

(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
2018年8月30日(30.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/154820 A1

(51) 国際特許分類:

C02F 1/28 (2006.01) B01J 41/12 (2017.01)

B01J 20/02 (2006.01) C02F 1/42 (2006.01)

B01J 41/05 (2017.01) C25B 1/46 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/032798

(22) 国際出願日: 2017年9月12日(12.09.2017)

(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 2017-033457 2017年2月24日(24.02.2017) 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).

(72) 発明者: 三輪 聡志(MIWA, Satoshi); 〒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). 山田 亮一(YAMADA,

Ryouchi); 〒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).

(74) 代理人: 重野 剛, 外(SHIGENO, Tsuyoshi et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿二丁目5番10号日伸ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

(54) Title: METHOD FOR REMOVING SILICA IN SALT WATER

(54) 発明の名称: 食塩水中のシリカ除去方法

[図1]

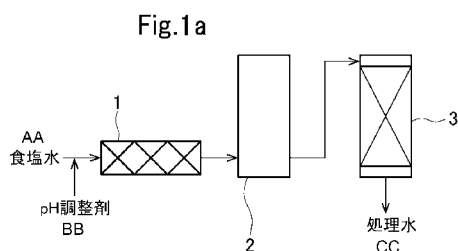
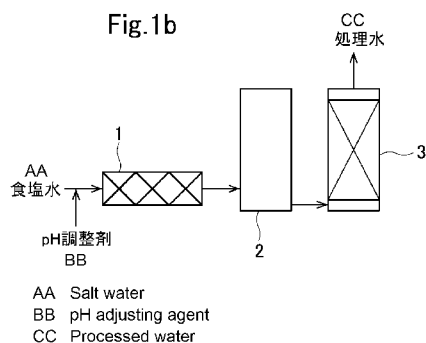


Fig. 1b



(57) Abstract: A method for removing silica in a salt water, wherein a salt water containing silica ions is brought into contact with a selective adsorbent of silica ions after adjusting the pH of the salt water to 9 or more. Preferably, the salt water is caused to flow through an adsorption tower, which is filled with the adsorbent, at an LV of 0.5-20 m/h. The adsorbent is a metal oxide-based adsorbent or a strongly basic anion exchanger having a glucamine group.

(57) 要約: シリカイオンを含有する食塩水を、pH 9以上に調整した後、シリカイオンの選択性吸着材に接触させる食塩水中のシリカ除去方法。好ましくは、この吸着材を充填した吸着塔に、食塩水をLV 0.5~20 m/hで通水する。吸着材は、金属酸化物系吸着材、又はグルカミン基を有する強塩基性アニオン交換体である。

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：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：食塩水中のシリカ除去方法

技術分野

[0001] 本発明は食塩水中に溶解しているシリカ成分を除去する方法に関する。本発明は、食塩水中の食塩は除去せず、シリカイオンを選択的に除去する方法に関する。本発明はまた、この方法を利用した苛性ソーダ及び塩素の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 食塩水を電気分解して苛性ソーダと塩素を製造する用途でイオン交換膜電解法が用いられている。例えば、電解槽を陽イオン交換膜で陽極室と陰極室に分け、陽極室に食塩水を、陰極室に水を流入させ、両極間に直流電流を流すと、陽イオン交換膜を介して、陰極室にはカチオンであるナトリウムイオンが移動し、陽極室にはアニオンである塩素イオンが残り、陽極室では塩素ガスが、陰極室では苛性ソーダが生成する。

[0003] 電解槽を陰イオン交換膜で陽極室と陰極室に分けると、陰極室に食塩水を、陽極室に水を流入させ、両極間に直流電流を流すと、陰イオン交換膜を介して、陽極室にはアニオンである塩素イオンが移動し、陰極室にはカチオンであるナトリウムイオンが残り、陽極室では塩素ガスが、陰極室では苛性ソーダが生成する。

[0004] 苛性ソーダは、工業的に非常に重要な基礎化学品の一つであり、例えば、アルカリとして上水道・下水道や工業廃水の中和剤としての用途、ボーキサイトからアルミニウムの原料であるアルミナ（酸化アルミニウム）を取り出す用途に使用されている。

[0005] 塩素は、塩酸やクロロホルムなど各種塩化物の原料、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデンなどの合成樹脂原料として多方面で使用される。塩素は、合成中間体としてシリコンやポリウレタン、各種ポリマーなど塩素を含まない製品の製造にも用いられる。

- [0006] イオン交換膜電解法で、電解に供する食塩水として、海水や、岩塩などの天然塩の溶解水を用いる場合、カルシウム、マグネシウム、シリカなどの共存成分が通電により酸化あるいは硫黄成分と反応して、電極あるいはイオン交換膜で、例えば石膏や二酸化ケイ素などの不溶性化合物を形成し、電気抵抗を増大させたり、イオン移動を阻害して、電解効率を低下させる、電極やイオン交換膜の耐久性を低下させる、などの問題が起こる。これらの望ましくない共存成分を予め除去する方法として、例えば、イオン交換樹脂によるイオン交換吸着法や逆浸透膜による分離法などが提案されている。
- [0007] イオン交換樹脂によるイオン交換吸着法は、例えば、カチオン交換基としてスルホン酸基 ($-SO_3H$) やカルボキシル基 ($-COOH$) を有するポリマーを粒子化したカチオン交換樹脂と食塩水を接触させて、カチオン交換樹脂のカチオン交換基のHと食塩水中のカチオンを交換して吸着する手法である。カチオン交換樹脂は、食塩水中のカルシウムイオン、マグネシウムイオンやナトリウムイオンなどのカチオンをイオン交換して吸着するが、アニオンのシリカイオンは吸着できない。
- [0008] アニオン交換基としてアミノ基 ($-NH_3$) や四級アンモニウム基 ($-NR_4^+$) を有するポリマーを粒子化したアニオン交換樹脂は、食塩水中の塩素イオン (Cl^-) は吸着するが、弱酸性のシリカイオンの吸着性は低く、他のカチオンやアニオンが共存する状態ではシリカイオンを吸着できない。
- [0009] 逆浸透膜による分離法には、海水から脱塩水を製造する高圧逆浸透膜分離法、水道水から低分子有機物や微量のイオン成分を除去して純水などを製造する低圧逆浸透膜分離法などがある。逆浸透膜による脱塩では、食塩水中の塩素イオン、ナトリウムイオン、シリカイオン等のイオンが一定の除去率で除去されてしまい、食塩水中の食塩を残してシリカイオンのみ除去することはできない。
- [0010] 上述のように、これまで食塩水中の食塩は除去せずに溶解性シリカ成分を除去する方法は提案されていなかった。
- [0011] 濃厚かん水から臭化物イオンを強塩基性アニオン交換樹脂により除去して

食塩を製造すること（特許文献１）、同様にホウ素選択性樹脂を用いて海水からホウ素を除去すること（特許文献２）は知られている。しかし、シリカイオンの除去については何ら触れられていない。

[0012] 特許文献１：特開平１１－１９６８１４号公報

特許文献２：特開２００３－３２６２５７号公報

発明の概要

[0013] 本発明は、食塩水中の食塩を除去せずに、シリカイオンを選択的に除去する方法と、この方法を利用した苛性ソーダ及び塩素の製造方法を提供することを目的とする。

[0014] 本発明者は、食塩と反応性がなく、食塩水中の塩素イオンやナトリウムイオンと反応しない一方で、弱酸性のシリカイオンと反応性の高い官能基や化合物を有するシリカイオンの選択性吸着材に、所定のｐＨにｐＨ調整した食塩水を接触させることにより、食塩水中の食塩を吸着することなく、シリカイオンを選択的に吸着除去できることを見出した。

即ち、本発明は以下を要旨とする。

[0015] [１] シリカイオンを含有する食塩水を、ｐＨ９以上に調整した後、シリカイオンの選択性吸着材に接触させることを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。

[0016] [２] [１]において、前記シリカイオンの選択性吸着材が、金属水酸化物系吸着材、又はグルカミン基を有する強塩基性アニオン交換体であることを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。

[0017] [３] [１]又は[２]において、前記シリカイオンの選択性吸着材を充填した吸着塔に、前記シリカイオンを含有する食塩水を通水することを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。

[0018] [４] [１]ないし[３]のいずれかにおいて、前記吸着塔に前記シリカイオンを含有する食塩水を、線流速（ＬＶ）０．５～２０ｍ／ｈで通水することを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。

[0019] [５] [１]ないし[４]のいずれかに記載の食塩水中のシリカ除去方法

により食塩水中のシリカイオンを除去した後、イオン交換膜電解法で苛性ソーダと塩素を製造する苛性ソーダ及び塩素の製造方法。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、食塩水中の食塩を除去せずに、シリカイオンを選択的に除去することができる。このため、本発明によりシリカイオンを除去した食塩水をイオン交換膜電解装置へ供給することによって、電解効率や、電極やイオン交換膜の耐久性などを低下させることなく、安定して塩素と苛性ソーダを製造することができるようになる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1] F i g . 1 a 及び F i g . 1 b は本発明の食塩水中のシリカ除去方法の実施の形態の一例を示す系統図である。

発明を実施するための形態

[0022] 以下に本発明の実施の形態を詳細に説明する。

[0023] 本発明では、シリカイオンを含む食塩水を、p H 9 以上に調整した後、シリカイオンの選択性吸着材に接触させて、この吸着材に食塩水中のシリカイオンを選択的に吸着させて除去する。食塩水と吸着材とを接触させる方法には特に制限はないが、シリカイオンの選択性吸着材を充填した吸着塔（吸着カラム）に食塩水を通水する方法が効率的である。

[0024] 本発明で処理対象とするシリカイオンを含有する食塩水としては、海水や、岩塩などの天然塩の溶解水が挙げられる。通常、処理対象の食塩水の食塩（N a C l ）含有量は25.4～26.4重量%程度で、シリカイオン含有量は1～10mg／L程度、p Hは5.8～8.2程度である。

[0025] シリカイオンの選択性吸着材と接触させる食塩水のp Hが9未満であると、シリカがイオン化形態でなくなる傾向となり、シリカイオンの吸着除去効率が劣るものとなる。従って、食塩水のp Hが9未満の場合には、水酸化ナトリウム等のアルカリを添加して、p Hを9以上、例えば9.5～11程度に調整する。

[0026] 処理対象の食塩水中に、S S等の懸濁物が存在する場合には、吸着塔での

閉塞の懸念があるため、予め濾過器等でこれを除去しておくことが好ましい。

[0027] シリカイオンの選択性吸着材は、食塩水中の食塩は吸着せず、シリカイオンを選択的に吸着し得るものであればよく、特に制限はない。シリカイオンの選択性吸着材としては、例えば、金属水酸化物系吸着材や、グルカミン基を有する強塩基性アニオン交換体が挙げられる。より具体的には、セリウム等の希土類金属の含水水酸化物を担持した造粒体、N-メチルグルカミン基を導入した強塩基性スチレン系アニオン交換樹脂、N-メチルグルカミン基を導入した繊維状吸着材等を用いることができる。

[0028] 希土類金属の含水水酸化物を担持した造粒体とは、希土類金属の含水水酸化物と無機結合剤等との混合造粒体または希土類金属の含水水酸化物を有機高分子樹脂溶液に分散させ溶媒を留去しつつ造粒した造粒体である。有機高分子樹脂としてはポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン系樹脂、ポリビニル系樹脂またはアルギン酸塩といった天然高分子及びこれらの誘導体が挙げられる。希土類金属の含水水酸化物としては、セリウム、ランタン、ネオジウム、及びイットリウムから選ばれた少なくとも1種以上の含水水酸化物が挙げられる。無機結合剤としては、アルミナゾル、チタニアゾル、ジルコニアゾル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、シリカゾル、水ガラス、シリカ・アルミナゾルの1種又は2種以上が挙げられる。吸着材中の無機結合剤に由来する成分の含有率は、酸化物換算で、0.5～40重量%程度であることが好ましい。

[0029] このような吸着材は、希土類金属の含水水酸化物の粉体に、無機結合剤の溶液を混合し、次いで造粒した後、50～400℃の範囲で乾燥ないしは焼成することにより製造することができる。

[0030] シリカイオンの選択性吸着材は1種のみを用いてもよく、2種以上を混合して、或いは積層充填して用いてもよい。

[0031] Fig. 1a及びFig. 1bは、シリカイオンの選択性吸着材を充填した吸着塔に食塩水を通水して処理する本発明の食塩水中のシリカ除去方法の

実施の形態の一例を示す系統図である。処理対象となる食塩水に pH 調整剤、例えば炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムなどを添加し、ラインミキサー 1 で混合し、懸濁物濾過器 2 により食塩水中の懸濁物を濾過した後、シリカイオンの選択性吸着材を充填した吸着塔（またはカラム）3 に通水して、食塩水中のシリカイオンを吸着除去する。この通水は、Fig. 1 a のように、食塩水を吸着塔（またはカラム）3 の上部から供給し、処理水を吸着塔（カラム）3 の下部から得る下向流式であってもよい。この通水は、Fig. 1 b のように、食塩水を吸着塔（またはカラム）3 の下部から供給し、処理水を吸着塔（カラム）3 の上部から得る上向流式であってもよい。

[0032] 吸着塔（またはカラム）3 への食塩水の通水速度は、 $0.5 \sim 20 \text{ m/h}$ の範囲が好ましい。上向流式の場合は、吸着材が対流しないように、流速（ LV ） $0.5 \sim 10 \text{ m/h}$ 程度が好ましい。下向流式の場合は、流れが吸着材を抑えるため、吸着材の対流は起こりにくく、一方、速すぎると、流れによる吸着材層の掘り込みが懸念されるため、 $0.5 \sim 15 \text{ m/h}$ 程度が好ましい。

[0033] 処理対象の食塩水中にリン酸、フッ素、ホウ素、ヒ素、セレンなどのアニオンが、例えば、シリカイオン $1/20$ (mg/L の濃度比) 以上、特に $1/10$ (mg/L の濃度比) 以上共存する場合、これらのアニオン除去に要する吸着材を増やすか、または、別途、事前にこれらのアニオンを除去しておくことが望ましい。

[0034] ただしアニオン種によって、シリカイオン吸着への影響度は異なり、一方、全てのアニオン種の影響を把握することは困難であるから、実際には、影響の大きいイオン種を選定して（例えば、ホウ酸とリン酸など）、これらの総量（濃度）をシリカイオンの $1/10$ 未満、特に $1/20$ 未満にまで除去する操作を行うのが好ましい。

[0035] 上記選定した望ましくない共存アニオンの総量 (mg/L) と、吸着材の増加量は、吸着材とアニオンは 1 対 1 で反応するため、共存アニオン総量と同量のシリカイオンがあるとし、そのシリカイオンに相当する吸着材量を増

量すれば良い。

[0036] 食塩水の処理により、吸着材が破過したときは、これを再生して再利用する。例えば、アニオン吸着で一般的なアニオン交換樹脂ではアルカリ（NaOH）のみで再生するが、本発明では、まずアルカリ（NaOH）でアニオンを洗い流し、次に、酸（HCl）でシリカを脱着し、最後に、もう一度、アルカリ（NaOH）を流して吸着材をアルカリ性に調整して再生することが好ましい。

[0037] 本発明に従って、シリカイオンを除去した食塩水を用いて、イオン交換膜電解法により、苛性ソーダと塩素を安定かつ効率的に製造することができる。イオン交換膜電解法の具体的な操作には特に制限はなく、常法に従って、実施することができる。

実施例

[0038] 以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0039] [実施例 1]

天然岩塩を溶解した塩化ナトリウム濃度 26 重量%、シリカイオン濃度 3 mg/L の食塩水を炭酸ナトリウムで pH 10.5 に調整して原水とした。この原水を、金属水酸化物を含む吸着材として、市販品である含水水酸化セリウム系吸着材「READ-B」（日本海水社製登録商標）20 mL を充填したカラムに室温（20℃）で線流速（LV）0.5 m/h で上向流通水した。

[0040] 含水水酸化セリウム系吸着材「READ-B」は、（含水水酸化セリウム粉末をフッ化ビニリデンと 6 フッ化プロピレンの共重合樹脂の溶液に分散させた後に溶媒を留去しながら造粒したものであり、吸着材中の水酸化セリウム量は樹脂 100 重量部に対して水酸化セリウム 400 重量部に相当する吸着材である。

[0041] 得られた処理水のシリカイオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析法で測定した。また得られた処理水の塩素イオン濃度を硝酸銀滴定法で測定して食塩（塩化ナトリウム）濃度に換算した。

[0042] その結果、処理水中の塩化ナトリウム濃度は26重量%で、シリカイオン濃度は0.2 mg/L未満であり、食塩水中の塩化ナトリウムは吸着除去することなく、シリカイオンをイオン交換作用によって吸着除去できたことが確認された。

[0043] [実施例2]

実施例1と同じ原水を、グルカミン基を有するアニオン交換体（三菱ケミカル社製キレート樹脂「ダイヤイオン（登録商標）CRB05」）5 mLを充填したカラムに、室温（20℃）で線流速（LV）0.5 m/hで上向流通水した。得られた処理水のシリカイオン濃度と食塩濃度を実施例1と同様に求めた。処理水中の塩化ナトリウム濃度は26重量%、シリカイオン濃度は0.8 mg/Lであり、食塩水中の塩化ナトリウムは吸着除去することなく、シリカイオンをイオン交換作用によって吸着除去できたことが確認された。

[0044] [実施例3]

実施例1と同じ原水を、実施例1と同じ金属水酸化物を含む吸着材「READ-B」20 mLを充填したカラムに室温（20℃）で線流速（LV）0.5 m/hで下向流通水した。得られた処理水のシリカイオン濃度と食塩濃度を実施例1と同様に求めた。処理水中の塩化ナトリウム濃度は26重量%、シリカイオン濃度は0.2 mg/L未満であり、食塩水中の塩化ナトリウムは吸着除去することなく、シリカイオンをイオン交換作用によって吸着除去できたことが確認された。

[0045] [実施例4]

実施例1と同じ原水を、グルカミン基を有するアニオン交換体（三菱ケミカル社製キレート樹脂「ダイヤイオン（登録商標）CRB05」）5 mLを充填したカラムに、室温（20℃）で線流速（LV）0.5 m/hで下向流通水した。得られた処理水のシリカイオン濃度と食塩濃度を実施例1と同様に求めた。処理水中の塩化ナトリウム濃度は26重量%、シリカイオン濃度は0.8 mg/Lであり、食塩水中の塩化ナトリウムは吸着除去することな

く、シリカイオンをイオン交換作用によって吸着除去できたことが確認された。

[0046] [比較例 1]

実施例 1 と同じ原水を海水淡水化逆浸透（RO）膜を用いて高圧力で濾過した。得られた濾過水（透過水）のシリカイオン濃度と食塩濃度を実施例 1 と同様に求めた。処理水中の塩化ナトリウム濃度は 0.3 重量%、シリカイオン濃度は 0.2 mg/L 未満であり、RO 膜により、食塩水中のシリカイオンと共に塩化ナトリウムも除去されたことが確認された。

[0047] 本発明を特定の態様を用いて詳細に説明したが、本発明の意図と範囲を離れることなく様々な変更が可能であることは当業者に明らかである。

本出願は、2017 年 2 月 24 日付で出願された日本特許出願 2017-033457 に基づいており、その全体が引用により援用される。

符号の説明

- [0048]
- 1 ラインミキサ
 - 2 懸濁物濾過器
 - 3 吸着塔（またはカラム）

請求の範囲

- [請求項1] シリカイオンを含有する食塩水を、pH 9以上に調整した後、シリカイオンの選択性吸着材に接触させることを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。
- [請求項2] 請求項1において、前記シリカイオンの選択性吸着材が、金属水酸化物系吸着材、又はグルカミン基を有する強塩基性アニオン交換体であることを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。
- [請求項3] 請求項1又は2において、前記シリカイオンの選択性吸着材を充填した吸着塔に、前記シリカイオンを含有する食塩水を通水することを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。
- [請求項4] 請求項1ないし3のいずれか1項において、前記吸着塔に前記シリカイオンを含有する食塩水を、線流速（LV）0.5～20m/hで通水することを特徴とする食塩水中のシリカ除去方法。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれか1項に記載の食塩水中のシリカ除去方法により食塩水中のシリカイオンを除去した後、イオン交換膜電解法で苛性ソーダと塩素を製造する苛性ソーダ及び塩素の製造方法。

[図1]

Fig.1a

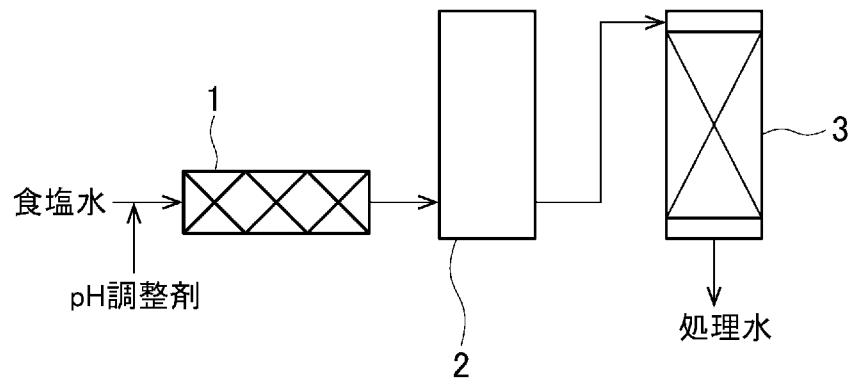
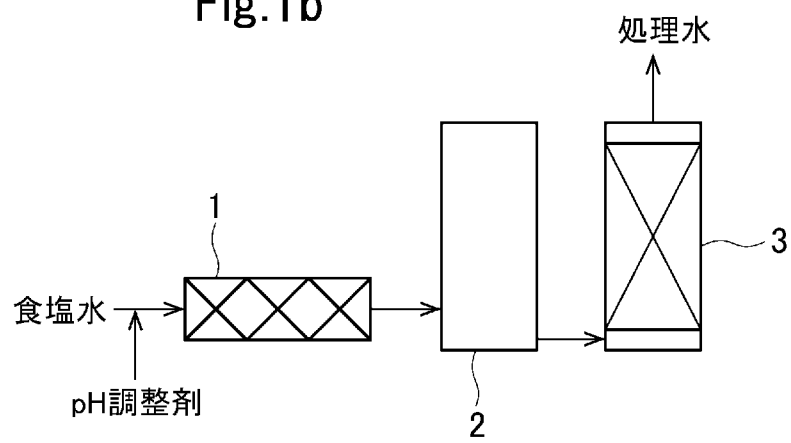


Fig.1b



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/032798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/28(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J41/05(2017.01)i, B01J41/12(2017.01)i, C02F1/42(2006.01)i, C25B1/46(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)

C02F1/28, C02F1/42, B01J20/00-20/34, B01J41/05, B01J41/12, C25B1/00-1/46, C01D3/14

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Japio-GPG/FX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-144472 A (Chlorine Engineers Corp., Ltd.), 26 May 2000 (26.05.2000), claims; paragraphs [0008] to [0017] & US 6238544 B1 column 3, line 15 to column 6, line 61; claims & EP 0987221 A1 & DE 69934640 T2	1-5
A	JP 58-109133 A (Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd.), 29 June 1983 (29.06.1983), claims; page 1, lower right column, line 1 to page 2, upper right column, line 10; example 1 (Family: none)	1-5



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

"I"

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

01 November 2017 (01.11.17)

Date of mailing of the international search report

14 November 2017 (14.11.17)

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/JP2017/032798

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-003290 B1 (Asahi Denka Co., Ltd.), 24 January 1980 (24.01.1980), page 1, left column, line 28 to page 3, left column, line 6; examples 5 to 8, 11 to 12; claims (Family: none)	1-5
A	JP 60-090091 A (NEC Corp.), 21 May 1985 (21.05.1985), claims; example 1 (Family: none)	1-5
A	JP 52-011641 A (Kurita Water Industries Ltd.), 28 January 1977 (28.01.1977), claims; page 2, upper left column, line 6 to upper right column, line 8; example 1 (Family: none)	1-5
A	US 2015/0203367 A1 (DRAKE WATER TECHNOLOGIES, INC.), 23 July 2015 (23.07.2015), paragraphs [0024] to [0025] & CA 2879838 A1	1-5

Object to be covered by this search:

Claim 1 sets forth "a selective adsorbent for silica ions" as an adsorbent that is used in a method for removing silica in a salt solution.

Consequently, it is considered that the "adsorbent" set forth in claim 1 can include every material which is capable of selectively adsorbing silica ions, such as zirconium hydroxide, an aluminate-based adsorbent, a molybdenum acid-adsorbing anion exchanger.

However, by taking the fact that it is the common technical knowledge at the time of filing that the characteristics of a compound greatly differ because of the chemical structure thereof into consideration, it cannot be specified what kind of chemical structure of an adsorbent enables selective adsorption of silica ions under such conditions that a salt solution containing the silica ions has a pH of 9 or more.

Since only silica removal methods using specific adsorbents set forth in examples 1-4 are disclosed within the meaning of PCT Article 5, it cannot be specified what kind of chemical structure of an adsorbent enables the possession of similar chemical characteristics even by taking other explanations in the description into consideration.

Consequently, only the cases where the selective adsorbent for silica ions is cerium hydroxide-based adsorbent or a strongly basic anion exchanger having a glucamine group set forth in examples in the description are disclosed within the meaning of PCT Article 5, and thus claim 1 is not fully supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, the search concerning this application has been carried out within the supported range said above.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C02F1/28(2006.01)i, B01J20/02(2006.01)i, B01J41/05(2017.01)i, B01J41/12(2017.01)i,
C02F1/42(2006.01)i, C25B1/46(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. C02F1/28, C02F1/42, B01J20/00-20/34, B01J41/05, B01J41/12, C25B1/00-1/46, C01D3/14

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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), Japio-GPG/FX

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
A	JP 2000-144472 A（クロリンエンジニアズ株式会社） 2000.05.26, [特許請求の範囲], [0008]－[0017] & US 6238544 B1, column.3 line.15-column.6 line.61, claims & EP 0987221 A1 & DE 69934640 T2	1-5
A	JP 58-109133 A（東洋曹達工業株式会社） 1983.06.29, 特許請求の範囲, 第1頁右下欄1行目～第2頁 右上欄10行目, 実施例1 (ファミリーなし)	1-5

☑ 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

01.11.2017

国際調査報告の発送日

14.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

河野 隆一朗

4Q

3708

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

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
A	JP 55-003290 B1 (旭電化工業株式会社) 1980.01.24, 第1頁左欄28行目～第3頁左欄6行目, 実施例5-8, 実施例11-12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 60-090091 A (日本電気株式会社) 1985.05.21, 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 52-011641 A (栗田工業株式会社) 1977.01.28, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄6行目～右上欄 8行目, 実施例1 (ファミリーなし)	1-5
A	US 2015/0203367 A1 (DRAKE WATER TECHNOLOGIES, INC.) 2015.07.23, [0024]-[0025] & CA 2879838 A1	1-5

＜調査の対象について＞

請求項1には、食塩水中のシリカ除去方法に用いる吸着材として「シリカイオンの選択性吸着材」と記載されている。

ゆえに、請求項1に記載されている「吸着材」は、水酸化ジルコニウムやアルミン酸塩系吸着剤、モリブデン酸吸着陰イオン交換体など、シリカイオンを選択的に吸着可能なあらゆる材を含み得ると認定される。

しかし、化合物の特性は化学構造によって大きく異なることが本願出願時における技術常識であることを鑑みると、どのような化学構造の吸着材であれば、シリカイオンを含有する食塩水がpH9以上という条件において選択的にシリカイオンを吸着し得るのかを特定することができない。

そして、PCT第5条の意味において開示されているのは、実施例1～4に記載された特定の吸着材を用いたシリカ除去方法のみであり、明細書の他の説明を参酌しても、どのような化学構造の吸着材が同様の化学的特性を有するものであるのかを特定することができない。

したがって、PCT第5条の意味において開示されているのは、本願明細書の実施例に記載されたシリカイオンの選択性吸着材が水酸化セリウム系吸着材、又は、グルカミン基を有する強塩基性アニオン交換体のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

そのため、本願に関する調査は、上記の裏付けられた範囲において行った。