

(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 11 月 26 日(26.11.2015)

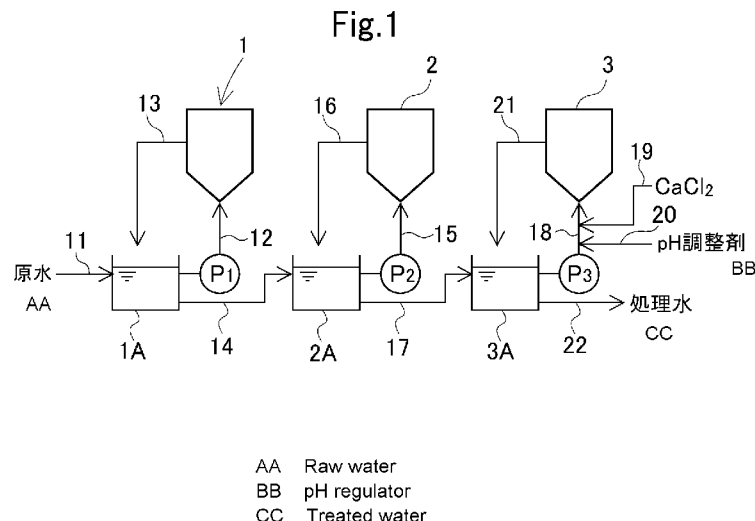


(10) 国際公開番号
WO 2015/178361 A1

- (51) 国際特許分類:
C02F 1/58 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/064273
- (22) 国際出願日: 2015 年 5 月 19 日(19.05.2015)
- (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 2014-104396 2014 年 5 月 20 日(20.05.2014) 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: 佐藤 伸(SATO, Shin); 〒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). 田中 倫明(TANAKA, Michiaki); 〒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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, 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))

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR TREATING FLUORINE-CONTAINING WATER

(54) 発明の名称: フッ素含有水の処理方法及び処理装置



(57) Abstract: A method for treating fluorine-containing water by a treatment with a column packed with particulate calcium carbonate and a treatment with crystallization, wherein the percentage removal of fluorine in each treatment is even higher than in conventional methods and the removed fluorine is efficiently recovered as calcium fluoride having an even higher purity. As the calcium carbonate particles to be packed into the column thereof, use is made of calcium carbonate particles having a particle diameter of 0.1 mm or smaller. The calcium-fluoride-containing particles obtained in the column packed with particulate calcium carbonate are used as fluorine-containing seed crystals for the fluorine removal by crystallization.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/178361 A1



フッ素含有水を粒状炭酸カルシウム充填塔による処理と、晶析法による処理とで処理するに当たり、従来法に比べて、それぞれの処理におけるフッ素除去率をより一層高めると共に、除去したフッ素をより一層高純度のフッ化カルシウムとして効率的に回収する。粒状炭酸カルシウム充填塔に充填する炭酸カルシウム粒子として、粒径0.1mm以下の炭酸カルシウム粒子を用いると共に、粒状炭酸カルシウム充填塔で得られたフッ化カルシウム含有粒子を、晶析によるフッ素除去のフッ素含有種晶として用いる。

明 細 書

発明の名称： フッ素含有水の処理方法及び処理装置

技術分野

[0001] 本発明はフッ素含有水の処理方法及び処理装置に関する。詳しくは、本発明はフッ素系エッチング排水などのフッ素含有水からフッ素を高度に除去すると共に、除去したフッ素を高純度のフッ化カルシウムとして効率よく回収するフッ素含有水の処理方法及び処理装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体製造分野やその関連分野、あるいは各種金属材料、単結晶材料、光学系材料などの表面処理分野などにおいては、フッ化水素や、フッ化水素とフッ化アンモニウムを主成分とするエッチング剤が多量に用いられている。フッ化水素を主成分とするエッチング剤や、フッ化水素及びフッ化アンモニウムを主成分として含むエッチング剤（バッファードフッ酸）は、フッ素をHFとして高濃度含有していることから、これらのエッチング剤は排水系統へ移行した際、高濃度フッ素含有排水となる。エッチング途中やエッチング終了時には、これらのエッチング剤で処理された材料を大量の洗浄水で洗浄するため、その洗浄工程からは、大量の低濃度フッ素含有排水が排出される。これらの高濃度フッ素含有排水及び低濃度フッ素含有排水は混合されて一括処理されている。

[0003] フッ素含有排水の処理方法として、排水を粒状炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）充填塔に通水し、排水中のフッ素を CaCO_3 粒子に CaF_2 として固定することにより除去する方法（特許文献1）や、フッ素含有排水に塩化カルシウム等の水溶性カルシウム化合物を添加してフッ素を含む種晶を充填した晶析塔に通水し、排水中のフッ素をフッ化カルシウム（ CaF_2 ）として種晶表面に析出させることにより除去する晶析法が知られている。

[0004] これらの方法は、 CaF_2 純度97%以上のフッ化カルシウム粒子を回収することができ、資源の回収、再利用の面において有利である。

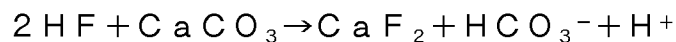
[0005] 粒状炭酸カルシウム充填塔を用いる方法では、排水の成分によって高いフッ素除去率が得られない場合がある。例えば排水中の NH_4OH 成分が多い場合、フッ素除去率が90%程度と低くなる。粒状炭酸カルシウム充填塔を用いる方法では、処理水のフッ素濃度を十分に下げられず、通常30~100 mg/L程度のフッ素が処理水中に残留するため、晶析法に対して処理水質で劣る結果となる。これは、粒状炭酸カルシウム充填塔による処理が、炭酸カルシウム粒子内での CO_3^{2-} と F^- との置換反応に基づくものであるため、排水中にある程度のF濃度が必要であるとともに、処理水中のCaイオン濃度を上げることが困難であることによる。

[0006] 晶析法では、塩化カルシウム等の水溶性カルシウム化合物とともに中和のためのアルカリ剤を必要とすることから、薬剤コストが高くつく上に、種晶となるフッ化カルシウムの入手がコスト増の要因となる。

[0007] 粒状炭酸カルシウム充填塔による処理と、晶析法による処理を組み合わせ、フッ素含有水を炭酸カルシウム粒状体に接触させた後、水溶性カルシウム化合物を添加してフッ素含有種晶と接触させるフッ素含有水の処理方法もある（特許文献2）。

[0008] 特許文献2には、以下の記載がなされている。

[0009] フッ素含有水を炭酸カルシウム（ CaCO_3 ）粒状体に接触させることにより、フッ素含有水中のフッ素は、下記反応により CaCO_3 粒状体に CaF_2 として固定される。



フッ素含有水に水溶性カルシウム化合物を添加してフッ素含有種晶を接触させると、フッ素含有水中のフッ素は、下記反応により種晶表面に CaF_2 として析出する。



フッ素含有水を CaCO_3 粒状体と接触させる方法は、高濃度フッ素含有水の処理に適する。晶析法は低濃度フッ素含有水の処理に適している。フッ素含有水を CaCO_3 粒状体と接触させて、フッ素含有水中のフッ素を予め除去

して低濃度フッ素含有水とした後、これを晶析法で処理することにより、フッ素濃度の著しく低い高水質処理水を得ることができる。

CaCO_3 充填塔では、フッ素含有水中のフッ素との反応で CaCO_3 粒状体がフッ素置換され、 CaF_2 含有粒状体となる。フッ素置換により CaF_2 含有粒状体となった充填粒子を晶析塔のフッ素含有種晶として利用することができる。 CaCO_3 充填塔の充填粒子を、晶析塔のフッ素含有種晶として利用し、更に CaF_2 を析出させることにより、発生汚泥量の低減、 CaF_2 含有汚泥の CaF_2 純度の向上を図ることができ、再利用可能な高純度 CaF_2 を回収することが可能となる。

[0010] 特許文献2では、 CaCO_3 充填塔に充填する CaCO_3 粒状体の粒径について、0.1～0.5 mm 程度のものが好ましく用いられると記載されている。特許文献2の実施例では粒径0.2～0.3 mmの CaCO_3 粒状体が用いられている。特許文献2には、 CaCO_3 充填塔を複数直列に配置し、通水順序を順次変えてゆくメリーゴーランド方式とすることが好ましいと記載されている。

[0011] 特許文献3では、粒状炭酸カルシウム充填塔による処理において、平均粒径30～150 μm の粒状炭酸カルシウムを用いることで、比較的小型の設備で、フッ素除去率の向上と、回収フッ化カルシウムの高純度化を実現することができることが記載されている。

[0012] 特許文献1には、フッ素含有水を炭酸カルシウム充填層に通水して処理するに当たり、炭酸カルシウム充填層の入口液と出口液のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になるまで通水処理することにより、ほぼ100%に近い純度のフッ化カルシウムを回収することができることが記載されている。

[0013] 特許文献1：特開平5-253578号公報

特許文献2：特開2003-117565号公報

特許文献3：特開2011-88071号公報

[0014] 特許文献2では、 CaCO_3 充填塔で得られる CaF_2 含有粒状体を、晶析法のフッ素含有種晶として用いる場合における、 CaCO_3 充填塔に充填する

CaCO_3 粒状体の粒径の好適値についての検討がなされていない。

[0015] 特許文献3では、平均粒径 $30 \sim 150 \mu\text{m}$ の粒状炭酸カルシウムを用いることが好ましいとされているが、この粒径は、粒状炭酸カルシウム充填塔のみで処理を行う場合の好適粒径であり、この粒径を、そのまま、粒状炭酸カルシウム充填塔で得られた CaF_2 含有粒状体を晶析塔のフッ素含有種晶として利用する方法に適用できるものではない。粒状炭酸カルシウム充填塔で得られたフッ化カルシウム含有粒子をフッ素含有種晶として用いる場合、粒子内に浸入した高フッ素濃度の水を除去するため洗浄を行う必要があり、その洗浄効率や、晶析によるフッ素除去効率も考慮する必要もあるが、特許文献3ではこのような検討はなされていない。

[0016] 特許文献2及び特許文献3には、充填塔への流路切換を行うメリーゴーランド方式の処理についての記載はあるが、充填塔内の粒子を抜き出して、他の充填塔に移送、充填することの記載はない。

発明の概要

[0017] 本発明は、フッ素含有水を粒状炭酸カルシウム充填塔による処理と、晶析法による処理とで処理するに当たり、従来法に比べて、それぞれの処理におけるフッ素除去率をより一層高めると共に、除去したフッ素をより一層高純度のフッ化カルシウムとして効率的に回収することができるフッ素含有水の処理方法及び処理装置を提供する。

[0018] 本発明者は、炭酸カルシウム充填塔に充填する炭酸カルシウム粒子として、粒径 0.1 mm 以下の小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いることにより、炭酸カルシウム充填塔におけるフッ素除去率、及び晶析によるフッ素除去率を高めることができ、高純度フッ化カルシウムを回収することができることを見出した。本発明者は、複数段直列に設けた炭酸カルシウム充填塔にフッ素含有水を順次通水し、第1段目で得られたフッ化カルシウム含有粒子を抜き出して最後段の充填塔に充填し、第2段目以降の充填塔内の粒子をそれぞれ直前の充填塔に移送して充填し、最後段から1つ前の充填塔には新品の炭酸カルシウム粒子を充填するようにすることにより、同一タイプの充填塔を

用い、最後段の充填塔を晶析塔として機能させて効率的な処理を行うことができることを見出した。

[0019] 本発明は、以下を要旨とする。

[0020] [1] フッ素含有水を炭酸カルシウム粒子に接触させて、該フッ素含有水中のフッ素と炭酸カルシウムとの反応で該フッ素をフッ化カルシウムとして除去すると共に、該炭酸カルシウム粒子中の炭酸カルシウムの少なくとも一部が該フッ化カルシウムに置換されたフッ化カルシウム含有粒子を得る第1のフッ素除去工程と、該第1のフッ素除去工程の処理水に水溶性カルシウム化合物を添加してフッ素含有種晶と接触させて、残留するフッ素を晶析により除去する第2のフッ素除去工程とを有するフッ素含有水の処理方法において、前記炭酸カルシウム粒子として、粒径0.1mm以下の炭酸カルシウム粒子を用いると共に、前記第1のフッ素除去工程で得られた前記フッ化カルシウム含有粒子を、前記第2のフッ素除去工程における前記フッ素含有種晶として用いることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[0021] [2] [1]において、前記フッ素含有水を、複数段直列に設けた前記炭酸カルシウム粒子の充填塔と、最後段の前記フッ素含有種晶の充填塔に順次通水し、該最後段の充填塔の流入水に前記水溶性カルシウム化合物を添加し、該最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す方法であって、第1段目の充填塔の流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になるまで前記フッ素含有水の通水を行った後、通水を停止し、最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出し、第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填し、第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填し、該最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した後、前記フッ素含有水の通水を再開することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[0022] [3] 炭酸カルシウム粒子を充填した充填塔を有し、フッ素含有水中のフッ素と炭酸カルシウムとの反応で該フッ素含有水中のフッ素をフッ化カルシウムとして除去すると共に、該炭酸カルシウム粒子中の炭酸カルシウムの少

なくとも一部をフッ化カルシウムに置換してフッ化カルシウム含有粒子を得る第1のフッ素除去手段と、フッ素含有種晶を充填した充填塔を有し、フッ素含有水中のフッ素を晶析除去する第2のフッ素除去手段と、該第1のフッ素除去手段にフッ素含有水を通水する手段と、該第1のフッ素除去手段の流出水に水溶性カルシウム化合物を添加する手段と、該水溶性カルシウム化合物が添加された該第1のフッ素除去手段の流出水を該第2のフッ素除去手段に通水する手段とを有するフッ素含有水の処理装置において、前記第1のフッ素除去手段の前記炭酸カルシウム粒子が粒径0.1 mm以下の炭酸カルシウム粒子であり、前記第2のフッ素除去手段の前記フッ素含有種晶が、前記第1のフッ素除去手段で得られた前記フッ化カルシウム含有粒子であることを特徴とするフッ素含有水の処理装置。

[0023] [4] [3]において、前記第1のフッ素除去手段は、複数段直列に設けられた炭酸カルシウム粒子の充填塔を有し、前記第2のフッ素除去手段の前記充填塔は、該第1のフッ素除去手段の複数の充填塔群の後段に最後段の充填塔として設けられており、該最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出す手段と、第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填する手段と、第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填する手段と、最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填する手段と、該最後段の充填塔の流入水に前記水溶性カルシウム化合物を添加する手段と、該最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す手段とを有することを特徴とするフッ素含有水の処理装置。

[0024] [5] フッ素含有水を、複数段直列に設けた炭酸カルシウム粒子の充填塔と、更にその後段に最後段の充填塔として設けられたフッ素含有種晶の充填塔に順次通水して処理し、該最後段の充填塔の流入水には水溶性カルシウム化合物を添加した後該最後段の充填塔に通水する方法であって、第1段目の充填塔の流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になるまで前記フッ素含有水を通水した後、通水を停止し、その後、該最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出し、第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充

充填塔に充填し、第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填し、該最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した後、前記フッ素含有水の通水を再開することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[0025] [6] 複数段直列に設けられた炭酸カルシウム粒子の充填塔と、更にその後段に最後段の充填塔として設けられたフッ素含有種晶の充填塔と、該複数段直列に設けられた炭酸カルシウム粒子の充填塔と最後段のフッ素含有種晶の充填塔にフッ素含有水を順次通水する手段と、該最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出す手段と、第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填する手段と、第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填する手段と、該最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填する手段と、該最後段の充填塔の流入水に水溶性カルシウム化合物を添加する手段と、該最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す手段とを有することを特徴とするフッ素含有水の処理装置。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、フッ素含有水を粒状炭酸カルシウム充填塔による処理と、晶析法による処理とで処理するに当たり、炭酸カルシウム充填塔に充填する炭酸カルシウム粒子として、粒径0.1mm以下の小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いることにより、炭酸カルシウム充填塔におけるフッ素除去率、及び晶析によるフッ素除去率を高めることができ、高純度フッ化カルシウムを得ることができる。本発明によれば、小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いることで、前段の粒状炭酸カルシウム充填塔におけるフッ素除去率を大幅に改善することができ、この結果、後段の晶析によるフッ素除去においては、残留する少量のフッ素のみを除去すればよいため、晶析に必要な塩化カルシウム等の水溶性カルシウム化合物や水酸化ナトリウム等のpH調整剤の使用量を削減し、処理コストを抑えることができる。

[0027] 本発明によれば、複数段直列に設けた炭酸カルシウム充填塔にフッ素含有水を順次通水し、第1段目で得られたフッ化カルシウム含有粒子を抜き出し

て最後段の充填塔に充填し、第2段目以降の充填塔内の粒子をそれぞれ直前の充填塔に移送して充填し、最後段から1つ前の充填塔には新品の炭酸カルシウム粒子を充填するようにすることにより、同一タイプの充填塔を用い、最後段の充填塔を晶析塔として機能させて効率的な処理を行うことができる。

[0028] 本発明によれば、フッ素除去率を98～99%、或いはそれ以上に高めると共に、 CaF_2 純度98～100%程度の高純度フッ化カルシウムを回収して、これを有効に再利用することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明のフッ素含有水の処理装置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

[0030] 以下に本発明のフッ素含有水の処理方法及び処理装置の実施の形態を詳細に説明する。

[0031] 以下において、フッ素含有水（以下、「原水」と称す場合がある。）を、炭酸カルシウム粒子に接触させて原水中のフッ素と炭酸カルシウムとの反応で該フッ素をフッ化カルシウムとして除去すると共に、該炭酸カルシウム粒子中の炭酸カルシウムの少なくとも一部が該フッ化カルシウムに置換されたフッ化カルシウム含有粒子を得る第1のフッ素除去工程を「前段処理」と称する場合がある。この前段処理の処理水に水溶性カルシウム化合物を添加してフッ素含有種晶と接触させて、残留するフッ素を晶析により除去する第2のフッ素除去工程を「後段処理」と称する場合がある。

[0032] 炭酸カルシウム粒子

前段処理に用いる炭酸カルシウム粒子として、粒径100 μm 以下、好ましくは粒径80 μm 以下で、体積平均粒子径（以下、単に「平均粒径」と称す。）が20～80 μm 、より好ましくは30～60 μm の炭酸カルシウム粒子を用いる。

[0033] 炭酸カルシウム粒子の粒径は、後述の作用効果を得る上で小さい方が好ま

しい。炭酸カルシウム粒子の粒径が過度に小さいと、炭酸カルシウムと原水中のフッ素との反応で生成した炭酸ガスにより、微細な炭酸カルシウム粒子が充填塔から流出し、処理が不安定となり、フッ素除去率も低下するため、炭酸カルシウム粒子の粒径は上記下限以上とすることが好ましい。

[0034] 本発明において、このような小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いることによる作用効果は以下の通りである。

[0035] (1) 炭酸カルシウム粒子の比表面積が大きく、フッ素との反応に関与する面積が大きいため、前段処理における反応速度を速くすることができる。

前段処理において、炭酸カルシウム粒子の CaCO_3 が CaF_2 に変換しても、粒子自体の大きさは変わらないが、分子量 100 の CaCO_3 が分子量 78 の CaF_2 に変換されることで密度が小さくなる。細孔のような細い通路が粒子内部に形成され、この通路に原水が浸入し、粒子内部にまで浸透してゆき、反応はさらに粒子内部にまで進行し、より反応速度が高められる。

その際、炭酸カルシウム粒子の粒径が小さく、その細孔の長さが粒径の 2 乗に比例して短くなるため、細孔内へ原水が浸入し易く、この点からも反応が速く進行し、粒子内部まで炭酸カルシウムがフッ化カルシウムに置換されたフッ化カルシウム含有粒子を得ることができる。

[0036] (2) (1) より、粒子内部にまで反応が進行して高純度のフッ化カルシウム含有粒子を得ることができ、これを後段処理のフッ素含有種晶として有効に用いることができる。後段処理においても種晶粒子の粒径が小さく、晶析に寄与する面積が大きいと共に、細孔が短く、被処理水が細孔内に浸入し易いことから、晶析反応が速やかに進行し、処理水フッ素濃度を更に低減すると共に、高純度フッ化カルシウム含有粒子を回収することができる。

[0037] (3) 前段処理で得られたフッ化カルシウム含有粒子を後段処理のフッ素含有種晶として用いるに先立ち、このフッ化カルシウム含有粒子を洗浄する際にも以下の利点がある。

フッ化カルシウム含有粒子の細孔内には、原水と同等の高濃度フッ素含有水が浸透しているため、これを洗浄処理するには、洗浄水量、洗浄時間共に

多く必要とすることになる。粒径の小さいフッ化カルシウム含有粒子であれば、粒子内の細孔の長さが短いため、洗浄により細孔内の水を排出させ易い。このため、洗浄水量、洗浄時間を低減することができる。

[0038] (4) 炭酸カルシウム粒子の粒径が大きく、得られるフッ化カルシウム含有粒子の粒径も大きく、粒子内部にまで高フッ素濃度の原水が入り込んでいると、浸入水の晶析反応を十分に行えず、これをフッ素含有種晶として用いる場合、処理水フッ素濃度に影響するため、粒子の入れ換え直後には、一般的に原水を受け入れず、後段処理で得られた処理水を前段処理に循環させるなどの煩雑な運転管理が必要となる。粒径の小さい炭酸カルシウム粒子から得られた粒径の小さいフッ化カルシウム含有粒子であれば、下記(5)のように、このような問題がない。

[0039] (5) フッ化カルシウム含有粒子の粒径が小さく、細孔の長さが短いと、後段処理において、フッ化カルシウム含有粒子の細孔内に水溶性カルシウム化合物を含む被処理水が浸入し易く、細孔内に原水が残留していても、この原水についても容易に晶析反応させることができる。

[0040] (6) 上記(5)より、フッ化カルシウム含有粒子をフッ素含有種晶として利用する場合、洗浄を行うことなくそのまま利用することもできる。

[0041] フッ素含有水の処理

本発明は、前述のような小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いると共に、前段処理で得られたフッ化カルシウム含有粒子を後段処理のフッ素含有種晶として用いることを特徴とする。本発明は、原水を、複数段直列に設けた炭酸カルシウム粒子の充填塔と、最後段のフッ素含有種晶の充填塔に順次通水し、最後段の充填塔の流入水に水溶性カルシウム化合物を添加し、最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す運転を行い、第1段目の充填塔の流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になるまで原水の通水を行った後、通水を停止し、最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出し、第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して最後段の充填塔に充填し、第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填し、最後段から1つ前

の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した後、原水の通水を再開する運転を繰り返すことで実施することが好ましい。

[0042] 図1は、このような運転を行うフッ素含有水の処理方法に好適なフッ素含有水の処理装置の一例を示す系統図である。

以下、図1の処理装置による原水の処理について説明する。

[0043] 原水は配管11より、循環槽1Aを経て、ポンプ P_1 を有する配管12から第1充填塔1に導入され、第1充填塔1内を上向流で流れ、処理水は配管13より循環槽1Aに循環される。循環槽1A内の水の一部は、配管14より循環槽2Aを経て、ポンプ P_2 を有する配管15から第2充填塔2に導入され、第2充填塔2内を上向流で流れ、処理水は配管16より循環槽2Aに循環される。循環槽2A内の水の一部は、配管17より循環槽3Aを経て、ポンプ P_3 を有する配管18から第3充填塔3に導入されるが、その際、第3充填塔3の入口側で、配管19より $CaCl_2$ 等の水溶性カルシウム化合物が添加されると共に、配管20よりpH調整剤が添加される。配管18からの水は、第3充填塔3内を上向流で流れ、処理水は配管21より循環槽3Aに循環され、循環槽3A内の水の一部が処理水として配管22より系外へ排出される。

[0044] この装置において、第1、2充填塔1、2には炭酸カルシウム粒子が充填されている。第3充填塔3にはフッ素含有種晶が充填されている。第1充填塔1と第2充填塔2が前段処理を行うための粒状炭酸カルシウム充填塔として機能する。最後段の第3充填塔3が後段処理を行うための晶析塔として機能する。

[0045] 晶析塔となる最後段の第3充填塔3の流入水は、pH4～9であることが好ましい。第3充填塔3の流入水には、必要に応じてpH調整剤として水酸化ナトリウム($NaOH$)等のアルカリ、塩酸(HCl)等の酸が添加される。

[0046] 水溶性カルシウム化合物としては、塩化カルシウム($CaCl_2$)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)等のカルシウム塩や水酸化カルシウム($Ca(OH)$)

2) 等を用いることができる。水溶性カルシウム化合物として、水酸化カルシウム等のアルカリを添加する場合には、添加後のpHが晶析に適当なpHとなるようにpHを適宜調整する。

[0047] カルシウム化合物の添加量は、晶析処理される被処理水（図1では第2充填塔2の処理水）中のフッ素濃度の理論量、即ち被処理水のフッ素濃度の1/2モル倍以上であることが好ましい。カルシウム化合物の添加量は、被処理水のフッ素濃度に対して80～150重量%程度とするのが好ましい。

[0048] 各充填塔への通水SVは特に限定されない。各充填塔への通水SVは0.5～5hr⁻¹で、いずれの充填塔の通水SVも同等とすることが、運転管理の簡略化の面で好ましい。各充填塔の通水LVは、5～15m/hrで、充填塔内粒子の展開率が20～40%程度となるように、循環水量を設定することが、充填塔容積を過度に大きくすることなくフッ素除去率を高める上で好ましい。通水LVは、すべての充填塔において同等とすることが、運転管理の簡略化の面で好ましい。

[0049] 原水の通水を行うことで、第1充填塔1の流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になったら、原水の通水を停止し、充填塔内の粒子の入れ換えを行う。以下において、流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になることを「飽和に達する」と称す場合がある。

[0050] 第1充填塔1が飽和に達するということは、第1充填塔1内の粒子がほぼ100%に近い高純度フッ化カルシウム粒子となり、第1充填塔1において、それ以上CaF₂の固定化反応が起こらないことを意味する。

[0051] 原水の通水停止後、各充填塔1～3の粒子を抜き出し、第1充填塔1から抜き出した粒子を第3充填塔3に充填し、第2充填塔2から抜き出した粒子を第1充填塔1に充填し、第3充填塔3から抜き出した粒子を系外へ排出し、第2充填塔2には新品の炭酸カルシウム粒子を充填し、その後、同様に原水の通水を再開する。

[0052] 原水の通水で飽和に達した第1充填塔1から抜き出した粒子は、高純度フッ化カルシウム含有粒子であり、晶析塔となる第3充填塔3のフッ素含有種

晶として有効に用いることができる。晶析塔となる最後段の第3充填塔3の直前の充填塔である第2充填塔2に新品の炭酸カルシウム粒子を充填することにより、第2充填塔2で前段の充填塔の処理水から高度にフッ素を除去することができる。

[0053] 原水の通水により第1充填塔1が飽和に達した後、通水を停止して充填塔内の粒子の入れ換えを行い、原水の通水と粒子の入れ換えを繰り返し行うことにより、原水を粒状炭酸カルシウムによる処理と晶析法による処理とで高度に処理することが可能となる。

[0054] すべての充填塔を同仕様とし、通水条件を統一することで、装置設備の設計と運転管理を簡略化することができる。メリーゴーランド方式とする場合に比べて、原水の流路切り換えなどが不要であり、そのため配管やバルブの数を大きく削減でき、晶析塔を含めて充填塔を統一することができ、付帯設備と運転管理の簡略化のメリットは大きい。

[0055] 第1充填塔1内から抜き出した粒子を第3充填塔3に充填するに当たり、粒子を洗浄してもよい。

[0056] 本発明では、小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いることによる前述の作用効果で、この粒子を洗浄することなく第3充填塔3に充填しても処理水質を大きく低下させることなく、安定に処理することができる。洗浄を行う場合であっても、洗浄処理を容易に行うことができる。大粒径の炭酸カルシウム粒子を用いたメリーゴーランド方式では、洗浄時間が長く、別途洗浄設備が設けられていた。本発明のように、小粒径のものをを用いた粒子の入れ替え方式とすることで、洗浄はより容易となり、洗浄設備も省略することができる。

[0057] 図1において、充填塔は、晶析塔となる最後段の充填塔も含めて3段に直列に設けられているが、充填塔は3段に限らず、4段以上であってもよい。充填塔数が過度に多いと装置が過大となるため、通常3～6段程度に充填塔を連結することが好ましい。

[0058] いずれの場合であっても、第1段目の充填塔が飽和に到るまで原水の通水

を行い、その後、最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出し、第１段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填し、第２段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填し、該最後段から１つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した後、原水の通水を再開すればよい。

[0059] 装置の運転開始に当たって、すべての充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した場合、第１段目の充填塔が飽和に達しても、最後段の充填塔内の粒子は、フッ化カルシウム含有量が非常に低いものとなる。従って、この初回の運転時にのみ、最後段の充填塔の流入水には水溶性カルシウム化合物及びpH調整剤を添加せずに通水を行い、第１段目の充填塔が飽和に達した時点で、各充填塔内の粒子を抜き出し、第１段目の充填塔内の粒子を最後段の充填塔に充填し、第２段目以降の充填塔内から抜き出した粒子をそれぞれ直前の充填塔に充填し（初回の運転時には、フッ化カルシウム含有粒子を回収せず）、その後の原水の通水再開時、即ち、２回目の運転以降から、前述のように、各充填塔に連続的に原水を通水すると共に、最後段の充填塔に水溶性カルシウム化合物とpH調整剤を添加するようにしてもよい。この場合において、初回の運転で最後段の充填塔から得られる処理水のフッ素濃度は十分に低減されていない場合が多いため、初回の運転時に、最後段の充填塔から得られる処理水は、採水せずに第１段目の充填塔に循環するようにしてもよい。

[0060] 処理対象とされるフッ素含有水は電子産業プロセス排水、フッ酸製造排水等のフッ素含有水であり、そのフッ素（F）濃度には特に制限はない。本発明は特に $1,000 \sim 10,000 \text{ mg-F/L}$ 程度の高濃度フッ素含有水の処理に好適である。フッ素含有水は、アンモニウムイオン（ NH_4^+ ）やリン酸イオン（ PO_4^{3-} ）等のフッ素イオン以外の成分を含有していても良い。

[0061] 本発明では、高濃度フッ素含有水を、小粒径の炭酸カルシウム粒子を用いて、粒状炭酸カルシウムによる処理と晶析法とにより処理することにより、フッ素を低濃度にまで除去する。晶析塔となる最後段の充填塔に流入する被

処理水のフッ素濃度が高いと、微細な粒子の流出の問題が生じる恐れがあるので、最後段の充填塔の流入水のフッ素濃度が 50 mg/L 以下、例えば $20\sim40\text{ mg/L}$ となるように、前段の充填塔で処理を行うことが好ましい。

実施例

[0062] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

[0063] [実施例 1]

炭酸カルシウム粒子として粒径 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ のものを
用い、図 1 に示す装置でフッ素濃度 $2000\sim3000\text{ mg/L}$ のフッ素含
有水を原水として処理を行った。各充填塔 1～3 には、炭酸カルシウム粒子
を充填し、原水は $SV=2\text{ hr}^{-1}$ で通水した。いずれの充填塔においても通
水 $LV=20\text{ m/hr}$ となるように循環水量を設定した。最後段の第 3 充填
塔 3 の流入水に CaCl_2 を $100\sim200\text{ mg/L}$ 添加すると共に、 pH 調
整剤 (NaOH) を添加して $\text{pH}7\sim8$ に調整した。

[0064] 原水の通水を継続することで、第 1 充填塔 1 が飽和となった時点で原水の
通水を停止し、その後、各充填塔内の粒子を抜き出し、第 1 充填塔 1 から抜
き出した粒子を第 3 充填塔 3 に充填し、第 3 充填塔 3 から抜き出した粒子を
系外へ排出し、第 2 充填塔 2 から抜き出した粒子を第 1 充填塔 1 に充填し、
第 2 充填塔 2 に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した。その後、第 1 回目の
通水運転と同一の条件で原水の通水を再開した。

[0065] 上記の条件で原水の通水と、充填塔内の粒子の入れ換えを繰り返し行った
ところ、2 回目以降の通水運転で得られた処理水のフッ素濃度は $10\sim50\text{ mg/L}$
であり、高水質の処理水を安定して得ることができた。第 3 充填塔
3 から回収した粒子の CaF_2 純度は 99% であり、高純度フッ化カルシウム
を得ることができた。

[0066] [比較例 1]

実施例 1 において、炭酸カルシウム粒子として粒径 $100\sim500\text{ }\mu\text{m}$ 、
平均粒径 $300\text{ }\mu\text{m}$ のものをを用いたこと以外は同様にして処理を行った。2

回目以降の通水運転における処理水のフッ素濃度は50～80 mg/Lと実施例1の場合よりも高かった。第3充填塔3から回収した粒子の CaF_2 純度は97%で、実施例1よりも劣るものであった。

[0067] [比較例2]

実施例1で用いたものと同粒径の炭酸カルシウム粒子を用い、第3充填塔3の流入水に CaCl_2 とpH調整剤を添加しないこと以外は、実施例1におけると同一条件で原水の通水を行い、第1充填塔1が飽和となった時点で原水の通水を停止した。

[0068] その後、各充填塔1～3から粒子を抜き出し、第2充填塔2から抜き出した粒子を第1充填塔1に充填し、第3充填塔3から抜き出した粒子を第2充填塔2に充填し、第3充填塔3に新品の炭酸カルシウム粒子を充填し、再び同一条件で原水の通水を再開する運転を繰り返した。

[0069] 本比較例は、従来法のメリーゴーランド方式の処理に相当する。

[0070] このようにして運転を行ったときの処理水のフッ素濃度は100～300 mg/Lであり、フッ素濃度を十分に低減することはできなかった。第1充填塔1から回収した粒子の CaF_2 純度は97%で実施例1よりも劣るものであった。

[0071] 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、2014年5月20日付で出願された日本特許出願2014-104396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

- [0072]
- 1 第1充填塔
 - 2 第2充填塔
 - 3 第3充填塔
 - 1A, 2A, 3A 循環槽

請求の範囲

[請求項1] フッ素含有水を炭酸カルシウム粒子に接触させて、該フッ素含有水中のフッ素と炭酸カルシウムとの反応で該フッ素をフッ化カルシウムとして除去すると共に、該炭酸カルシウム粒子中の炭酸カルシウムの少なくとも一部が該フッ化カルシウムに置換されたフッ化カルシウム含有粒子を得る第1のフッ素除去工程と、

 該第1のフッ素除去工程の処理水に水溶性カルシウム化合物を添加してフッ素含有種晶と接触させて、残留するフッ素を晶析により除去する第2のフッ素除去工程とを有するフッ素含有水の処理方法において、

 前記炭酸カルシウム粒子として、粒径0.1mm以下の炭酸カルシウム粒子を用いると共に、

 前記第1のフッ素除去工程で得られた前記フッ化カルシウム含有粒子を、前記第2のフッ素除去工程における前記フッ素含有種晶として用いることを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項2] 請求項1において、前記フッ素含有水を、複数段直列に設けた前記炭酸カルシウム粒子の充填塔と、最後段の前記フッ素含有種晶の充填塔に順次通水し、

 該最後段の充填塔の流入水に前記水溶性カルシウム化合物を添加し、該最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す方法であって、

 第1段目の充填塔の流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になるまで前記フッ素含有水の通水を行った後、通水を停止し、

 最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出し、

 第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填し、

 第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填し、

 該最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填し

た後、

前記フッ素含有水の通水を再開することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項3]

炭酸カルシウム粒子を充填した充填塔を有し、フッ素含有水中のフッ素と炭酸カルシウムとの反応で該フッ素含有水中のフッ素をフッ化カルシウムとして除去すると共に、該炭酸カルシウム粒子中の炭酸カルシウムの少なくとも一部をフッ化カルシウムに置換してフッ化カルシウム含有粒子を得る第1のフッ素除去手段と、フッ素含有種晶を充填した充填塔を有し、フッ素含有水中のフッ素を晶析除去する第2のフッ素除去手段と、該第1のフッ素除去手段にフッ素含有水を通水する手段と、該第1のフッ素除去手段の流出水に水溶性カルシウム化合物を添加する手段と、該水溶性カルシウム化合物が添加された該第1のフッ素除去手段の流出水を該第2のフッ素除去手段に通水する手段とを有するフッ素含有水の処理装置において、

前記第1のフッ素除去手段の前記炭酸カルシウム粒子が粒径0.1 mm以下の炭酸カルシウム粒子であり、

前記第2のフッ素除去手段の前記フッ素含有種晶が、前記第1のフッ素除去手段で得られた前記フッ化カルシウム含有粒子であることを特徴とするフッ素含有水の処理装置。

[請求項4]

請求項3において、前記第1のフッ素除去手段は、複数段直列に設けられた炭酸カルシウム粒子の充填塔を有し、前記第2のフッ素除去手段の前記充填塔は、該第1のフッ素除去手段の複数の充填塔群の後段に最後段の充填塔として設けられており、

該最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出す手段と、

第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填する手段と、

第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填する手段と、

最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填する手段と、

該最後段の充填塔の流入水に前記水溶性カルシウム化合物を添加する手段と、

該最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す手段とを有することを特徴とするフッ素含有水の処理装置。

[請求項5]

フッ素含有水を、複数段直列に設けた炭酸カルシウム粒子の充填塔と、更にその後段に最後段の充填塔として設けられたフッ素含有種晶の充填塔に順次通水して処理し、該最後段の充填塔の流入水には水溶性カルシウム化合物を添加した後該最後段の充填塔に通水する方法であって、

第1段目の充填塔の流入水と流出水のフッ素濃度又はpHがほぼ同一になるまで前記フッ素含有水を通水した後、通水を停止し、その後、

該最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出し、

第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填し、

第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填し、

該最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填した後、

前記フッ素含有水の通水を再開することを特徴とするフッ素含有水の処理方法。

[請求項6]

複数段直列に設けられた炭酸カルシウム粒子の充填塔と、更にその後段に最後段の充填塔として設けられたフッ素含有種晶の充填塔と、

該複数段直列に設けられた炭酸カルシウム粒子の充填塔と最後段のフッ素含有種晶の充填塔にフッ素含有水を順次通水する手段と、

該最後段の充填塔内の粒子を系外へ抜き出す手段と、

第1段目の充填塔内の粒子を抜き出して該最後段の充填塔に充填する手段と、

第2段目以降の充填塔内の粒子を抜き出してそれぞれ直前の充填塔に充填する手段と、

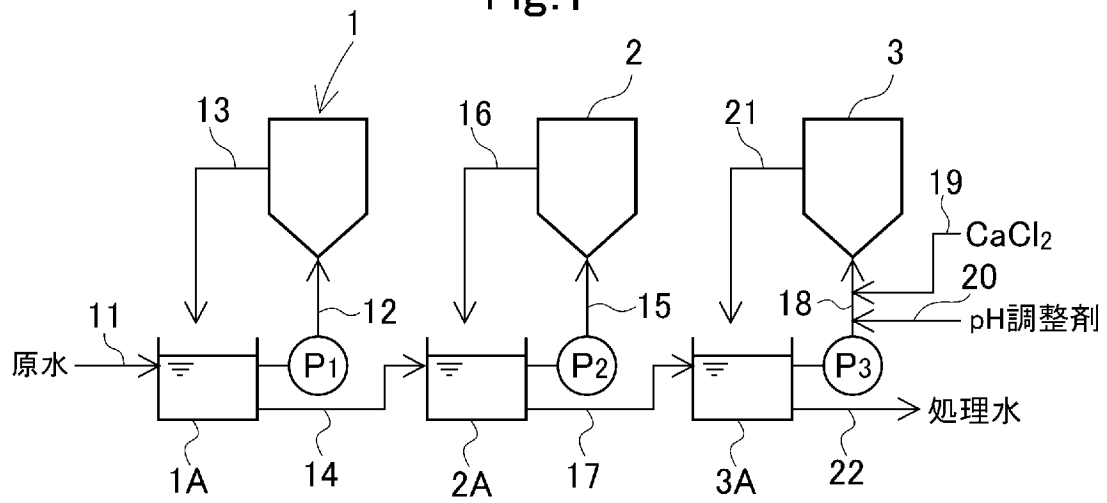
該最後段から1つ前の充填塔に新品の炭酸カルシウム粒子を充填する手段と、

該最後段の充填塔の流入水に水溶性カルシウム化合物を添加する手段と、

該最後段の充填塔の流出水を処理水として取り出す手段とを有することを特徴とするフッ素含有水の処理装置。

[図1]

Fig.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/064273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C02F1/58(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)

C02F1/58

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	JP 2003-117565 A (Kurita Water Industries Ltd.), 22 April 2003 (22.04.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1, 3
A	JP 2000-70962 A (Organo Corp.), 07 March 2000 (07.03.2000), claim 1; paragraphs [0039] to [0048]; fig. 1 (Family: none)	1-6
A	JP 2009-219953 A (Hitachi Plant Technologies, Ltd.), 01 October 2009 (01.10.2009), claims 1 to 7; fig. 1 (Family: none)	1-6

☒ 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
27 July 2015 (27.07.15)

Date of mailing of the international search report
04 August 2015 (04.08.15)

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/JP2015/064273

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 2013-188673 A (Toshiba Corp.), 26 September 2013 (26.09.2013), claims 1 to 6; fig. 1 & WO 2013/136385 A & TW 201336788 A	1-6
A	JP 59-147694 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 24 August 1984 (24.08.1984), claims (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C02F1/58(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（I P C））

Int.Cl. C02F1/58

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 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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	JP 2003-117565 A（栗田工業株式会社）2003.04.22, 全文、全図（ファミリーなし）	1, 3
A	JP 2000-70962 A（オルガノ株式会社）2000.03.07, 請求項1, 段落0039-0048, 図1（ファミリーなし）	1-6
A	JP 2009-219953 A（株式会社日立プラントテクノロジー）2009.10.01, 請求項1-7, 図1（ファミリーなし）	1-6

☒ 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

2 7 . 0 7 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 4 . 0 8 . 2 0 1 5

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）

富永 正史

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

8 6 1 6

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 2013-188673 A (株式会社東芝) 2013. 09. 26, 請求項 1 - 6, 図 1 & WO 2013/136385 A & TW 201336788 A	1 - 6
A	JP 59-147694 A (三菱重工業株式会社) 1984. 08. 24, 特許請求の範 囲 (ファミリーなし)	1 - 6