

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-12411

(P2010-12411A)

(43) 公開日 平成22年1月21日(2010.1.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 D 21/01 (2006.01)	B 0 1 D 21/01 1 0 2	4 D 0 0 3
C 0 2 F 1/52 (2006.01)	C 0 2 F 1/52 Z	4 D 0 1 5
C 0 2 F 3/10 (2006.01)	C 0 2 F 3/10 Z	4 D 0 2 7
C 0 2 F 1/28 (2006.01)	C 0 2 F 1/28 E	4 D 6 2 4
C 0 2 F 3/00 (2006.01)	C 0 2 F 3/00 D	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-174572 (P2008-174572)	(71) 出願人	508201662
(22) 出願日	平成20年7月3日(2008.7.3)	朴 琦鎬	
		大韓民国大邱廣城市寿城区寿城4街109	
		0-6 スセオン ボセオン タウン 1	
		07-1105	
		(71) 出願人	508202164
		朴 琦▲ちゃん▼	
		福岡県福岡市東区千早1-9-2-813	
		(71) 出願人	508202131
		宮崎 正文	
		福岡県久留米市小森野2-1-43-3	
		(74) 代理人	100096725
		弁理士 堀 明▲ひこ▼	
		(74) 代理人	100153844
		弁理士 小島 浩紀	

最終頁に続く

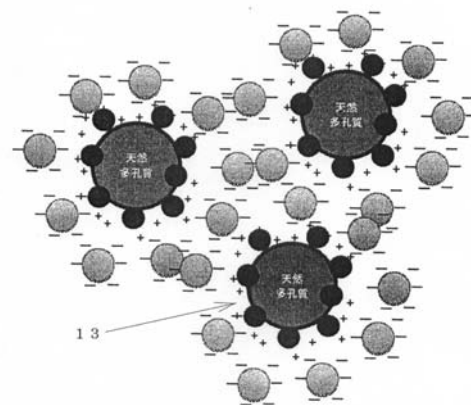
(54) 【発明の名称】 水質改善処理剤及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 湖沼、河川及びダム等の水質改善に際して、周囲の環境に優しくかつその使用に過大な手間のかからない水質改善処理技術の提供を目的とする。

【解決手段】 永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合し、温度の異なる2以上の加熱工程を経てイオン置換して生成される、表面が荷電された水質改善処理剤13。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項1】

永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合し、温度の異なる2以上の加熱工程を経てイオン置換して生成される、表面が荷電された水質改善処理剤。

【請求項2】

前記天然多孔質鉱石が、クリノプチロライト (clinoptilolite)、モルデナイト (mordenite)、輝沸石 (heulandite)、ステラ沸石 (stellerite)、エリオン沸石 (erionite)、雲母 (イライト illite)、パーミキュライト (vermiculite)、ベントナイト、モンモリロナイト (montmorillonite)、白雲母 (モスコバイト、muscovite)、クロライト (緑泥石)、セピオライト (Sepiolite) の少なくとも1以上からなることを特徴とする請求項1に記載の水質改善処理剤。

【請求項3】

前記イオン置換材料の天然鉱石がアルミニウムの水酸化物であるギブサイトであり、前記イオン置換補助材料がオパール (opal) であり、前記結合強化材料がカオリンであり、前記多孔質孔径拡大材料が真珠岩 (パーライト、perlite) であり、前記凝集補助材料が苦灰石 (ドロマイト、dolomite) であることを特徴とする請求項1に記載の水質改善処理剤。

【請求項4】

前記イオン置換材料によるイオン置換を、酸性領域で行うことにより前記表面を正電気に帯電させ、又はアルカリ領域で行うことにより前記表面を負電気に帯電させることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか一項に記載の水質改善処理剤。

【請求項5】

天然鉱石を原料とする、表面が荷電された水質改善処理剤の製造方法であって、

永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合、加熱処理してイオン置換を行う第一の加熱工程と、

第一の加熱工程よりも高温で更に加熱処理して各材料間の結合を強化する第二の加熱工程と、

該第二の加熱工程の後に粉碎処理する粉碎処理工程と、を備えてなる水質改善処理剤の製造方法。

【請求項6】

前記天然多孔質鉱石が、クリノプチロライト (clinoptilolite)、モルデナイト (mordenite)、輝沸石 (heulandite)、ステラ沸石 (stellerite)、エリオン沸石 (erionite)、雲母 (イライト illite)、パーミキュライト (vermiculite)、ベントナイト、モンモリロナイト (montmorillonite)、白雲母 (モスコバイト、muscovite)、クロライト (緑泥石)、セピオライト (Sepiolite) の少なくとも1以上からなることを特徴とする請求項5に記載の水質改善処理剤の製造方法。

【請求項7】

前記イオン置換材料の天然鉱石がアルミニウムの水酸化物であるギブサイトであり、前記イオン置換補助材料がオパール (opal) であり、前記結合強化材料がカオリンであり、前記多孔質孔径拡大材料が真珠岩 (パーライト、perlite) であり、前記凝集補助材料が苦灰石 (ドロマイト、dolomite) であることを特徴とする請求項5に記載の水質改善処理剤の製造方法。

【請求項8】

前記イオン置換材料によるイオン置換を、酸性領域で行うことにより前記表面を正電気

10

20

30

40

50

に帯電させ、又はアルカリ領域で行うことにより前記表面を負電気に帯電させることを特徴とする請求項5ないし7のいずれか一項に記載の水質改善処理剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、水質の改善に関するものであり、特に河川、湖沼及びダム等の水質改善を目的とする水質改善処理剤及びその製造方法に関するものである。 10

【背景技術】

【0002】

近年、水質改善及び水質浄化の技術は非常に多くのものが開発されており、例えば各種の排水処理場では物理的、化学的技術と同時に微生物を利用した生物学的技術が広く活用されている。ところがこのような水質浄化処理技術は、重金属類が高濃度に含まれた廃水に適用され、所定の排水基準で処理されるため、一般的な用水として使用することは困難である。

【0003】

国内で開発された多くの水質浄化技術は試験室レベルやパイロットテストレベルの技術にとどまっている場合が多い。また、適用対象の規模が大きい屋外の現場で容易に活用するには多くの問題を抱えていて、経済性を論外にしても本格的な実用化には至らない状態にある。 20

【0004】

特に物理化学的変数が複雑な河川やダムの場合、長期に渡る湛水によって水質が悪化し、近年、急増する汚染物質によって、安全な飲用水と生活水の確保が重要な問題となっている。ところが現在、開発されているほとんどの水処理技術は処理施設に流入した水について、いくつかの段階を経て一定処理を行うだけであり、ダムや湖沼現場での原水自体の水質を浄化処理するものではない。

【0005】

河川、湖沼及びダム等の水処理は、産業施設や各種排水とは異なり、その技術が自然生態系への安全性を保障することができなければ湖沼等への直接施工が非常に難しく、国内外でもこのような処理例がほとんどないのが実情である。 30

【0006】

上記要望に対して、湖沼水、河川水、上水および用水等の水質処理技術が開示されている（例えば、特許文献1参照）。この水処理技術は、湖沼水、河川水などに発泡性ゼオライトを散布、軟質化した湖沼水、河川水などに、ゼオライトの有する超微細気孔を置換させて、微細気泡を発生させ、懸濁物質を付着同伴浮上させてなる発泡性ゼオライトを使用して懸濁物質を浮上させるものである。

【0007】

ゼオライトは従来から知られている水中の陽イオンをナトリウムイオンと置換する機能を有することでアンモニアとその他の陽イオンの吸着性能を発揮し、水中のカルシウム、マグネシウムも吸着する。その結果、発泡性が向上し、多孔質部分で水と微細気孔部分が置換する際にコロイダルガスが生成され、それとともに活性酸化物質からの発生ガスが重なってより多くのコロイダルエアが発生する。そのコロイダルエアが有機物質を含む懸濁物質に付着し、見掛け比重が水よりも小さくなった時点で浮上し、懸濁物質の浮上分離効果が得られるものである。 40

【特許文献1】特開2001-198568号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上記特許文献1に記載の水質処理技術によれば、従来のように水底に堆積させることがないのでヘドロ回収船のような大がかりな回収手段を必要としないものであるが、水面に浮上した懸濁物質を回収する必要がある。湖沼、河川及びダム等の広大な面積を有する場合には、浮遊した懸濁物質の回収に要する手間は甚大なものになってしまう。

【0009】

本発明は、湖沼、河川及びダム等の水質改善に際して、周囲の環境に優しくかつその使用に過大な手間のかからない水質改善処理剤の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために本発明が提案するのは、永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合し、温度の異なる2以上の加熱工程を経て生成される、表面が荷電された水質改善処理剤である。

【0011】

このように永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末を、温度差をつけて加熱し、イオン置換及び結合強化を行った、表面が荷電された水質改善処理剤であるから、水中で荷電されている濁質、金属等を吸着させることができ、さらに凝集して沈降させることができる。そして多孔質孔径拡大材料により孔径が大きくなるので、バクテリアが多孔質を利用することができる。すなわち凝集沈降後に多孔質は環境中のバクテリアの住居となり、分解処理されるので水底でヘドロ化することが防止され、湖沼等の底質改善につながるようになる。

【0012】

前記天然多孔質鉱石は、その結晶中に微細孔を持つもので、クリノプチロライト (clinoptilolite)、モルデナイト (mordenite)、輝沸石 (heulandite)、ステラ沸石 (stellerite)、エリオン沸石 (erionite)、雲母 (イライト illite)、バーミキュライト (vermiculite)、ベントナイト、モンモリロナイト (montmorillonite)、白雲母 (モスコバイト、muscovite)、クロライト (緑泥石)、セピオライト (Sepiolite) の少なくとも1以上からなるものを用いる。なお上記のリノプチロライト、モルデナイト、輝沸石、ステラ沸石、エリオン沸石の総称として適宜「ゼオライト」と総称する。

【0013】

また前記イオン置換材料の天然鉱石は、アルミニウムの水酸化物であるギブサイトであり、前記イオン置換補助材料がオパール (opal) であり、前記結合強化材料がカオリンであり、前記多孔質孔径拡大材料が真珠岩 (パーライト、perlite) であり、前記凝集補助材料が苦灰石 (ドロマイト、dolomite) であることが好ましい。

【0014】

そして前記イオン置換材料によるイオン置換を、酸性領域で行うことにより前記表面を正電気に帯電させ、又はアルカリ領域で行うことにより前記表面を負電気に帯電させるようにすることができる。

【0015】

天然多孔質鉱石のうち、例えばゼオライトが永久荷電を持つのは、その正四面体構造の中心である Si^{4+} が圧力等により Al^{3+} に置き換わることで構造的にマイナス (－) 荷電 (永久荷電) を持つことによるものである。そしてイオン置換材としてのアルミニウム鉱石のギブサイトを混ぜ、さらにイオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合する。温度差を設けた加熱により、イオン置換と各鉱石材料の結合強化が図られ、ナノパウダー状に粉碎処理して生成され、表面が荷電された水質改善処理剤となる。

【0016】

イオン置換を酸性領域で行うことにより、水素イオンが付加され $Al(OH_2^+)_3$ の状態になり表面が正の電荷を帯びた水質改善処理剤となり、逆にアルカリを添加したアルカリ領域では AlO^- となって負の電荷を帯びた水質改善処理剤となる。表面が正の電荷を帯びた水質改善処理剤は、湖沼等への散布によって負の電荷を帯びた濁質等を吸着し、凝集沈降させ、表面が負の電荷を帯びたときは正の金属イオン等を吸着、凝集沈降させることができる。

【0017】

また本発明が更に提案するのは、天然鉱石を原料とする、表面が荷電された水質改善処理剤の製造方法であって、永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合、加熱処理してイオン置換を行う第一の加熱工程と、第一の加熱工程よりも高温で更に加熱処理して各材料間の結合を強化する第二の加熱工程と、該第二の加熱工程の後に粉碎処理する粉碎処理工程と、を備えてなる水質改善処理剤の製造方法である。

【0018】

上記製造方法では、前記天然多孔質鉱石が、クリノプチロライト(clinoptilolite)、モルデナイト(mordenite)、輝沸石(heulandite)、ステラ沸石(stellerite)、エリオン沸石(erionite)、雲母(イライトillite)、バーミキュライト(vermiculite)、ベントナイト、モンモリロナイト(montmorillonite)、白雲母(モスコバイト、muscovite)、クロライト(緑泥石)、セピオライト(Sepiolite)の少なくとも1以上からなるものとする。

【0019】

そしてさらに前記イオン置換材料の天然鉱石がアルミニウムの水酸化物であるギブサイトであり、前記イオン置換補助材料がオパール(opal)であり、前記結合強化材料がカオリンであり、前記多孔質孔径拡大材料が真珠岩(パーライト、perlite)であり、前記凝集補助材料が苦灰石(ドロマイト、dolomite)であることが好ましい。

【0020】

また前記イオン置換材料によるイオン置換を、酸性領域で行うことにより前記表面を正電気に帯電させ、又はアルカリ領域で行うことにより前記表面を負電気に帯電させることができる。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、湖沼、河川及びダム等の水質改善に際して、周囲の環境に優しくかつその使用に過大な手間のかからない水質改善処理剤とその製造方法を提供することができる。

【0022】

天然多孔質鉱石の粉末をイオン置換及び結合強化を行い、表面を荷電させた水質改善処理剤であるから、水中で荷電されている濁質、金属等を吸着させることができ、さらに凝集して沈降させることができる。バクテリアが多孔質を利用することができるので、分解処理により水底でヘドロ化することが防止され、湖沼等の底質改善にもつながることになる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下添付図面を参照して本発明の好ましい実施形態について説明する。図1は本発明に係る水質改善処理剤の製造方法の一実施形態の工程図、図2は天然多孔質鉱石がイオン置換される手順を示す概念図であり、(a)は水酸化アルミニウムの水酸基がイオン化した概念図、(b)は天然多孔質鉱石の永久荷電を示す概念図、(c)はイオン置換された天

10

20

30

40

50

然多孔質鉱石粒子の概念図、図3は濁水中の状態を示す概念図であり、(a)は負の荷電状態となっている濁質を示す概念図、(b)はイオン置換された天然多孔質鉱石粉粒子とその周囲に吸着された濁質の概念図、図4はイオン置換された天然多孔質鉱石粉粒子とその周囲に吸着された濁質が凝集した状態を示す概念図である。

【0024】

図1の製造工程図を参照して本発明に係る水質改善処理剤及びその製造方法の概要を説明する。

【0025】

永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合する混合工程から開始される(S101)。

10

【0026】

上記天然多孔質鉱石としては、クリノプチロライト(c clinoptilolite)、モルデナイト(mordenite)、輝沸石(heulandite)、ステラ沸石(stellerite)、エリオン沸石(erionite)、雲母(イライトillite)、バーミキュライト(vermiculite)、ベントナイト、モンモリロナイト(montmorillonite)、白雲母(モスコバイト、muscovite)、クロライト(緑泥石)、セピオライト(Sepiolite)の少なくとも1以上からなるものであるが、鉱石それぞれの特性を有効に引き出すために全種を入れることが好ましい。

20

【0027】

またイオン置換材料の天然鉱石がアルミニウムの水酸化物であるギブサイト、イオン置換補助材料がオパール(opal)、結合強化材料がカオリン、多孔質孔径拡大材料が真珠岩(パーライト、perlite)であり、凝集補助材料が苦灰石(ドロマイト、dolomite)を、それぞれ使用する。

【0028】

次に上記の混合工程(S101)を経て、1次温度(375℃~600℃)で加熱される第一の加熱工程におかれる(S102)。この第一の加熱工程において、ギブサイトに含まれる水酸化アルミニウムが天然多孔質鉱石に溶解してイオン置換することになる。イオン置換補助材料のオパール(opal)は、マイナスイオンを発生し、イオン置換の補助をする役割を有する。

30

【0029】

イオン置換を酸性領域で行うと、水素イオンが付加され $Al(OH_2^+)_3$ の状態になり表面が正の電荷を帯びた水質改善処理剤となり、逆にアルカリを添加したアルカリ領域では AlO^- となって負の電荷を帯びた水質改善処理剤となる。なお詳細は後述する。

【0030】

次に加熱温度を2次温度(1000℃~1470℃)とする第二の加熱工程におかれる(S103)。この2次温度での加熱により粘土鉱物がガラス化し結合強化や構造を強化する。結合強化材料のカオリン(粘土鉱物、同質のカオリナイト「カオリン石」の使用も可)は、粘土鉱物である6種のバーミキュライト、ベントナイト、モンモリロナイト、白雲母、クロライト、セピオライトと同様に、2次温度で塑性したときにガラス化して上記イオン置換の結合を強化する役割を有するものである。

40

【0031】

また2次温度で加熱したときに、多孔質孔径拡大材料の真珠岩(パーライト、perlite)が発泡し、多孔質構造の孔の径を広げる役割を果たすことになる。なお凝集補助材料の苦灰石(ドロマイト、dolomite)は、水質改善処理剤として水中に散布されたときに濁質等との凝集効果を上げる材料である。

【0032】

次に2次温度での加熱処理を経て後に、ナノパウダー状態に粉碎する(S104)。

50

これは2次温度で塑性することからその一部多孔質が結合する現象が見られるため、粉碎処理によりイオン置換を効果高めるものである。

【0033】

なお水質改善処理剤の適用対象等や目的に応じて、陽イオン又は陰イオンで置換してもよい（S105、S106）。例えば水質改善処理剤が正に荷電しているときに、吸着、凝集させる対象も「正」に荷電しているときは、再度イオン置換して水質改善処理剤を負に荷電させる。

【0034】

製造された水質改善処理剤（S107）は、湖沼等に散布されると、荷電されている濁質等を吸着、凝集して沈降する。そして拡張された多孔質はバクテリアが利用することができるので、凝集沈降後に多孔質が環境中のバクテリアの住居となり、濁質等は分解処理され、水底のヘドロ化防止される。

【0035】

次に天然多孔質鉱石がイオン置換されてから、濁質等を吸着、凝集する経過を概念図により説明する。

【0036】

図2（a）に示すように、イオン置換材料のギブサイトに含まれる水酸化アルミニウム11「 $Al(OH)_3$ 」は、酸性領域に置かれることで、水素イオン H^+ が付加されて $Al(OH_2^+)_3$ の状態になり易い。図2（a）では Al の周囲に OH_2^+ が3個配置された状態となっている。

なお本実施形態では酸性領域でのイオン置換としてあるが、逆にアルカリを添加したアルカリ領域では H^+ が水酸基 OH^- と結合してしまうので、 AlO^- となって負の電荷を帯びた状態となる。

【0037】

図2（b）は、天然多孔質鉱石の粒子（粉末）12が負電荷を帯びた永久荷電の状態を示している概念図である。天然多孔質鉱石の構成中の Si^{4+} が Al^{3+} や Fe^{3+} に置き換わることがあり、このとき天然多孔質鉱石は構造的に「マイナス（-）」の電荷を帯びることになるものである（「永久荷電」と呼ばれる）。

【0038】

図2（c）に示すように、図2（a）の水酸化アルミニウム11を、図2（b）の永久荷電の状態にある天然多孔質鉱石の粒子12とイオン置換を行うことで、正に荷電した天然多孔質鉱石の粒子13が生じることになる。

【0039】

図3（a）は濁水中の濁質粒子15を示すもので、濁質粒子15は非常に軽いため沈降しにくいものであり、また負に荷電しているため、反発力によりファンデルワールス（分子間力）が働かないので凝集することがない状態となっている。

【0040】

図3（b）は、濁水中に図2（c）の正に荷電した天然多孔質鉱石の粒子13を投入したときの状態を示すもので、負に荷電した濁質粒子15は、正に荷電した天然多孔質鉱石の粒子13に吸着、凝集される。

【0041】

図4に示すように、濁質粒子15を吸着、凝集した天然多孔質鉱石の粒子13は繋がって、非常に大きなかたまりとなり、その自重により沈降することになる。

【0042】

本発明に係る水質改善処理剤は、上記図2～図4で説明した濁質等の吸着、凝集の原理をさらに改良向上させるとともに、沈降後の濁質等のヘドロ化防止をも加味したものである。すなわち、永久荷電を持つ天然多孔質鉱石の粉末と、イオン置換材料の天然鉱石と、イオン置換補助材料と、各鉱石材料を結合する結合強化材料と、前記天然多孔質鉱石の孔径を拡大する多孔質孔径拡大材料と、凝集補助材料と、を混合し、温度の異なる2以上の加熱工程を経て生成される、表面が荷電された水質改善処理剤であるため、イオン置換と

10

20

30

40

50

結合強化を促進し、凝集効果を向上させるので沈降速度を速めることができ、水質改善を迅速に行うことができる。

【0043】

また天然多孔質鉱石は、多孔質孔径拡大材料により孔径が大きくなるので、凝集沈降後に多孔質は環境中のバクテリアの住居となり、凝集沈降された濁質等が分解処理されるので水底でヘドロ化することが防止され、湖沼等の底質改善につながることになる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図1】本発明に係る水質改善処理剤の製造方法の一実施形態の工程図。

【図2】天然多孔質鉱石がイオン置換される手順を示す概念図であり、(a)は水酸化アルミニウムの水酸基がイオン化した概念図、(b)は天然多孔質鉱石の永久荷電を示す概念図、(c)はイオン置換された天然多孔質鉱石粒子の概念図。

【図3】濁水中の状態を示す概念図であり、(a)は負の荷電状態となっている濁質を示す概念図、(b)はイオン置換された天然多孔質鉱石粉粒子とその周囲に吸着された濁質の概念図。

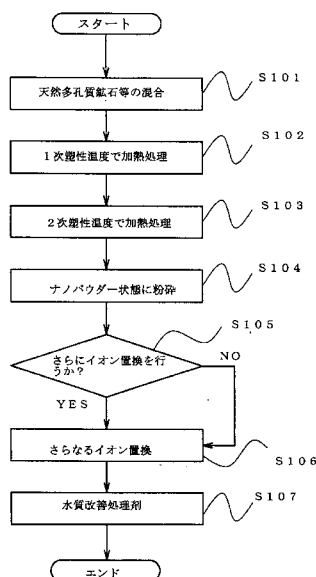
【図4】イオン置換された天然多孔質鉱石粉粒子とその周囲に吸着された濁質が凝集した状態を示す概念図。

【符号の説明】

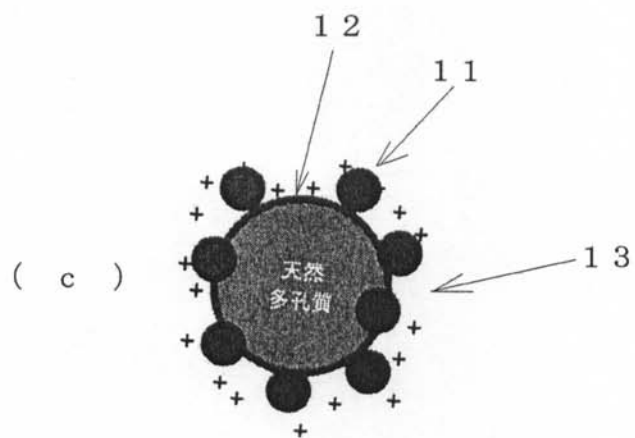
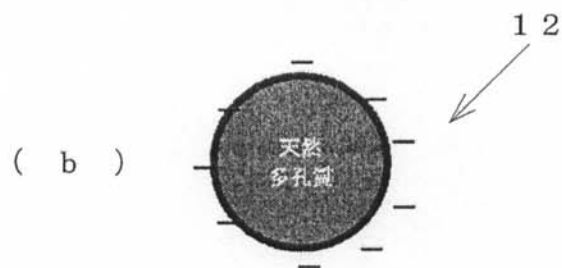
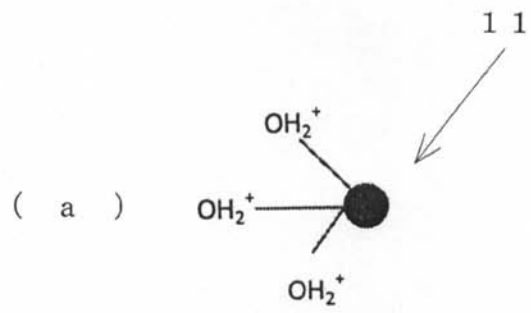
【0045】

- 11 水酸化アルミニウム
- 12 天然多孔質鉱石の粒子
- 13 正に荷電した天然多孔質鉱石の粒子
- 15 濁質粒子

【図1】

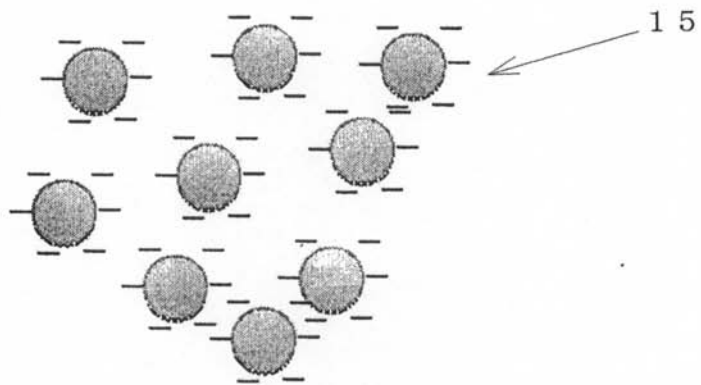


【図 2】

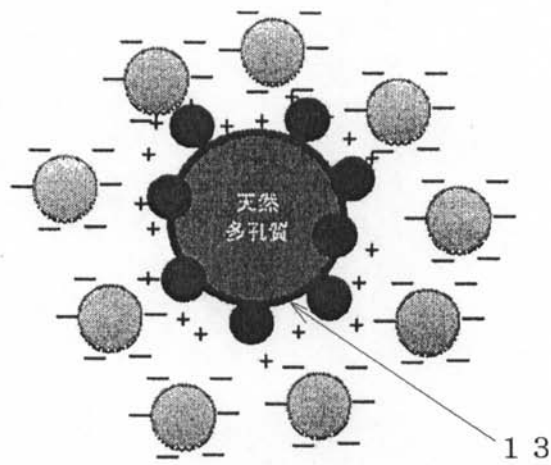


【図 3】

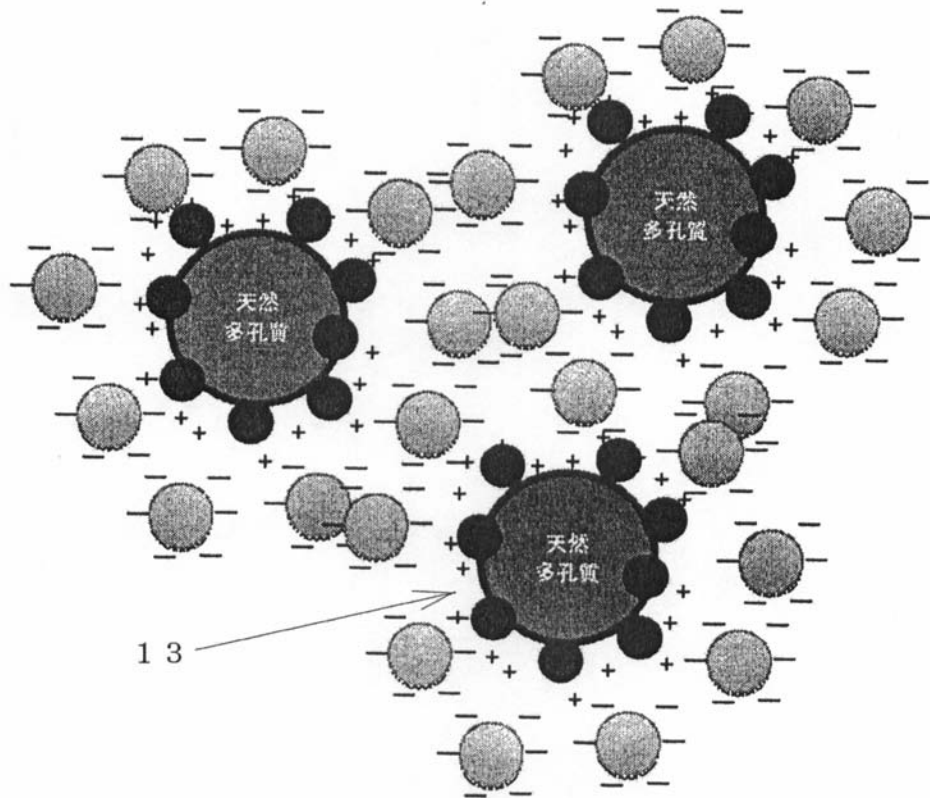
(a)



(b)



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100119231

弁理士 井上 克己

(72)発明者 朴 埈鎬

大韓民国大邱廣城市寿城区寿城4街1090-6 スセオン ボセオン タウン 107-110
5

(72)発明者 朴 埈▲ちゃん▼

福岡県福岡市東区千早1-9-2-813

Fターム(参考) 4D003 AA12 CA03 EA23

4D015 BA03 BA04 BA08 BA10 BA19 BB06 BB13 CA14 DA31 DA32

DC04 FA02 FA26

4D027 CA00

4D624 AA05 AB14 BA05 BB01 BC04 DB14 DB21