

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6118571号
(P6118571)

(45) 発行日 平成29年4月19日 (2017. 4. 19)

(24) 登録日 平成29年3月31日 (2017. 3. 31)

(51) Int. Cl.

F I

C09K 3/00 (2006.01)
C02F 1/28 (2006.01)
B09C 1/02 (2006.01)
B09C 1/08 (2006.01)

C O 9 K 3/00 Z A B S
 C O 2 F 1/28 L
 C O 2 F 1/28 B
 B O 9 B 3/00 3 O 4 K
 C O 2 F 1/28 A

請求項の数 2 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2013-18459 (P2013-18459)
 (22) 出願日 平成25年2月1日 (2013. 2. 1)
 (65) 公開番号 特開2013-177575 (P2013-177575A)
 (43) 公開日 平成25年9月9日 (2013. 9. 9)
 審査請求日 平成27年9月1日 (2015. 9. 1)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-24428 (P2012-24428)
 (32) 優先日 平成24年2月7日 (2012. 2. 7)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

前置審査

(73) 特許権者 000001199
 株式会社神戸製鋼所
 兵庫県神戸市中央区脇浜海岸通二丁目2番
 4号
 (74) 代理人 110002000
 特許業務法人栄光特許事務所
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100129757
 弁理士 植木 久彦
 (74) 代理人 100115082
 弁理士 菅河 忠志
 (74) 代理人 100125243
 弁理士 伊藤 浩彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 汚染土壌の処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類の少なくとも1種、および/またはフッ素の他、ホウ素を含有する汚染土壌と、

前記汚染土壌から、前記重金属類および/またはフッ素と共にホウ素を除去するための処理剤であって、鉄粉および金属塩化物の他、消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとを共存したものであり、前記鉄粉はアトマイズ鉄粉であり、硫酸を0.6～5質量%含有するものである処理剤とを接触させることを特徴とする汚染土壌の処理方法。

【請求項 2】

前記金属塩化物が、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化スズおよび塩化マンガンよりなる群から選ばれる1種以上である請求項1に記載の汚染土壌の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの重金属類やフッ素、ホウ素等の汚染物質に汚染された土壌、地下水、河川水、湖沼水、各種工業排水等から汚染物質を効率よく除去する方法と、これに用いる処理剤に関するものである。尚、本発明において「ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの重金属類」とは、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの単体金属、化合物（特に酸化物）、塩およびイオンを含む趣旨で

ある。

【背景技術】

【0002】

ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロム等の重金属類やフッ素、ホウ素等の汚染物質は、人体に対して有害であり、健康障害をもたらすことから、これらの汚染物質による環境汚染が問題となっている。このうち重金属類は、土壌、地下水、河川水、湖沼水、各種工業排水等に含まれており、環境基準、排水基準が定められている。水中の重金属類がこれらの水質基準を超える場合には、水中からこれらの重金属類を除去する必要がある。

【0003】

これらの汚染物質で汚染された水（以下、「汚染水」と呼ぶことがある）を連続的に浄化処理する方法としては、吸着剤を用いて汚染物質を吸着除去する各種方法（吸着法）が提案されている。この吸着法は、吸着剤を充填した吸着塔に汚染物質を含む汚染水を連続的に通水し、汚染水を吸着剤に接触させて吸着除去するものである。

【0004】

上記のような吸着法で用いる吸着剤としては、活性炭、活性アルミナ、ゼオライト、チタン酸、ジルコニア水和物等が知られている。これらの吸着剤を使用する方法では、汚染物質の種類に応じて吸着剤の種類を選択することによって、優れた除去効率を達成できるが、これらの吸着剤は概して高価であるため、これらの吸着剤だけで処理すれば処理コストが高くなるという欠点がある。

【0005】

汚染水の処理方法として、鉄粉によって水中のヒ素を吸着させることは知られており、鉄粉の吸着能力を向上させるために、様々な提案がなされている。例えば特許文献1には、ヒ素の除去剤として、表面が鉄水酸化物で被覆された鉄粉が開示されている。また、特許文献2～4には、所定量のSを含有する鉄粉を用いることで、鉄のアノード反応（ $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ）が硫黄の添加によって促進され、その結果、重金属類の還元反応または不溶化反応が促進されるというメカニズムで浄化性能を向上させる方法が提案されている。更に、特許文献5には、鉄粉と酸性溶液とを接触させることによって得られた酸処理鉄粉に、水中のヒ素を吸着させて除去する方法も提案されている。

【0006】

これらの技術の開発によって、吸着剤の重金属類に対する除去能力は改善されたのであるが、更に高い吸着効率を発揮する技術の開発が望まれているのが実情である。

【0007】

ところで、吸着剤を用いる方法においては、設備コストや運転効率の面で、吸着剤の充填層への通水抵抗が低いことが望ましい。こうしたことから、吸着剤としては、微粉末ではなく、一定以上の粒子径に造粒加工したものが使用されることが多い。

【0008】

造粒化した吸着剤に関する技術として、例えば特許文献6には、「繊維状活性炭、重金属吸着性能を有する粒径：0.1～90μmの微粒子無機化合物およびバインダーからなる混合物を成型せしめてなる活性炭成型体」が提案されている。この技術は、バインダーとして、マイクロフィブリル化繊維、熱融着繊維、熱融着樹脂粉末または熱硬化性樹脂粉末を用いて繊維着状活性炭と微粒子無機化合物を造粒物として成型するものである。

【0009】

造粒化した吸着剤に関する他の技術として、例えば特許文献7のような技術も提案されている。この技術では、「交換可能な全陽イオン量の10モル%以上がマグネシウムイオンで、且つ60モル%以上がマグネシウムイオンとカルシウムイオンで置換された合成ゼオライトと活性炭とを、2：98～50：50の重量比で含有する水中重金属除去剤」とするものである。また、この技術では、「合成ゼオライトには、粉末合成ゼオライトを適切なバインダーを用いて成型し、粉碎したものが好ましい。」ことや、「活性炭はヤシ殻を原料としこれを破碎状にしたものが好ましい。」こと等が開示されている。

【0010】

10

20

30

40

50

一方、造粒を行わずに、粉末状の吸着剤を用いて汚染水との接触効率を高める方法も考えられる。しかしながら、こうした方法を採用した場合には、吸着剤充填層への通水抵抗が過大となることが予想され、設備・運転コストが増大することになり、実用的な通水速度で処理することが困難になるという別の問題が生じる場合がある。

【0011】

重金属以外の汚染物質として、特にフッ素が挙げられるが、フッ素によって汚染された汚染水や土壌（以下、「汚染土壌」と呼ぶことがある）からフッ素を除去して浄化することも必要となる。こうした技術に関連するものとして、例えば特許文献8には、「無機鉱物にセリウムを主成分とする希土類塩の水溶液およびアルカリを添加して生成する希土類水酸化物と無機鉱石とからなる重金属汚染土壌用不溶化剤」が提案されている。この技術は、フッ素を含め、ヒ素、クロム、鉛、ホウ素等の重金属を不溶化して無害化するものである。しかしながら、この技術は、高価なセリウムを使用しており、処理コストの増加は避けられない。

10

【0012】

また、特許文献9には、ヒ素、フッ素等の環境負荷成分を回収する処理剤（回収剤）として、「窒素ガス吸着法によって測定された比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である多孔質マグヘマイト」が提案されている。しかしながら、この技術では、多孔質化合物を使用しており、製造の手間およびコストの増加が避けられない。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0013】

【特許文献1】特開2006-272260号公報

【特許文献2】特開2006-312163号公報

【特許文献3】特開2008-043921号公報

【特許文献4】特開2009-082818号公報

【特許文献5】特開2008-207071号公報

【特許文献6】特開2003-334543号公報

【特許文献7】特開2004-912号公報

【特許文献8】特開2009-249554号公報

【特許文献9】特開2010-83719号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は前記のような事情に着目してなされたものであって、その目的は、汚染水や汚染土壌からヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類やフッ素の他、ホウ素等を除去するに際して、高い除去効率を発揮することができ、必要によって実用的な装置規模、通水条件および長期耐久性等の要求特性をも満足しえる様な処理剤、およびこうした処理剤を用いた有用な処理方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0015】

40

上記目的を達成し得た本発明の処理剤とは、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類の少なくとも1種、および/またはフッ素を含有する汚染水または汚染土壌から、前記重金属類および/またはフッ素を除去するための処理剤であって、鉄粉と金属塩化物を共存したものである点に要旨を有する。本発明で用いる「金属塩化物」としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、塩化スズ、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅、塩化ニッケル等が挙げられ、これらの1種以上を用いることができるが、このうち好ましいのは塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化スズおよび塩化マンガンよりなる群から選ばれる1種以上である。

【0016】

また、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類の少なくと

50

も１種、および／またはフッ素の他にホウ素を含有する汚染水または汚染土壌から、前記重金属類および／またはフッ素の他にホウ素を除去する場合には、鉄粉および金属塩化物の他、消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとを共存した処理剤とすれば良い。

【００１７】

本発明の処理剤においては、（ａ）鉄粉はアトマイズ法によって製造されたもの、（ｂ）鉄粉が硫黄を含有するもの、（ｃ）（ｂ）の場合に、硫黄の含有量が０．６～５質量％である、等の要件を満足するものが好ましい。

【００１８】

上記のような処理剤を用いて、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類の少なくとも１種、および／またはフッ素を含む汚染水と、前記処理剤とを接触させることによって汚染水中の重金属類やフッ素が効果的に除去できる。

10

【００１９】

また、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類の少なくとも１種、および／またはフッ素を含む汚染土壌と、前記処理剤とを接触させることによって汚染土壌中の重金属類やフッ素が効果的に除去できる。

【００２０】

汚染水や汚染土壌中に、重金属類やフッ素の他にホウ素を含む場合には、鉄粉および金属塩化物の他、消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとを共存した処理剤を接触させることによって汚染水中の重金属類やフッ素と共にホウ素が効果的に除去できる。

20

【発明の効果】

【００２１】

本発明によれば、鉄粉に、金属塩化物を共存したものを処理剤とすることにより、汚染水や汚染土壌から、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの重金属類やフッ素を効率よく除去でき、必要によって、鉄粉および金属塩化物の他、消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとを共存した処理剤とすることによって、汚染水や汚染土壌から、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの重金属類やフッ素と共に、ホウ素も除去することができる。

【発明を実施するための形態】

30

【００２２】

本発明の処理剤は、鉄粉に、金属塩化物を共存したところに基本的な要旨がある。本発明で処理剤の原料として用いる鉄粉は、その種類に特に限定はなく、工業的に入手可能なあらゆる鉄粉を用いることができる。鉄粉の種類としては、例えばアトマイズ鉄粉、鋳鉄粉およびスポンジ鉄粉、並びにこれらの鉄基完全合金粉（プレアロイ合金粉末）若しくは部分合金（プレミックス合金粉末）等が挙げられる。これらの中でも、大量生産が可能であり、成分や粒径を揃えることができるという観点からして、アトマイズ法によって製造されたアトマイズ鉄粉が好ましい。

【００２３】

本発明で用いる鉄粉は、その粒径（平均粒径）が小さければ小さいほど表面積（比表面積）が増大し、重金属類やフッ素等の汚染物質（以下、「重金属類」で代表することができる）の除去性能が増大する。一方、鉄粉の粒径が大きいほど、歩留まりが高くなって取り扱い性も向上するのであるが、重金属類の除去速度が低下することになる。こうしたことから、原料の鉄粉の好ましい平均粒径は、１０００μm以下（より好ましくは１００μm以下）である。尚、本発明において「鉄粉の平均粒径」とは、ＪＩＳＺ ８８０１に規定されるふるい（篩）を用いた乾式ふるい分け試験によって得られた粒度分布を累積ふるい上百分率、もしくは累積ふるい下百分率が５０質量％となる粒子径をいう。

40

【００２４】

本発明で処理剤の原料として用いる鉄粉は、必要によって硫黄（Ｓ）を含むものとすることも有用である。鉄粉に硫黄を含有させることによって、汚染水や汚染土壌からヒ素や

50

セレン等の重金属類を除去する性能を更に向上させることができる。即ち、鉄粉に所定量のSを含有させることによって、汚染水からセレン等の重金属類を除去する性能が向上することを見出し、その技術的意義が認められたので、先に出願している（特開2006-312163号公報、同2008-43921号公報、同2009-82818号公報）。こうした鉄粉を処理剤の原料として用いることによって、処理剤における重金属類への除去性能が向上することになる。

【0025】

重金属類を除去する上で、原料鉄粉中の硫黄含有量は、0.6質量%以上とすることが好ましい。尚、この硫黄含有量は、より好ましくは0.7質量%以上、更に好ましくは0.8質量%以上とするのが良い。

10

【0026】

一方、鉄粉中の硫黄の含有量が多いほど、鉄粉の重金属類の除去性能が向上する。しかしながら、硫黄の含有量が過度に多くなると、鉄粉本来の重金属吸着活性を阻害することになりかねない。また、必要以上の不用意な処理剤によるコストアップに繋がる。こうしたことから、鉄粉中の硫黄の含有量は、5質量%以下であることが好ましい（より好ましくは4質量%以下、更に好ましくは3質量%以下）。

【0027】

鉄粉に硫黄を含有させることによって、重金属類の除去性能が向上する理由としては、鉄粉中に含まれる硫黄の作用で、鉄粉表面の酸化が促進され（鉄のアノード反応： $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ）、該鉄粉表面で効率良く生成する鉄イオン、急速に成長する鉄の酸化物や水酸化物によって、汚染水中や汚染土壤中に金属イオンや化合物イオンの形態で存在する重金属類の鉄粉への吸着が促進され、それに伴って重金属類の除去が効率良く進行するものと考えられる。

20

【0028】

本発明者らが処理剤の性能をより高めるべく、更に検討した。その結果、鉄粉、または硫黄を含有させた鉄粉（硫黄含有鉄粉）に、金属塩化物を共存したものとすれば、汚染水中または汚染土壤中の重金属類に対する除去性能が格段に向上し得ることを見出し、本発明を完成した。

【0029】

各重金属類が鉄に吸着される基本的な推定メカニズムは次のように考えることができる。まずヒ素やセレンは、水中でヒ酸イオン（ AsO_4^{3-} ）やセレン酸イオン（ SeO_4^{2-} ）の形態で溶解している。このヒ酸イオンやセレン酸イオンを除去するためには、これらのイオンと鉄イオンを反応させて化合物を生成させれば良い。そして、鉄粉または硫黄含有鉄粉を用いることによって、鉄イオンを水中に効率良く放出することができる。その結果、不溶性のヒ酸鉄やセレン酸鉄（ヒ酸やセレン酸と鉄との化合物）を鉄粉表面に析出させて（即ち、重金属を鉄粉に吸着させて）、水中からヒ酸イオンやセレン酸イオンを効率良く除去することができる。

30

【0030】

鉛およびカドミウムは、夫々鉛イオン（ Pb^{2+} ）およびカドミウムイオン（ Cd^{2+} ）の形態で水中に溶解している。硫黄を含有した鉄粉によって鉄のアノード反応が促進されるので、鉛イオンやカドミウムイオンが、夫々金属カドミウムや金属鉛に効率良く還元され、鉄粉表面に析出する（即ち、重金属が鉄粉に吸着する）。その結果、カドミウムイオンや鉛イオンを、水中から効率良く除去することができる。

40

【0031】

クロムは、クロムイオン（ Cr^{3+} 、 Cr^{6+} ）の形態で水中に溶解している。硫黄を含有した鉄粉によって、鉄のアノード反応によって水に電子を供給し、水酸化物イオンを効率良く生成させる。これらクロムイオンと水酸化物イオンとが反応して、不溶性の水酸化クロムが鉄粉表面に析出する（即ち、重金属が鉄粉に吸着する）。その結果、クロムイオンを水中から効率良く除去することができる。

【0032】

50

フッ素については、その吸着メカニズムは判明していないが、おそらく次のように考えることができる。フッ素汚染中に浸漬した鉄粉をXPS(X線光電子分光)分析することによって、鉄イオンのピークおよびフッ素化合物のピークが確認できることから、フッ化鉄の形態で鉄粉に吸着していると考えることができる。

【0033】

ホウ素を含む汚染水や汚染土壌に対しては、鉄粉および金属塩化物の他、消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとを共存した処理剤を用いることが有用であり、その吸着メカニズムは判明していないが、おそらく次のように考えることができる。これは、鉄粉および金属塩化物の他に、共存される消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとが、難溶性のカルシウムサルフォアルミネート水和物を形成し、その際に、ホウ素が結晶構造中に取り込まれることで、ホウ素が除去されることができる。

10

【0034】

ところで、重金属類に汚染された地下水などのpHは、周囲の環境によって様々に変化することになる。例えば、炭酸水素ナトリウムやその他のアルカリ成分が溶存する地下水では、pH8程度の弱アルカリ性を示すものがある。また、排水等では、更に高いアルカリ性を示すものがある。しかしながら、これら汚染水のpHが高くなると、鉄粉への重金属吸着量が低下するという問題が生じることが判明している(前記特許文献5)。

【0035】

本発明の処理剤では、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムから選択される重金属類やフッ素等の汚染物質と、鉄粉との反応性を高めるために金属塩化物を共存している。鉄粉との反応性の高い塩化物が生成することで、汚染水や汚染土壌から汚染物質を効率良く吸着、除去できる。加えて、金属塩化物を添加した際に、汚染水を酸性側(即ち、pH7未満)にシフトし、鉄の腐食領域となり、2価鉄イオン(Fe^{2+})の供給能力を高め、重金属イオンとの反応を促進させることで浄化性能をより向上させることが期待できる。また、2価鉄イオンの供給能力を高めることによって、溶存酸素の存在下で3価鉄イオンに酸化されることで、同時に還元能力も向上させることが可能になり、重金属イオンとの反応、更には重金属イオンの還元による重金属の生成およびその表面への吸着をも期待できる。

20

【0036】

金属塩化物を共存することによって、重金属類の吸着効率が向上した理由として、金属塩化物は溶液中の酸化還元電位(OPR)を低下させて還元性を高める効果があることもその一因であると考えられる。即ち、汚染水中に溶解している各種重金属イオンを還元しやすくすることで、鉄粉への付着(析出)を速める効果が期待できる。特に、セレンは酸化還元電位を低く、析出しにくいいため、効果的である。

30

【0037】

上記したメカニズムは、汚染水だけに限らず、土壌中に水分(化学水、吸湿水、毛管水、重力水、雨水流入、等)を含んでいるので、汚染土壌においても同様に考えることができる。

【0038】

本発明で用いる金属塩化物としては、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マグネシウム、塩化スズ、塩化マンガン、塩化亜鉛、塩化銅、塩化ニッケル等が挙げられ、これらの1種以上を用いることができる。このうち好ましいのは、安価な材料という観点から、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化スズおよび塩化マンガンよりなる群から選ばれる1種以上である。

40

【0039】

本発明の処理剤において、鉄粉と金属塩化物の共存割合(質量割合)は、鉄粉若しくは金属塩化物のいずれかを単独よりも吸着効率が向上する範囲とするのがよく、具体的には鉄粉:20~95に対して、金属塩化物:80~5であることが好ましい(割合の合計は100である。以下同様)。より好ましくは、鉄粉:40~90に対して、金属塩化物:60~10である。

50

【 0 0 4 0 】

鉄粉および金属塩化物の他、消石灰および生石灰の少なくともいずれかと、硫酸アルミニウムとを共存した処理剤とすることによって、汚染水や汚染土壌から、ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの重金属類やフッ素と共に、ホウ素も除去する際において、硫酸アルミニウムと、消石灰および／または生石灰の共存割合（質量割合）は、硫酸アルミニウム：20～80に対して、消石灰および／または生石灰：80～20であることが好ましい。より好ましくは、硫酸アルミニウム：40～70に対して、消石灰および／または生石灰：60～30である。

【 0 0 4 1 】

（a）鉄粉および金属塩化物、（b）消石灰および／または生石灰、および（c）硫酸アルミニウムの混合割合（質量％）は、浄化対象の重金属やホウ素の濃度によって適宜設定することができるが、いずれかの成分濃度が1質量％以下になった場合には、均一に混合することが難しくなり、浄化性能が安定しない可能性があるので、いずれの成分濃度も1質量％より多い量とすることが推奨される。

10

【 0 0 4 2 】

ヒ素、セレン、鉛、カドミウムおよびクロムの重金属類やフッ素の少なくとも1種、或はこれらと共にホウ素を含む汚染水や汚染土壌と、上記のような処理剤とを接触させることによって、高い吸着効率を発揮することができる。

【 0 0 4 3 】

本発明の処理剤は、必要によってバインダーを介して造粒物の形態とすることも有用であり、こうした形態とすることによって、高い吸着効率を発揮するという効果の他に、実用的な装置規模、通水条件および長期耐久性等の要求特性をも満足し得るという効果も発揮できるものとなる。

20

【 0 0 4 4 】

本発明の処理剤を造粒物の形態とするときに用いるバインダーとしては、有機系若しくは無機系の高分子バインダー、または水硬性バインダー等、様々なものを用いることができる。しかしながら、適用するバインダーによっては、逆にpHを上昇させる傾向があることや、或は強度が発現しない結果になる場合があることから、pHを7未満に維持するバインダー、且つJIS K 1474に規定する「活性炭試験方法」に従って造粒物の強度試験において90％以上（好ましくは95％以上）を発現するものであれば、上記のバインダーのいずれも適用が可能となる。尚、上記「活性炭試験方法」は、篩上に残った試料の質量割合（全体に対する質量％）を強度（硬度）の指標とする方法であり、測定された値が大きいほど、強度が高いことを示すものである。

30

【 0 0 4 5 】

造粒物の形態としたときの平均粒径は、0.1～4.0mm程度であることが好ましい。造粒物の平均粒径が0.1mm未満では、造粒物を充填した充填層の通水抵抗が増大することになる。また、造粒物の平均粒径が4.0mmを超えると、充填層の空隙が大きくなって充填層の容積に対する吸着効率が低下することになる。尚、本発明において「造粒物の平均粒径」とは、上記「鉄粉の平均粒径」で示した定義と同様である。

【 0 0 4 6 】

本発明は、セレン等の重金属類等を含有する汚染水または汚染土壌と、本発明の処理剤とを接触させることによって、汚染水や汚染土壌から重金属類等を除去する方法も提供する。本発明において、汚染水または汚染土壌と本発明の処理剤（鉄粉）とを接触させる方法には特に限定は無く、例えば（1）処理剤を適当な容器に充填し、これに汚染水を連続的に通過させて接触させる方法、（2）処理剤を汚染水に添加した後、攪拌・分散させて重金属類等を捕捉する方法、（3）処理剤を汚染土壌に添加して混合し、重金属類等を捕捉する方法、などが挙げられる。尚、重金属類等を吸着除去した鉄粉は、重金属類等の再溶出を起こさないことを確認しており、回収せずとも土壌中に放置しても良い。但し、あえて回収する場合には、磁選による回収が可能であり好ましい。

40

【 0 0 4 7 】

50

以下、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例によって制限を受けるものではなく、上記・下記の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0048】

[実施例 1]

鉄粉

原料鉄粉として、水アトマイズ法で製造した硫黄含有量が1質量%の鉄粉（平均粒径：70 μm ）を使用した。

【0049】

金属塩化物

塩化第二鉄（市販の試薬）

対象物質

セレン酸ナトリウム（Se（VI）：市販の試薬）

【0050】

上記金属塩化物と鉄粉の共存量を変えた例を、実験条件と共に下記表1に示す。

【0051】

【 表 1 】

試験 No.	鉄粉／金属塩化物	固液比 (g/L)	共存量 (g)	溶液量 (mL)	ポリ瓶 (mL)	重金属の 種類	重金属の濃度 (mg/L)	希釈溶液	処理時間 (時間)
1	鉄粉	1:1000	0.24	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	24時間
	塩化第二鉄		0.01						
2	鉄粉	1:1000	0.23	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.02						
3	鉄粉	1:1000	0.22	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.03						
4	鉄粉	1:1000	0.21	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.04						
5	鉄粉	1:1000	0.20	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.05						
6	鉄粉	1:1000	0.16	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.09						
7	鉄粉	1:1000	0.125	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.125						
8	鉄粉	1:1000	0.09	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.16						
9	鉄粉	1:1000	0.05	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.20						
10	鉄粉	1:1000	0.25	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		—						
11	鉄粉	1:1000	—	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.25						

【 0 0 5 2 】

実験条件

内容量 500 mL のポリエチレン製容器に、濃度 1 mg / L となるように調整したセレン酸ナトリウム (0 . 2 mol / L の NaCl 溶液で調整) の溶液を 250 mL 分取し、

10

20

30

40

50

固液比 (g/L) が 1 : 1000 となるように、前記表 1 に示す割合で鉄粉と金属塩化物を共存して添加した。pH を測定した後、25 の室温下で水平振とう機により、回転数 : 140 rpm、振とう巾 : 4 cm で 24 時間振とうを行なった。その後、振とうを止めて pH を測定した後、試験水は孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで吸引濾過し、溶液中の残留セレン濃度を原子吸光法により測定した。その結果を、鉄粉 / 金属塩化物比、試験前・後の pH 値と共に、下記表 2 に示す。

【 0053 】

【表 2】

試験 No.	鉄粉 / 金属塩化物	固液比 (g/L)	鉄粉 / 金属塩化物 物比(質量比)	pH		重金属の濃度 (mg/L)
				試験前	試験後	
1	鉄粉	1:1000	96	4.53	5.71	0.14
	塩化第二鉄		4			
2	鉄粉	1:1000	92	5.72	5.47	0.043
	塩化第二鉄		8			
3	鉄粉	1:1000	88	5.63	5.28	0.009
	塩化第二鉄		12			
4	鉄粉	1:1000	84	3.58	5.19	0.013
	塩化第二鉄		16			
5	鉄粉	1:1000	80	3.65	4.84	0.007
	塩化第二鉄		20			
6	鉄粉	1:1000	64	3.10	4.62	0.013
	塩化第二鉄		36			
7	鉄粉	1:1000	50	3.17	4.64	0.018
	塩化第二鉄		50			
8	鉄粉	1:1000	36	2.89	4.46	0.056
	塩化第二鉄		64			
9	鉄粉	1:1000	20	2.85	4.24	0.087
	塩化第二鉄		80			
10	鉄粉	1:1000	100	5.95	6.67	0.28
	塩化第二鉄		0			
11	鉄粉	1:1000	0	2.82	2.43	0.84
	塩化第二鉄		100			

【 0054 】

表 2 の結果から次のように考察できる。鉄粉に対して塩化第二鉄を共存した場合、特に鉄粉 : 金属塩化物 = 88 : 12 では、試験後のセレン濃度が環境基準値 (0.010 mg/L) を下回っていた。このことから、鉄粉と金属塩化物を適切な割合で共存することによって、環境基準値以下への処理の可能性が示されていることが分かる。

【 0 0 5 5 】

尚、この実験では、金属塩化物の共存による残留セレン濃度の低下度合いを明らかにするため、厳しい実験条件とした。そのため、全ての実験で環境基準値以下となっているわけではない。実際のところ、実地に対応するためには、固液比を下げる（例えば 1 / 1 0 0 等）、振とう時間を長くする、等の処理によって、環境基準値や排出基準値を下回ることが可能である。

【 0 0 5 6 】

[実施例 2]

鉄粉

原料鉄粉として、水アトマイズ法で製造した硫黄含有量が 1 質量 % の鉄粉（平均粒径： 7 0 μ m）を使用した。 10

【 0 0 5 7 】

金属塩化物

塩化第二鉄（市販の試薬）

対象物質

- （ a ）ヒ酸水素ナトリウム（ A s （ V ）：市販の試薬）
- （ b ）セレン酸ナトリウム（ S e （ V I ）：市販の試薬）
- （ c ）ニクロム酸カリウム（ C r （ V I ）：市販の試薬）
- （ d ）硝酸鉛（ P b ：市販の試薬）
- （ e ）硝酸カドミウム（ C d （ V I ）：市販の試薬）
- （ f ）フッ化ナトリウム（ F ：市販の試薬）

20

【 0 0 5 8 】

各種対象物質溶液の例を、実験条件と共に下記表 3 に示す。

【 0 0 5 9 】

【 表 3 】

試験 No.	鉄粉／金属塩化物	固液比 (g/L)	共存量 (g)	溶液量 (mL)	ポリ瓶 (mL)	重金属の 種類	重金属の濃度 (mg/L)	希釈溶液	処理時間 (時間)
12	鉄粉	1:1000	0.225	250	500	As(V)	1	イオン交換水	24時間
	塩化第二鉄		0.025						
13	鉄粉	1:1000	0.225	250	500	Se(VI)	1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.025						
14	鉄粉	1:1000	0.225	250	500	Cr(VI)	5	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.025						
15	鉄粉	1:1000	0.225	250	500	Pb	1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.025						
16	鉄粉	1:1000	0.225	250	500	Cd(VI)	1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.025						
17	鉄粉	1:1000	0.225	250	500	F	10	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.025						

【 0 0 6 0 】

実験条件

内容量 500 mL のポリエチレン製容器に、濃度 1 mg / L となるように調整したヒ酸

10

20

30

40

50

水素ナトリウム、セレン酸ナトリウム、硝酸カドミウム、硝酸鉛（イオン交換水で調整）、濃度 5 mg / L となるように調整した二クロム酸カリウム（イオン交換水で調整）、濃度 10 mg / L となるように調整したフッ化ナトリウム（イオン交換水で調整）の夫々の溶液を 250 mL 分取し、固液比（g / L）が 1 : 1000 となるように、前記表 3 に示す割合で鉄粉と金属塩化物を共存（共存比 90 : 10）して添加した。pH を測定した後、25 の室温下で水平振とう機により、回転数：140 rpm、振とう巾：4 cm で 24 時間振とうを行なった。その後、振とうを止めて pH を測定した後、試験水は孔径 0.45 μ m のメンブランフィルターで吸引濾過し、溶液中の残留濃度を、セレンおよびヒ素については原子吸光法、クロムについては I P C 発光法、鉛、カドミウムについては I P C 質量分析法、フッ素についてはランタン - アリザリンコンプレキソン法による吸光光度法により測定した。その結果を、鉄粉 / 金属塩化物比、試験前・後の pH 値と共に、下記表 4 に示す。

【 0 0 6 1 】

【表 4】

試験 No.	鉄粉／金属塩化物	固液比 (g/L)	鉄粉／金属塩化 物比(質量比)	pH		重金属の濃度 (mg/L)
				試験前	試験後	
12	鉄粉	1:1000	90	4.57	4.88	<0.001
	塩化第二鉄		10			
13	鉄粉	1:1000	90	4.22	4.53	<0.001
	塩化第二鉄		10			
14	鉄粉	1:1000	90	3.41	3.82	1.4
	塩化第二鉄		10			
15	鉄粉	1:1000	90	3.73	4.54	0.001
	塩化第二鉄		10			
16	鉄粉	1:1000	90	3.83	4.42	0.021
	塩化第二鉄		10			
17	鉄粉	1:1000	90	4.76	4.59	1.73
	塩化第二鉄		10			

【0062】

表4の結果から、いずれの重金属に対しても、初期濃度よりも大きく低下していることが分かる。

【0063】

[実施例3]

鉄粉

原料鉄粉として、水アトマイズ法で製造した硫黄含有量が1質量%の鉄粉(平均粒径:70 μ m)を使用した。

【0064】

金属塩化物

(a) 塩化第一鉄(塩化鉄(I):市販の試薬)

(b) 塩化第二鉄(市販の試薬)

(c) 塩化マンガン (市販の試薬)

(d) 塩化ズス (II) (市販の試薬)

【 0 0 6 5 】

対象物質

セレン酸ナトリウム (S e (V I) : 市販の試薬)

【 0 0 6 6 】

上記各種金属塩化物と鉄粉の共存例を、実験条件と共に下記表 5 に示す。

【 0 0 6 7 】

【 表 5 】

試験 No.	鉄粉／金属塩化物	固液比 (g/L)	共存量 (g)	溶液量 (mL)	ポリ瓶 (mL)	重金属の 種類	重金属の濃度 (mg/L)	希釈溶液	処理時間 (時間)
18	鉄粉	1:1000	0.125	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	24時間
	塩化鉄(Ⅰ)		0.125						
19	鉄粉	1:1000	0.125	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化第二鉄		0.125						
20	鉄粉	1:1000	0.125	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化マンガン		0.125						
21	鉄粉	1:1000	0.125	250	500	Se(VI)	1	NaCl溶液	
	塩化スズ(Ⅱ)		0.125						

10

20

30

40

【 0 0 6 8 】

実験条件

内容量 500 mL のポリエチレン製容器に、濃度 1 mg / L となるように調整したセレ

50

ン酸ナトリウム（ 0.2 mol/L の NaCl 溶液で調整）の溶液を 250 mL 分取し、固液比（ g/L ）が $1:1000$ となるように、前記表5に示す割合で鉄粉と金属塩化物を共存（共存比 $50:50$ ）して添加した。pHを測定した後、 25 の室温下で水平振とう機により、回転数： 140 rpm 、振とう巾： 4 cm で 24 時間振とうを行なった。その後、振とうを止めてpHを測定した後、試験水は孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブランフィルターで吸引濾過し、溶液中の残留セレン濃度を原子吸光法により測定した。その結果を、鉄粉/金属塩化物比、試験前・後のpH値と共に、下記表6に示す。

【0069】

【表6】

試験 No.	鉄粉/金属塩化物	固液比 (g/L)	鉄粉/金属塩化物比(質量比)	pH		重金属の濃度 (mg/L)
				試験前	試験後	
18	鉄粉	1:1000	50	5.89	5.66	0.041
	塩化鉄(I)		50			
19	鉄粉	1:1000	50	3.17	4.64	0.018
	塩化第二鉄		50			
20	鉄粉	1:1000	50	5.74	5.23	0.016
	塩化マンガン		50			
21	鉄粉	1:1000	50	3.21	5.04	0.12
	塩化スズ(II)		50			

【0070】

表6の結果から次のように考察できる。鉄粉に対して塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化マンガン、塩化スズを共存した場合、いずれも鉄粉単独（表1、2の試験No.10）よりもセレン濃度が下回っていることが分かる。これによって、各種金属塩化物を共存することによる有用性が確認できた。

【 0 0 7 1 】

[実施例 4]

鉄粉

原料鉄粉として、水アトマイズ法で製造した硫黄含有量が 1 質量 % の鉄粉（平均粒径：70 μm ）を使用した。

【 0 0 7 2 】

金属塩化物

塩化第一鉄 4 水和物（市販の試薬）

対象物質

- (a) ヒ酸水素ナトリウム (A s (V) : 市販の試薬)
- (b) セレン酸ナトリウム (S e (V I) : 市販の試薬)
- (c) ニクロム酸カリウム (C r (V I) : 市販の試薬)
- (d) 硝酸鉛 (P b : 市販の試薬)
- (e) 硝酸カドミウム (C d (V I) : 市販の試薬)
- (f) フッ化ナトリウム (F : 市販の試薬)

10

【 0 0 7 3 】

上記金属塩化物と鉄粉の共存量を変えた例を、実験条件と共に下記表 7 に示す。

【 0 0 7 4 】

【 表 7 】

試験 No.	鉄粉／金属塩化物	固液比 (g／L)	共存量 (g)	溶液量 (mL)	ポリ瓶 (mL)	重金属の 種類	重金属の濃度 (mg／L)	希釈溶液	処理時間 (時間)
22	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	As(V)	1	イオン交換水	24時間
	塩化第一鉄4水和物		0.05						
23	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	Se(VI)	1	イオン交換水	
	塩化第一鉄4水和物		0.05						
24	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	Cr(VI)	5	イオン交換水	
	塩化第一鉄4水和物		0.05						
25	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	Pb	1	イオン交換水	
	塩化第一鉄4水和物		0.05						
26	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	Cd(VI)	1	イオン交換水	
	塩化第一鉄4水和物		0.05						
27	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	F	1	イオン交換水	
	塩化第一鉄4水和物		0.05						
28	鉄粉	1:1000	0.2	250	500	F	3	イオン交換水	
	塩化第一鉄4水和物		0.05						

【 0 0 7 5 】

実験条件

内容量 5 0 0 m L のポリエチレン製容器に、濃度 1 m g / L となるように調整したヒ酸

10

20

30

40

50

水素ナトリウム、セレン酸ナトリウム、硝酸カドミウム、硝酸鉛（イオン交換水で調整）、濃度 5 mg / L となるように調整したニクロム酸カリウム（イオン交換水で調整）、濃度 1 mg / L または 3 mg / L となるように調整したフッ化ナトリウム（イオン交換水で調整）の夫々の溶液を 250 mL 分取し、固液比（g / L）が 1 : 1000 となるように、前記表 7 に示す割合で鉄粉と金属塩化物を共存して添加した。pH を測定した後、25 の室温下で水平振とう機により、回転数：140 rpm、振とう巾：4 cm で 24 時間振とうを行なった。その後、振とうを止めて pH を測定した後、試験水は孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで吸引濾過し、溶液中の残留セレン濃度を原子吸光法により測定した。その結果を、鉄粉 / 金属塩化物比、試験前・後の pH 値と共に、下記表 8 に示す。

【 0 0 7 6 】

【表 8】

試験 No.	鉄粉 / 金属塩化物	固液比 (g / L)	鉄粉 / 金属塩化物 物比(質量比)	pH		重金属の濃度 (mg / L)
				試験前	試験後	
22	鉄粉	1:1000	80	5.55	5.47	<0.001
	塩化第一鉄4水和物		20			
23	鉄粉	1:1000	80	5.49	5.39	<0.001
	塩化第一鉄4水和物		20			
24	鉄粉	1:1000	80	4.04	4.89	0.09
	塩化第一鉄4水和物		20			
25	鉄粉	1:1000	80	4.46	5.25	<0.001
	塩化第一鉄4水和物		20			
26	鉄粉	1:1000	80	4.60	5.30	0.16
	塩化第一鉄4水和物		20			
27	鉄粉	1:1000	80	5.24	5.32	0.34
	塩化第一鉄4水和物		20			
28	鉄粉	1:1000	80	5.59	5.30	0.64
	塩化第一鉄4水和物		20			

【 0 0 7 7 】

表 8 の結果から次のように考察できる。鉄粉に対して塩化第一鉄 4 水和物を共存した場合、いずれの重金属に対しても初期濃度よりも大きく低下していることが分かる。このことから、鉄粉と金属塩化物を適切な割合で共存することによって、環境基準値以下への処理の可能性が示されていることが分かる。

【 0 0 7 8 】

[実施例 5]

鉄粉

原料鉄粉として、水アトマイズ法で製造した硫黄含有量が 1 質量 % の鉄粉（平均粒径：70 μm ）を使用した。

【 0 0 7 9 】

10

金属塩化物

塩化第二鉄（市販の試薬）

硫酸アルミニウム、消石灰、生石灰

硫酸アルミニウム（市販の試薬）

消石灰（市販の試薬）

対象物質

（ a ）ヒ酸水素ナトリウム（ A s （ V ）：市販の試薬）

（ b ）セレン酸ナトリウム（ S e （ V I ）：市販の試薬）

（ c ）フッ化ナトリウム（ F ：市販の試薬）

（ d ）ホウ酸 H_3BO_3 （ B ：市販の試薬）

20

【 0 0 8 0 】

各種対象物質溶液の例を、実験条件と共に下記表 9 に示す。

【 0 0 8 1 】

【 表 9 】

試験No.	鉄粉／金属塩化物	固液比(g/L)	共存量(g)	溶液量(mL)	ポリ瓶(mL)	重金属の種類	重金属の濃度(mg/L)	希釈溶液	処理時間(時間)
29	鉄粉	1:50	0.6	200	500	BおよびF	夫々10	イオン交換水	24時間
	塩化第二鉄		0.6						
	消石灰		1.680						
	硫酸アルミニウム		1.120						
30	鉄粉	1:50	0.75	250	500	Se(VI)	0.1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.75						
	消石灰		2.100						
	硫酸アルミニウム		1.400						
31	鉄粉	1:50	0.36	200	500	BおよびF	夫々10	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.84						
	消石灰		1.680						
	硫酸アルミニウム		1.120						
32	鉄粉	1:50	0.45	250	500	Se(VI)	0.1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		1.05						
	消石灰		2.100						
	硫酸アルミニウム		1.400						
33	鉄粉	1:50	1.0	200	500	B	10	イオン交換水	
	塩化第二鉄		1.0						
	消石灰		1.2						
	硫酸アルミニウム		0.8						
34	鉄粉	1:50	1.0	200	500	F	10	イオン交換水	
	塩化第二鉄		1.0						
	消石灰		1.2						
	硫酸アルミニウム		0.8						
35	鉄粉	1:50	1.0	200	500	BおよびF	夫々10	イオン交換水	
	塩化第二鉄		1.0						
	消石灰		1.2						
	硫酸アルミニウム		0.8						
36	鉄粉	1:50	1.0	200	500	As(V)	0.1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		1.0						
	消石灰		1.2						
	硫酸アルミニウム		0.8						
37	鉄粉	1:50	1.0	200	500	Se(VI)	0.1	イオン交換水	
	塩化第二鉄		1.0						
	消石灰		1.2						
	硫酸アルミニウム		0.8						
38	鉄粉	1:50	0.9	200	500	BおよびF	夫々10	イオン交換水	
	塩化第二鉄		0.9						
	消石灰		1.32						
	硫酸アルミニウム		0.88						

【 0 0 8 2 】

実験条件

10

20

30

40

50

内容量 500 mL のポリエチレン製容器に、濃度 0.1 mg/L となるように調整したヒ酸水素ナトリウム、セレン酸ナトリウム、濃度 10 mg/L となるように調整したフッ化ナトリウムおよびホウ酸（イオン交換水で調整）の夫々の溶液を 250 mL 分取し、固液比（g/L）が 1:50 となるように、前記表 9 に示す割合で鉄粉と、塩化第二鉄、消石灰および硫酸アルミニウムを共存して添加した。pH を測定した後、25 の室温下で水平振とう機により、回転数：140 rpm、振とう巾：4 cm で 24 時間振とうを行なった。その後、振とうを止めて pH を測定した後、試験水は孔径 0.45 μm のメンブランフィルターで吸引濾過し、溶液中の残留濃度を、セレンおよびヒ素については原子吸光法、フッ素についてはランタン・アリザリンコンプレキソン法による吸光光度法、ホウ素についてはカルミン法（硫酸酸性下でカルミン酸との反応物を吸光光度測定）により測定した。その結果を、各化合物比（鉄粉、塩化第二鉄、消石灰、硫酸アルミニウムの比）、試験前・後の pH 値と共に、下記表 10 に示す。

【0083】

【表 10】

試験No.	鉄粉／金属塩化物	固液比(g/L)	各化合物比(質量比)	pH		重金属の濃度(mg/L)
				試験前	試験後	
29	鉄粉	1:50	15	11.92	12.15	B:0.60
	塩化第二鉄		15			
	消石灰		42			F:1.25
	硫酸アルミニウム		28			
30	鉄粉	1:50	15	11.99	11.77	<0.005
	塩化第二鉄		15			
	消石灰		42			
	硫酸アルミニウム		28			
31	鉄粉	1:50	9	10.10	11.95	B:0.30
	塩化第二鉄		21			
	消石灰		42			F:0.94
	硫酸アルミニウム		28			
32	鉄粉	1:50	9	11.67	11.58	<0.005
	塩化第二鉄		21			
	消石灰		42			
	硫酸アルミニウム		28			
33	鉄粉	1:50	25	8.56	10.04	0.7
	塩化第二鉄		25			
	消石灰		30			
	硫酸アルミニウム		20			
34	鉄粉	1:50	25	9.49	9.81	0.37
	塩化第二鉄		25			
	消石灰		30			
	硫酸アルミニウム		20			
35	鉄粉	1:50	25	9.54	9.74	B:0.70
	塩化第二鉄		25			
	消石灰		30			F:0.40
	硫酸アルミニウム		20			
36	鉄粉	1:50	25	9.61	9.57	0.001
	塩化第二鉄		25			
	消石灰		30			
	硫酸アルミニウム		20			
37	鉄粉	1:50	25	9.56	9.04	0.013
	塩化第二鉄		25			
	消石灰		30			
	硫酸アルミニウム		20			
38	鉄粉	1:50	22.5	11.03	11.24	B:0.10
	塩化第二鉄		22.5			
	消石灰		33			F:0.40
	硫酸アルミニウム		22			

10

20

30

40

50

【 0 0 8 4 】

表 1 0 の結果から、いずれの重金属に対しても、初期濃度よりも大きく低下していることが分かる。尚、この実施例では、消石灰を用いたが、生石灰は水にいれると直ぐに消石灰に変化するので、消石灰の代りに生石灰を使用しても本発明の効果が発揮できると判断される。また表 1 0 に示した結果では、試験前・後の pH は高くなっているが、使用する鉄の絶対量が多くなっている（固液比が小さい）ので、鉄粉の性能はアルカリによって低下しても、重金属の除去が可能となる。

フロントページの続き

(74)代理人 100125173

弁理士 竹岡 明美

(72)発明者 飯島 勝之

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

(72)発明者 吉川 英一郎

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 特開 2011 - 101830 (JP, A)

特表 2003 - 506214 (JP, A)

特開 2011 - 056483 (JP, A)

特開 2004 - 243222 (JP, A)

特開 2000 - 246229 (JP, A)

特開 2011 - 110476 (JP, A)

特開 2003 - 290757 (JP, A)

特開 2008 - 043921 (JP, A)

特開 2011 - 240329 (JP, A)

特開 2009 - 137801 (JP, A)

特開 2007 - 301491 (JP, A)

特開昭 53 - 043673 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K 3/00

C02F 1/28

B09B 1/00 - 5/00

B09C 1/00 - 1/10

C09K 17/00 - 17/52

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)