06 \sim 2.4 \text{ mg/L}$ として処理対象水[2]を得ることができる。

【0040】

前記調整工程は、凝集工程、吸着工程およびろ過工程からなる群から選ばれる少なくとも一つの工程を含むことが好ましい。

前記調整工程が前記吸着工程を含む場合、前記ろ過工程も含むことが好ましい。

前記調整工程は、前記凝集工程、前記吸着工程および前記ろ過工程の全ての工程を含むことがより好ましい。

【0041】

前記調整工程は、前記凝集工程、前記吸着工程および前記ろ過工程の全ての工程をこの順に含むことがより好ましい。

すなわち、調整工程[1]は、前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る凝集工程、前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る吸着工程、および、前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得るろ過工程を含み、前記ろ過処理水に塩素を加え、さらにpHを $6.5 \sim 8.5$ とし、処理対象水[1]を得る工程であることが好ましい。

また、調整工程[2]は、前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る凝集工程、前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る吸着工程、および、前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得るろ過工程を含み、前記ろ過処理水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を $0.06 \sim 2.4 \text{ mg/L}$ とし、処理対象水[2]を得る工程であることが好ましい。

【0042】

例えば、前記原水が水道原水(河川水、湖沼水、地下水など)の場合、前記調整工程が、凝集工程、吸着工程およびろ過工程からなる群から選ばれる少なくとも一つの工程を含むことが好ましく、これらの全ての工程を含むことがより好ましく、これらの全ての工程をこの順に含むことがさらに好ましい。全ての工程を含む場合、吸着工程、凝集工程、ろ過工程の順に含んでもよく、凝集工程、吸着工程、ろ過工程の順に含んでもよい。原水に含まれる不純物、主に紫外線吸光度発現物質の少なくとも一部を原水から分離して除去できるからである。

ここで紫外線吸光度発現物質とは、紫外部($200 \sim 300 \text{ nm}$ 、好ましくは $220 \sim 280 \text{ nm}$ 、より好ましくは $250 \sim 260 \text{ nm}$ の波長)に吸収を示す物質を意味するものとする。原水に含まれる不飽和結合を有する有機物は、概ね紫外線吸光度発現物質と考えられる。具体的な紫外線吸光度発現物質としてはフミン質が挙げられる。フミン質とは、植物などが微生物によって分解されるとき最終分解生成物で、直鎖炭化水素および多環芳香族化合物等からなる高分子化合物である。

このような不純物を原水中から分離し除去する方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法を適用することができるが、凝集工程、吸着工程およびろ過工程からなる群から選ばれる少なくとも一つの工程によることが好ましい。

【0043】

前記調整工程が含み得る凝集工程、吸着工程およびろ過工程の各工程について、以下に説明する。

【0044】

10

20

30

40

50

<凝集工程>

凝集工程は、前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る工程である。

【0045】

凝集剤は特に限定されず、例えば従来公知のものを用いることができる。例えば、Al系および/またはFe系の凝集剤を用いることができる。

Al系の凝集剤とは、アルミニウム化合物を主成分（含有率が50質量%以上、好ましくは80質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらに好ましくは100質量%である（実質的に他の成分を含まない）ことを意味するものとする。以下、同様。）とする凝集剤を意味する。

ここで、アルミニウム化合物とはAl原子を含む化合物を意味する。アルミニウム化合物としてはポリ塩化アルミニウム、硫酸ばん土（硫酸アルミニウム）が挙げられる。

Fe系の凝集剤とは、鉄系化合物を主成分とする凝集剤を意味する。

ここで、鉄系化合物とはFe原子を含む化合物を意味する。鉄系化合物としては塩化第二鉄、ポリ硫酸第二鉄が挙げられる。

【0046】

凝集剤の添加量は、原水1Lに対する添加量として0～150mg/Lであることが好ましく、25～120mg/Lであることがより好ましい。

【0047】

前記凝集剤は粉状の態様のものであってよいし、粉状のアルミニウム系化合物および/または鉄系化合物が液体に分散した態様のものであってもよい。

【0048】

上記のような凝集剤を添加した後、必要に応じて攪拌することで、不純物を凝集し、生じた凝集物の少なくとも一部を分離、除去して、上澄みとしての凝集処理水を得ることができる。

【0049】

凝集処理水に塩素を加え、さらにpHを6.5～8.5とし、接触工程に供する処理対象水[1]を得ることができる。

凝集処理水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を0.06～2.4mg/Lとし、接触工程に供する処理対象水[2]を得ることができる。

【0050】

<吸着工程>

吸着工程は、前記原水または前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る工程である。ここで前記原水および前記凝集処理水に活性炭を接触させてもよい。

具体的には、例えば粉状の活性炭を前記原水または前記凝集処理水へ添加し、必要に応じて攪拌することで、不純物を活性炭に吸着させ、活性炭を分離、除去して精製水を得ることができる。また、例えば活性炭を充填した固定床へ前記原水または前記凝集処理水を流入させることで前記原水または前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得ることもできる。

【0051】

活性炭の添加量は、前記原水または前記凝集処理水の1Lに対する添加量として0～100mg/Lであることが好ましく、0～25mg/Lであることがより好ましい。

【0052】

精製水に塩素を加え、さらにpHを6.5～8.5とし、接触工程に供する処理対象水[1]を得ることができる。

精製水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を0.06～2.4mg/Lとし、接触工程に供する処理対象水[2]を得ることができる。

【0053】

<ろ過工程>

10

20

30

40

50

ろ過工程は、前記原水、前記凝集処理水または前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得る工程である。

ここで前記原水、前記凝集処理水および前記精製水における2以上についてろ過してもよい。

【0054】

ろ過処理の方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法を適用することができ、例えばろ過膜を用いた処理を適用することができる。ろ過膜としては、精密ろ過膜(MF)、限外ろ過膜(UF)、逆浸透膜(RO)、ナノろ過膜(NF)などを用いることができる。

【0055】

ろ過処理水に塩素を加え、さらにpHを6.5~8.5とし、接触工程に供する処理対象水[1]を得ることができる。

ろ過処理水に塩素を加え、さらに次亜塩素酸イオン(OCl^-)の濃度を0.06~2.4mg/Lとし、接触工程に供する処理対象水[2]を得ることができる。

【0056】

<接触工程>

次に、接触工程について説明する。

本発明の第1処理方法における接触工程と、本発明の第2処理方法における接触工程とは同一である。

すなわち、本発明の処理方法において接触工程は、前記処理対象水(本発明の第1処理方法においては処理対象水[1]であり、本発明の第2処理方法においては処理対象水[2]である。以下、同様。)を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を得る工程である。

【0057】

接触工程では、前記処理対象水を固体の二酸化マンガ(触媒二酸化マンガ)に接触させる。

触媒二酸化マンガは、少なくとも固体表面の一部が二酸化マンガからなるものであれば特に限定されない。例えば、ひも状や網状の固体マトリックスの表面に二酸化マンガの被膜が形成されたものであってもよい。触媒二酸化マンガとして、従来公知のマンガ砂を用いることが好ましい。

【0058】

ここでマンガ砂は、有効径0.45~0.7mmであることが好ましく、0.6mm程度のものであることがより好ましい。

また、マンガ砂は、比表面積が2~25m²/gであることが好ましく、2~3m²/gであることがより好ましい。

【0059】

このような触媒二酸化マンガに前記処理対象水を接触させる。

例えば、マンガ砂を充填した接触槽へ前記処理対象水を供給し、通水させることで、触媒二酸化マンガに前記処理対象水を接触させることができる。

【0060】

上向流および下向流のいずれによって前記処理対象水を接触槽へ通水してもよいが、下向流で前記処理対象水を接触槽へ通水することが好ましい。得られる浄水に含まれるマンガ濃度がより低くなる傾向があるからである。

接触槽へ下向流で前記処理対象水を通水する場合、通水速度は360~2200m/日とすることが好ましく、2000m/日以下とすることがより好ましい。

接触槽へ上向流で前記処理対象水を通水する場合、通水速度は300m/日以上とすることが好ましい。

【0061】

このような本発明の処理方法によって、マンガ濃度が非常に低い(概ね0.001mg/L未満である)浄水を得ることができる。

10

20

30

40

50

なお、浄水におけるマンガン濃度は、水質基準に関する省令の規定に基づき厚生労働大臣が定める方法（平成15年7月22日厚生労働省告示第261号（最終改正平成24年3月30日厚生労働省告示第290号））で測定して得る値を意味するものとする。

【0062】

<本発明の装置>

次に、本発明の処理方法を実施することができるマンガン含有水の処理装置について説明する。

本発明の処理方法は、前記原水に塩素を加え、処理対象水を排出する調整部と、前記処理対象水を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を排出する接触部とを有するマンガン含有水の処理装置によって実施することができる。

10

このような処理装置を、以下では「本発明の装置」ともいう。

【0063】

本発明の装置において調整部は、前記原水に塩素を加え、さらにpHを6.5~8.5に調整して、前記処理対象水を排出する調整部であることが好ましい。

【0064】

本発明の装置は、前記調整部が、前記凝集部、前記吸着部および前記ろ過部からなる群から選ばれる少なくとも一つを含むことが好ましい。

ここで凝集部は、前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る部分である。凝集処理水に塩素を加え（好ましくは、さらにpHを調整して）、接触部に供する処理対象水を排出することができる。

20

吸着部は、前記原水または前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る部分である。精製水に塩素を加え（好ましくは、さらにpHを調整して）、接触部に供する処理対象水を排出することができる。

ろ過部は、前記原水、前記凝集処理水または前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得る部分である。ろ過処理水に塩素を加え（好ましくは、さらにpHを調整して）、接触部に供する処理対象水を排出することができる。

【0065】

本発明の装置は、前記調整部が前記吸着部を含む場合、前記ろ過部も含むことが好ましい。

30

本発明の装置は、前記調整部が、前記凝集部、前記吸着部および前記ろ過部の全てを含むことがより好ましい。

【0066】

本発明の装置は、前記調整部が、前記凝集部、前記吸着部および前記ろ過部の全てをこの順に含むことがより好ましい。

すなわち、本発明の装置は、前記原水へ凝集剤を添加し、不純物を凝集して沈降させて、上澄みとしての凝集処理水を得る凝集部、前記凝集処理水を活性炭と接触させて、不純物の少なくとも一部を除去した精製水を得る吸着部、および、前記精製水をろ過して、不純物の少なくとも一部を除去したろ過処理水を得るろ過部を含み、前記ろ過処理水に塩素を加え（好ましくは、さらにpHを調整して）、処理対象水を排出する調整部と、前記処理対象水を固体の二酸化マンガンを接触させて、前記処理対象水に含まれる溶解性マンガンを除去して浄水を排出する接触部とを有するマンガン含有水の処理装置であることがより好ましい。

40

このような装置を、以下では「本発明の好適装置」ともいう。

本発明の好適装置について、以下に図2を用いて説明する。

【0067】

図2に示す本発明の好適装置（以下「装置10」ともいう）は、上流側から順に、原水槽12、凝集処理装置14、膜ろ過装置16、および接触酸化槽18を有し、さらに活性炭添加装置22およびアルカリおよび塩素源添加装置24を有する装置である。

凝集処理装置14が凝集部に相当し、本発明の処理方法における凝集工程を行うことが

50

できる。

活性炭添加装置 22 が吸着部に相当し、本発明の処理方法における吸着工程を行うことができる。

膜ろ過装置 16 がろ過部に相当し、本発明の処理方法におけるろ過工程を行うことができる。

凝集処理装置 14、活性炭添加装置 22、膜ろ過装置 16 およびアルカリおよび塩素源添加装置 24 が調整部に相当し、本発明の処理方法における調整工程を行うことができる。

接触酸化槽 18 が接触部に相当し、本発明の処理方法における接触工程を行うことができる。

【0068】

装置 10 が有する各部について説明する。

【0069】

原水槽 12 は、原水を貯留することができる槽であればよく、例えばタンクであってよい。装置 10 を用いて本発明の処理方法を実施する場合、初めに原水 3 を原水槽 12 に貯留する。

【0070】

凝集処理装置 14 は原水 3 へ凝集剤を添加し、不純物を分離し除去できる態様のものであれば特に限定されない。

例えば凝集沈殿槽および凝集剤添加手段を備えるものが例示される。このような場合、凝集沈殿槽に原水槽 12 から原水 3 を受け入れ、ここへ凝集剤添加手段によって所望量の凝集剤を加えて、必要に応じて攪拌し、上澄みとしての凝集処理水を排出する。

【0071】

活性炭添加装置 22 は、凝集処理水へ、所望量の粉末活性炭を添加できる構造を備えるものである。粉末活性炭を添加すると凝集処理水に含まれる不純物が吸着され、不純物を除去した精製水を得ることができる。

【0072】

膜ろ過装置 16 は、例えば公称孔径 0.05 μm の MF 膜を備えるものである。

膜ろ過装置 16 は前記精製水をろ過し、ろ過処理水を排出することができる構造を備えている。

【0073】

アルカリおよび塩素源添加装置 24 は、ろ過処理水へ、アルカリ（例えば水酸化ナトリウム）および塩素源（例えば次亜塩素酸ナトリウム）を、各々添加できる構造を備えるものである。これによって所望量の塩素源をろ過処理水へ添加することができる。また、必要に応じて所望量のアルカリを添加して、pH を調整することができる。

【0074】

接触酸化槽 18 は、マンガン砂が充填された充填槽を備えるものであり、前記ろ過処理水を下向流で通水して、マンガンが除去された浄水 5 を排出することができる構造を備えている。

なお、本発明の装置では、接触酸化槽において前記ろ過処理水を上向流で通水してもよい。

【0075】

前記原水が水道原水（河川水、湖沼水、地下水など）の場合、本発明の処理方法は、図 2 に示す態様の本発明の好適装置を用いて処理することが好ましい。

前記原水が例えば井戸水など、原水においてマンガン以外の水質項目が、水道水質基準を満足するような清澄な水の場合は、図 2 に示す装置 10 における、凝集処理装置 14、膜ろ過装置 16 および活性炭添加装置 22 を備えない態様（すなわち、上流側から順に、原水槽 12 および接触酸化槽 18 を有し、さらにアルカリおよび塩素源添加装置 24 を有する装置）であることが好ましい。

【0076】

10

20

30

40

50

なお、図2に示した装置10は、凝集処理装置14から排出された凝集処理水へ、活性炭添加装置22から活性炭を添加する態様であるが、本発明の装置では、例えば、凝集処理装置14へ流入する原水3へ、活性炭添加装置22から活性炭を添加してもよい。また、活性炭添加装置22に代わりに、例えば活性炭を充填した固定床へ凝集処理水や原水を流入させて処理する態様であってもよい。

また、図2に示した装置10は、膜ろ過装置16から排出されたる過処理水へアルカリおよび塩素源を添加できる態様であるが、本発明の装置では、例えば、膜ろ過装置16へ流入する前記精製水へアルカリおよび塩素源を添加してもよい。アルカリおよび塩素源は、活性炭添加装置22から活性炭を添加した後に添加することが好ましい。

また、図2に示した装置10において、アルカリおよび塩素源添加装置24は一つの装置として示されているが、本発明の装置では、これらが独立している、アルカリを添加する装置と塩素源を添加する装置とを備えるものであってよい。

【0077】

接触部（接触酸化槽18）は、さらに、前記アルカリ成分を添加する前の処理対象水を用いて、前記固体の二酸化マンガンを洗浄する洗浄手段を有することが好ましい。

具体的には、本発明の装置が、図3に示すような態様の浄水処理システムであることが好ましい。

【0078】

図3に示す装置10'は、図2に示した装置10に、さらに、アルカリ成分を添加する前の処理対象水（以下「処理前水」ともいう）を接触酸化槽18へ供給する流路32を備える。そして、この流路32を介して処理前水を接触酸化槽18へ供給し、接触酸化槽18が備えている固体の二酸化マンガンを洗浄することができる。具体的には、例えばマンガンスが充填された充填槽へ、逆方向から処理対象水を供給して、マンガンスを洗浄（逆洗）することができる。

【0079】

本発明の処理方法を行うことができる浄水処理システムでは、処理前水（図3の態様では、アルカリ成分を添加する前のろ過処理水）の濁質成分濃度が非常に低い（概ね0.05度以下）。よって、この処理前水を、接触酸化槽18が備えている固体の二酸化マンガンを洗浄するために用いることができる。この場合、接触酸化槽を洗浄するための水を貯留する槽が不要となるので好ましい。

【0080】

図3に示す装置10'は、アルカリ成分を添加する前の処理対象水（処理前水）を接触酸化槽18へ供給する流路32およびアルカリ成分を添加した後の処理対象水を接触酸化槽18へ供給する流路34の各々に、切り替えバルブ36、38が設置されている。これらのバルブを切り替えるだけで、アルカリ成分を添加した後の処理対象水を接触酸化槽18へ供給したり、処理前水を接触酸化槽18へ供給して逆洗したりすることができる。

【0081】

このような装置10、装置10'を用いて、本発明の処理方法を好ましく実施することができる。

【実施例】

【0082】

図2に示す浄水処理システムを用いて、原水を連続的に処理した。

実施例において用いた図2に示す浄水処理システムについて、より具体的に説明する。

【0083】

原水槽12は、原水を貯留することができる容量500Lの円筒状の槽である。

凝集処理装置14は凝集槽および凝集剤添加手段を備えるものである。凝集処理装置14では、凝集槽に原水槽12から原水3を受け入れ、ここへ所望量の凝集剤を加えて、必要に応じて攪拌し、凝集処理水を排出することができる構造を備えている。

活性炭添加装置22は、凝集処理水へ、所望量の粉末活性炭を添加できる構造を備えるものである。

10

20

30

40

50

膜ろ過装置 16 は、公称孔径 0.05 μm の MF 膜を備えるものであり、必要に応じて粉末活性炭を加えた凝集処理水（精製水）をろ過し、ろ過処理水を排出することができる構造を備えている。

アルカリおよび塩素源添加装置 24 は、ろ過処理水へ、所望量の水酸化ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムを添加できる構造を備えるものである。

接触酸化槽 18 は、マンガン砂が充填された充填槽を備えるものであり、次亜塩素酸ナトリウムを添加し、さらに必要に応じて水酸化ナトリウムを添加したろ過処理水について、下向流で通水して、溶解性マンガンが除去された浄水 5 を排出することができる構造を備えている。マンガン砂は有孔径が約 0.6 mm のものを用いた。また、マンガン砂の比表面積は 2.2 m²/g である。

10

【0084】

原水 3 は、新釧路川河川水であり、マンガン濃度は 0.016 ~ 0.12 mg/L 程度であり、pH は 6.5 ~ 7.2 程度、濁度が 2 ~ 80 度の河川水である。

【0085】

このような原水 3 について、予め、紫外線吸光度の目標値を定め、紫外線吸光度除去率と凝集剤注入率との関係を求めた。また、不純物濃度（濁質成分濃度）と凝集剤注入率の補正值との関係を求めた。

ここで紫外線吸光度除去率は、次の式から算出するものとする。

紫外線吸光度除去率 (%) = (原水の紫外線吸光度 - 紫外線吸光度の目標値) / 原水の紫外線吸光度 × 100

20

【0086】

このような浄水処理システム（装置 10）を用いて、原水を連続的に処理した。

初めに、原水 3 を原水槽 12 に貯留し、原水槽 12 にて原水 3 を定期的にサンプリングし、紫外線吸光度および不純物濃度を測定して、添加すべき凝集剤の量を求めた。

【0087】

次に、凝集処理装置 14 に原水 3 を受け入れ、上記で求めた量の凝集剤を添加し、攪拌した。また、合わせて pH 調整剤（硫酸）を加え、pH を 6.0 ~ 6.3 に調整して凝集効率の向上を図った。

なお、凝集剤としては PAC を用いた。凝集剤の添加量は 50 ~ 100 mg/L の範囲であった。

30

【0088】

次に、凝集処理装置 14 から排出された凝集処理水をサンプリングし、紫外線吸光度を測定した。そして、予め定めた目標紫外線吸光度と比較し、これを達成できていない場合は、活性炭添加装置 22 から凝集処理水へ粉末活性炭を添加した。なお、前述の原水 3 における凝集剤添加量の場合と同様に、紫外線吸光度除去率と、添加すべき粉末活性炭添加量との関係を予め求めておき、これに基づいて凝集処理水へ粉末活性炭を添加した。粉末活性炭の添加量は 0 ~ 10 mg/L の範囲であった。

【0089】

次に、膜ろ過装置 16 を用い、必要に応じて粉末活性炭を加えた後の凝集処理水（精製水）をろ過して、ろ過処理水を得た。

40

【0090】

次に、アルカリおよび塩素源添加装置 24 を用い、ろ過処理水へ、所望量の水酸化ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムを各々添加して pH を 6.5 ~ 8.5、次亜塩素酸イオン (OCl⁻) の濃度を 0.06 ~ 2.4 mg/L とした後、接触酸化槽 18 を用いて処理して浄水 5 を得た。

ここで、浄水 5 における pH と残留塩素含有率との関係が前述の式 (I) を満たすように水酸化ナトリウムおよび次亜塩素酸ナトリウムを添加した。水酸化ナトリウムは 3 ~ 8 mg/L の範囲で、次亜塩素酸ナトリウムは 0.7 ~ 1.2 mg/L の範囲で添加した。

接触酸化槽 18 における通水速度は 360 ~ 2200 m/日とした。

【0091】

50

次に、浄水 5 の pH、残留塩素濃度 (mg/L) およびマンガン濃度 (mg/L) を測定した。測定結果を第 1 表に示す。

【 0 0 9 2 】

【表 1】

第1表

| No. | 通水速度 | 空間速度 | pH調整の有無 | 浄水 | | |
|-----|-------|-------|---------|-------|------------------|------------------|
| | [m/日] | [1/時] | | pH(-) | 残留塩素濃度 [mg/L] | マンガン濃度 [mg/L] |
| 1 | 730 | 50.9 | 無 | — | 0.6 | 0.004 |
| 2 | 730 | 50.9 | 無 | — | 0.5 | 0.009 |
| 3 | 730 | 50.9 | 無 | — | 0.4 | 0.002 |
| 4 | 367 | 25.5 | 有 | 7.2 | 0.5 | <0.001 |
| 5 | 550 | 38.2 | 有 | 7.7 | 0.6 | <0.001 |
| 6 | 1045 | 72.6 | 有 | 7.3 | 0.6 | <0.001 |
| 7 | 1008 | 70.0 | 有 | 7.6 | 0.4 | <0.001 |
| 8 | 2017 | 140.1 | 有 | 7.4 | 0.6 | <0.001 |

【 0 0 9 3 】

また、浄水 5 の中でマンガン濃度が 0.001 mg/L 未満となった場合についての pH と残留塩素濃度 (mg/L) との関係を図 4 を示した。

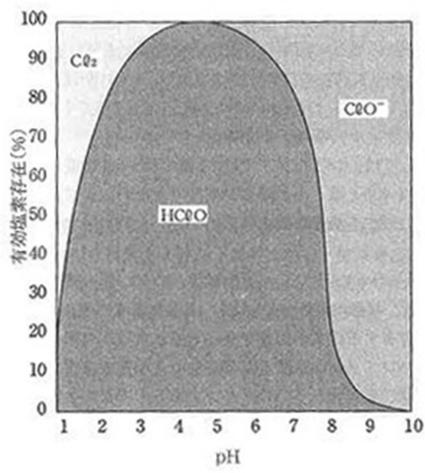
図 4 より、式 (I) を満たす場合に、マンガン濃度が 0.001 mg/L 未満となるといえる。

【符号の説明】

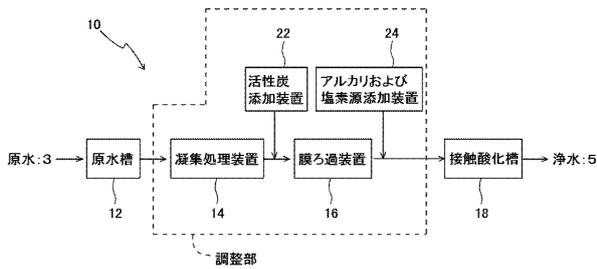
【 0 0 9 4 】

- 3 原水
- 5 浄水
- 10 装置
- 12 原水槽
- 14 凝集処理装置
- 16 膜ろ過装置
- 18 接触酸化槽
- 22 活性炭添加槽
- 24 アルカリおよび塩素源添加装置

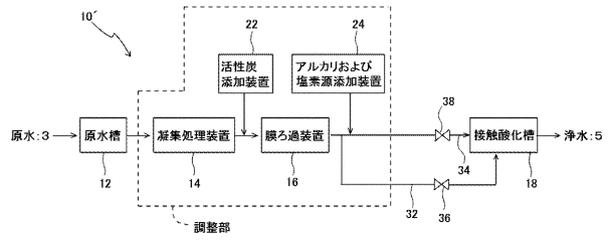
【図1】



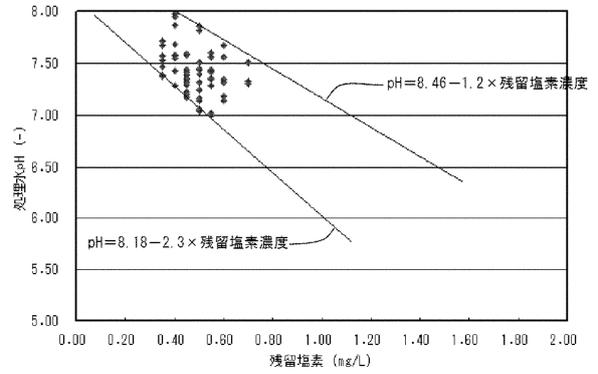
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

| | | | | | |
|-------------|------|-----------|---------|------|---|
| (51)Int.Cl. | | | F I | | |
| C 0 2 F | 9/02 | (2006.01) | C 0 2 F | 1/44 | A |
| C 0 2 F | 9/04 | (2006.01) | C 0 2 F | 1/44 | D |
| | | | C 0 2 F | 9/02 | |
| | | | C 0 2 F | 9/04 | |

審査官 片山 真紀

(56)参考文献 特開2003-103275(JP,A)
特開2003-305485(JP,A)
特開2004-275832(JP,A)
特開2003-251370(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 2 F 1 / 4 4、5 8 - 6 4、7 0 - 7 8