



鉄鋼および化学産業におけるフッ素の マテリアルフロー

藤岡 義彰*・柴田 悦郎*²・葛西 栄輝*²・中村 崇*²

Material Flow of Fluorine in Steel and Chemical Industries

Yoshiaki FUJIOKA, Etsuo SHIBATA, Eiki KASAI and Takashi NAKAMURA

Synopsis : It is very important to know material flows of various substances for better understanding of the environmental impacts of the substances. The material flow of fluorine in the industrial use and the influence of the environmental regulation were investigated from a total point of view for trying to control the fluorine waste in environment. The waste water-Discharge standards of fluorine based on the law on water pollution prevention was reinforced from 15 mg/l to 8 mg/l in 2001.

Almost 100% of fluorine was imported and 90% of it was fluorspar. Main users of fluorine in Japan were the steel industry and the chemical industry and over 90% of fluorine was consumed in both industries during the period investigated in this study.

The amount of fluorine use in Japan decreased totally after reinforcement of waste water-Discharge standards due to the decrease of the steel industry use. Because most fluorine finally changes to slags as a by-product and they are target of reinforcement. On the other hand, fluoride compounds produced in the chemical industry are valuable products. Only the production of Chlorofluorocarbons was stopped to prevent a destruction of ozone layer. The drain management techniques of waste water containing fluorine were also discussed and a simple concept for the recycling of fluorine was proposed.

Key words: material flow, fluorine, waste water-Discharge standards, legal reinforcement of regulation, fluorocarbon, fluorite, the steel industry, the chemical industry

1. 緒言

地球温暖化、オゾン層破壊、有害物質の拡散など、ここ十数年で地球環境問題は人類が解決すべき最大の課題の一つとなってきた。高度な産業社会を形成している先進国では、生産活動が大きくなり、その結果として生活が豊かになり、従来の地球の浄化作用を超えた人工的な排出物が生じ、そのため地球規模で生活環境に影響が見られるようになった。

生活廃棄物も産業廃棄物も地球上に十分なスペースと浄化作用があるならば、しかるべきところに廃棄するのが経済的にはもっとも合理性がある。しかしながら最早、産業活動が活発な地域では、地球の浄化作用が廃棄物量に対応できないのは明からであり、また人類は自然には存在しない人工物を作り出し、それらの多くは地球の自然浄化作用では浄化できないことが多い。

日本国内では、第二次世界大戦後、産業活動の拡大に努めてきたが、高度経済成長期に入ったところから次第に従来型の公害問題が顕在化した。かなりの時間を要したが、一産業、一企業が発生源となってきた公害問題は、一応の解決を見ている。現在、環境問題は、生活者すべてが被害者

であり、加害者になっている点が特徴的であり、解決策を見出すことの困難さがそこにある。

現在の課題は持続可能な発展であるが、計画経済の手法が崩壊した現在、自由経済の下で産業発展と環境保全を共進化させることが重要な課題である。現在、人類が使用している多くの物質に関して自然循環と人工循環のバランスを知ることは、この共進化を考える上で重要なことと言える。

鉄鋼業をはじめ各産業においては、フッ素の使用量、排出規制、再利用が重要視されており、蛍石に変わるフラックスの導入¹⁾やフロンの回収破壊技術および代替物質の開発²⁾、排水中への溶出抑制技術³⁾の開発などが進められている。

フッ素の環境中への排出抑制、産業廃棄物中のフッ化物量の低減および再利用などを効率的に図るためには、フッ化物の資源の輸入、加工、製造、消費、廃棄にわたるトータルな観点から捉えたマテリアルフローを検討することが重要である。現在までに、このような研究を行っている例は、1997年の著者らの一部が行った報告以外に見受けられない⁴⁾。そこで、今回はフッ素の規制が新たに導入された後のフッ素のマテリアルフローを作成し、法的規制強化

平成 16 年 4 月 23 日受付 平成 16 年 9 月 3 日受理 (Received on Apr 23, 2004, Accepted on Sep 3, 2004)

* 東北大学大学院 (Graduate Student, Tohoku University, 1-1 Katahira 2-chome Aoba-ku Sendai 980-8577)

* 2 東北大学多元物質科学研究所 (Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University)

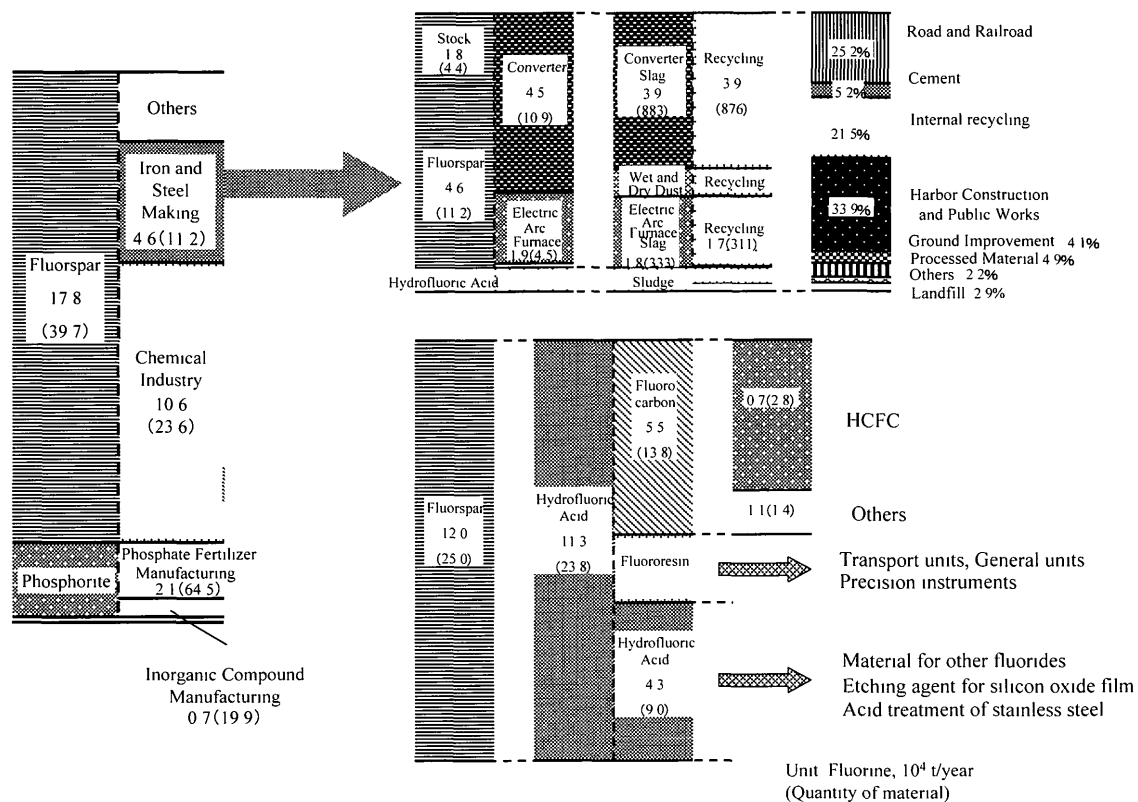


Fig. 1 Material flow diagram of fluorine in Japan (2002).

が産業に与える影響について評価を試みた。

2. フッ素

多くの元素は、生態にとって必須性と有害性を併せ持っている。現在、環境規制が検討されている亜鉛は、人間にとって必須元素であることもよく知られている。フッ素は、アパタイトの一部として歯や骨を強化する作用もあるが、過剰にあると毒性を示し、動物実験では、フッ素イオンの長期摂取によって甲状腺腫が発生し、発育障害を引き起こすことと^{5,6)}、8ppm以上のフッ素イオンを含有した食物や飲料を10年間摂取し続けると、フッ素中毒症といわれる骨に結合している筋肉や靭帯にカルシウムが沈着し石灰化を起こすことが報告されている⁷⁾。これらの報告が基となり、水道法に基づく水質基準はフッ素濃度0.8mg/L、水質汚濁法に基づくフッ素排水基準は15mg/Lであったが、2001年より排水基準の規制強化により15から8mg/Lへと厳しくなった⁸⁾。

現在、工業的に使用されるほとんどのフッ化物は蛍石を出発原料としており、日本には年間約40万トン（フッ素基準では約18万トン）が輸入されている。

生産されるフッ化物のほとんどは、蛍石に硫酸を作用させて得られるフッ化水素から合成される。製造されるフッ化物は一連の化学製品（フッ化ナトリウム、フッ化アンモニウムなど）や冷蔵庫の冷媒や半導体の洗浄剤等に使用され

るフロンなどである。また、フッ化水素はフッ化物製造原料としての他に、めっき、ガラス腐食、鋳物脱酸などにも利用されている。

3. 日本におけるフッ素のマテリアルフロー概要

日本国内のフッ素源は、蛍石、肥料原料となるリン鉱石、フッ化物の化学製品という形で輸入される。Fig. 1に2002年のフッ素のマテリアルフロー概観を示す。各量のスケールは輸入材に含まれるフッ素量に合わせている。カッコ内の数値は輸入剤の実量である。フッ素の実量は、柴田らによる方法と同じ考え方で算出した⁴⁾。フッ素換算で20万トンを輸入しているが、その内90%以上が蛍石の形態で輸入されている。後述するが、蛍石が輸入の中心であることは長年変化がない。輸入先は主に中国である⁹⁾。蛍石以外のフッ素を含有した鉱物資源としてはリン鉱石があり、無機質源のリン鉱石はりん灰石(Apatite)とよばれ、 $\text{Ca}_5(\text{F,Cl})(\text{PO}_4)_3$ の化学成分で表される。リン鉱石の主な産出国はアメリカおよびモロッコで、日本国内には主にアメリカから輸入され、燐酸肥料、燐酸などの製造原料として消費されている⁹⁾。

フッ素の主な用途は、鉄鋼製錬用フラックスと化学製品の原料、種々の洗浄に使用されるフッ化水素であり、2002年では、化学工業と鉄鋼業で使用される量比が約2.1であ

Table 1. Production amount of steel making slag.

Year	1997		2001		2002	
	Amount (10 ³ t)	Ratio (kg/t-s)	Amount (10 ³ t)	Ratio (kg/t-s)	Amount (10 ³ t)	Ratio (kg/t-s)
Converter Slag	10246	148	10508	144	8839	112
Electric Arc Furnace Slag	3963	123	3214	119	3329	114

*(kg/t-s) generation ratio of slag per steel ton

Table 2. Recycling of steel making slag

Year	Converter Slag (10 ³ t)			Electric Arc Furnace Slag(10 ³ t)		
	1997	2001	2002	1997	2001	2002
Internal recycling	2018	2515	1987	413	207	131
Road and Railroad	840	1344	1940	1221	1105	1528
Ground Improvement	—	79	464	—	100	122
Harbor Construction and Public Works	2325	2581	4353	292	541	688
Cement	434	611	485	—	52	66
Concrete	—	—	36	—	—	0
Processed Material	—	—	381	595	—	298
Other recycling	996	414	166	160	849	108
Reclamation	62	118	78	723	223	212
Total	6675	7485	9890	3404	3077	3153

る。ただ、鉄鋼業で使用したフッ素量は64万トンであり、これは従来の備蓄(1.8万トン)を取り崩したためである。蛍石は一貫製鉄所の転炉用と主に特殊鋼を製造する電気炉用フラックスとして使用されており、そのスラグ生成量の比は約2:1となっている。その他、ステンレス鋼の酸洗用のフッ酸である。その後のフッ素の流れは後述する。化学工業では、フッ素化合物の原料として初めにほとんどがフッ酸に変換され、使用される。約その半部分がフロン系の化合物の合成に使用される。

その他の用途は主に、ガラス工業、セメント製造業などに消費されるものと考えられる。リン鉱石と硫酸とを反応させて、磷酸肥料や磷酸を製造する過程で発生する四フッ化ケイ素(SiF₄)やフッ化水素(HF)を含む蒸気は、ケイフッ化ソーダ(Na₂SiF₆)や氷晶石(Na₃AlF₆)の形で回収し、アルミニウム精錬のフラックスに使用される。

3・1 日本の鉄鋼業におけるフッ素のマテリアルフロー

鉄鋼業においては、フッ素は溶銑予備処理、転炉、電気炉のフラックスとしての使用が中心である。その強い滓化作用を生かし脱硫、脱磷いずれにも利用されている。したがって、その使用後の形態としては、スラグが中心となり、一部はダストに含まれて排出される。

Table 1にスラグ生産量を、転炉・電気炉スラグの消費量と使用内訳をTable 2に示す¹⁰⁾。転炉スラグは主に土木用と

して利用されている。電気炉スラグは道路用路盤材を中心に利用されている。Table 1を見ると2001年度から2002年度にかけて、特に転炉スラグの生成量が大きく減少しているが、これはスラグのカウント法変更のためであり、従来、磁選工程で回収した粒鉄および磁選精鉱粉についてはスラグとして扱ってきたが、2002年度より、回収鉄分として扱い、スラグ生成量およびスラグ生産量、再使用の数量に含めないこととしたことによる。そのままでは1997から2002年度への経過がわかりにくいので、Table 2とFig. 2における数値では、1997年度、2001年度のスラグの生成量を2002年度のスラグ生成原単位を使用し、修正した値を記述した。

ダストは発生量原単位から推算すると2002年度は年間約590万トン発生していると推定される¹¹⁾。高炉ダストは主に高炉・セメント原料として、電気炉ダストは主に電気炉原料・建設資材として再利用される。再利用率は高炉ダストが95%以上、電気炉ダストは約40%となっている。鉄鋼業で使用された蛍石中のフッ素は、すべてスラグ、ダストに移行すると仮定した。ダストについては、電気炉ダストの発生量ならびにその中のフッ素濃度のデータが不明であるため、高炉系・電気炉系の合算としての鉄鋼業への投入量からスラグへ移行するフッ素を差し引くことで求めた。

汚泥は発生量原単位から2002年度は年間約37万トン発

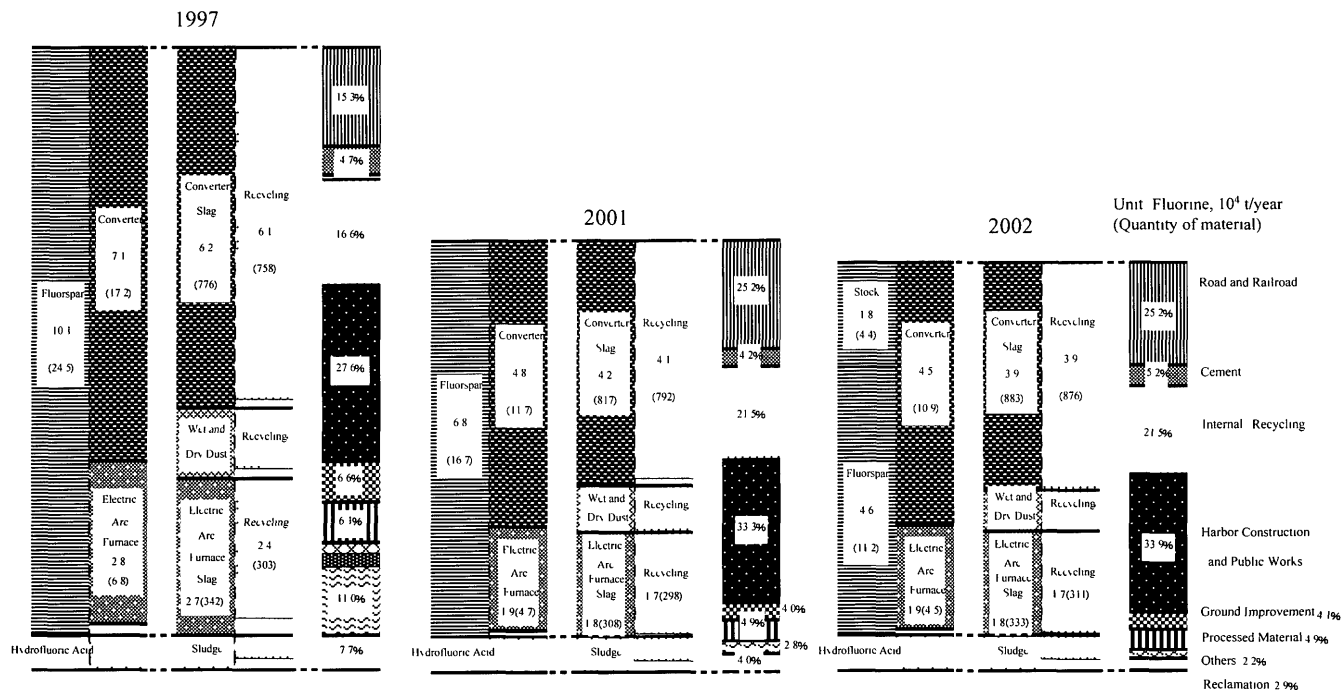


Fig. 2. Material flow diagram of fluorine for slag, dust, and sludge in the iron and steelmaking.

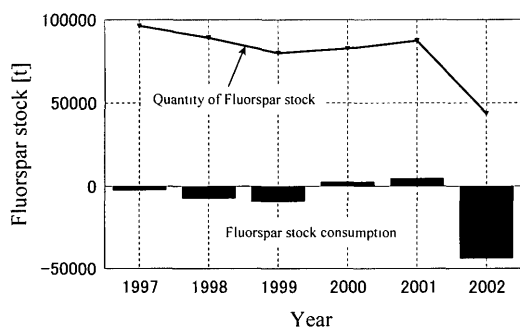


Fig. 3. Quantity of fluorspar stock in the iron and steelmaking.

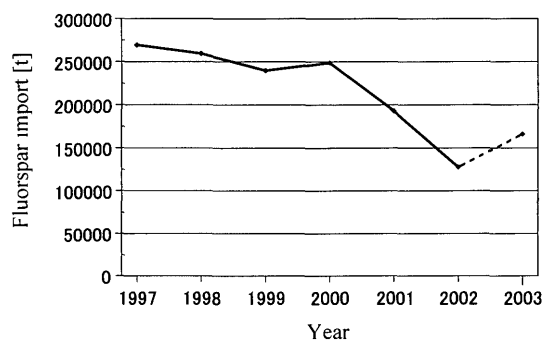


Fig. 4. Import of fluorspar in the iron and steelmaking.

生していると推定される¹¹⁾。再利用率は約64%であり、ステンレス・クロムメッキ関連の汚泥中でフッ素濃度が高くなっている。製鉄所内で発生する汚泥中の平均フッ素濃度は1.2mass%程度と推定されている⁴⁾。現在ステンレス酸洗排水のリサイクル¹²⁾が検討されているが、未だ実用化されていないので、フッ酸中のフッ素はすべて汚泥に含まれると仮定した。この結果、汚泥中のフッ素は約4500トンと推定される。汚泥は主に焼結原料として再利用される。以上のデータを元に算出した1997, 2001, 2002年の鉄鋼業におけるフッ素のマテリアルフローをFig. 2に示す。鉄鋼業で消費される蛍石の約98%は転炉・電炉用として使用され、そのうち転炉用は約70%、電気炉用は約28%を占める。その他のフッ素源として、ステンレス表面処理などに使用されるフッ酸が挙げられる。

マテリアルフローを見ると、規制強化前の1997年に比べ、規制強化後の2001年, 2002年は蛍石の消費量が約7.8万トン、割合にして約30%削減されている。2001年と

2002年に関しては、前述したように蛍石としての輸入量はさらに減少しているが、使用量はそれほど低下していない。この分は在庫量の半分にあたる約4.4万トンを使用したためである。ここで在庫量の経年変化をFig. 3に示す¹³⁾。在庫量の統計値をプロットしたもの（折れ線グラフ）と、前年在庫量と当年在庫量との差を在庫消費量として（棒グラフ）示している。1997年から2001年までは在庫量の変化はほぼ1万トンの間にあり、通常約8万トンの在庫を確保してきた。しかしながらフッ素の規制が導入され、普通鋼の製造には蛍石の使用を抑えるプロセスを導入したこと、ならびに近年になって主な輸入先であった中国が蛍石の輸出を制限する傾向が出てきたこともあいまって、2002年度は在庫の半分である4.4万トンを取り崩している。蛍石の適正在庫量についてはどの位が適性であるかここでは議論できないが、少なくとも鉄鋼では、約1年分弱の在庫量を確保していることになる。このように鉄鋼業はフッ素の排水規制が導入され、蛍石の使用を制限しているが、必

ずしも全面使用禁止にしておらず、特に電気炉では特殊鋼の需要があるためにその削減量は大きくない。この背景には、やはり蛍石以上の便利な溶化作用を持つ物質がなく、また多少蛍石からスラグにフッ素が入ってもスラグからの溶出を抑える技術開発が行われ、厳しい環境基準に対応しているためと思われる。Fig. 4に鉄鋼業の蛍石受け入れ量の経年変化を示す¹³⁾。原材料統計の「受入量」の値を引用した。2003年は8月までのデータからの推定値である。このグラフから、2001年の規制強化により、鉄鋼業界では蛍石の購入を控える方針を採ったが、また2003年には輸入量を増加させている。このことは前述のように蛍石を利用したプロセスでも環境基準を満たす事ができるためと推定される。

副生物中フッ素の行き先の詳細までは知ることができないが、再利用は、所内利用であり、所内で循環しているものと推察される。本論文では、入出力のみを記述しているため、所内の循環量の内訳についての詳細な数値は明らかになっていない。所外へは、セメント、道路、港湾土木用の路盤材として活用されており、特に港湾土木、道路鉄道の利用先が多くなっている。路盤材として使用した場合の環境基準を満たす技術開発が未だ完全ではないにしてもほぼ確立されたことが鉄鋼における蛍石の使用量に表れている。

3・2 化学工業におけるフッ素のマテリアルフロー

化学工業では、工業的に使われるフッ化物のほとんどを、蛍石に硫酸を作用させて得られるフッ化水素酸を原料としている。フッ化水素酸(HF, 50mass%)は2002年には約22万トン生産されており、フッ素換算すると、化学工業で消費されたほとんどの石はほとんどがフッ化水素酸製造用であったと考えられる。化学工業で生産されるフッ化物の代表例には、フルオロカーボンやフッ素樹脂が挙げられる。2002年の化学工業統計年報によれば、フルオロカーボンは約12万トン、フッ素樹脂は約2.2万トン生産されている。

フルオロカーボンとは、メタン、エタンなどの炭化水素中の水素を塩素やフッ素で置換した化合物であり、クロロフルオロカーボン(CFC)、ハイドロクロロフルオロカーボ

ン(HCFC)、ハイドロフルオロカーボン(HFC)と組成ごとに区別されている。フルオロカーボンはオゾン層破壊物質であり、国際的に協調してオゾン層保護対策を推進するため、「オゾン層の保護のためのウィーン条約」(1985年)及び「オゾン層を破壊する物質に関するモントリオール議定書」(1987年)に基づき、オゾン層破壊物質を生産量などの削減が行われており、先進国では主要なオゾン層破壊物質(CFCなど)の生産は、1995年末までに全廃されている。HCFCも、CFCほどではないがオゾン層破壊能力があるため、2004年以降生産量を1989年レベルに凍結し、2019年には全廃となることが決定している¹⁴⁾。HFCは、現在生産規制等が進められているオゾン層破壊物質の代替物質のひとつであり、従来のフルオロカーボンと同様に優れた物理的、化学的性質を持っている。毒性がないなど安全性が高く、物性に優れているが、最大の特長はオゾン層を破壊しないことである¹⁵⁾。

フッ素樹脂は分子中にフッ素を含有する合成高分子の総称で、高機能性プラスチックである。生産量はプラスチック全体の0.1%以下に過ぎないが、耐熱性、耐薬品性、難燃性、低摩擦性、非粘着性など、他のプラスチックに比べ、群を抜いた高い機能を持っている。高機能性により徐々にその需要は増加している。種類は、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)、PFA(パーフルオロアルコキシアルカン)、ETFE(エチレンテトラフルオロエチレンコポリマー)などが挙げられるが、PTFEはテフロンの名で知られ、もっとも大量に生産されている。その用途は、その高機能性から、化学プラント、半導体産業、電気電子部品、自動車部品、家庭用調理器具コーティング、施設園芸用被覆など多岐にわたっている¹⁶⁾。

Fig. 5に化学工業におけるフッ素のマテリアルフローを示す。生産されるフロン、フッ素樹脂は多種に渡り、フッ酸の使用用途も広範囲に広がっているため、その詳細について知ることは困難であった。ここでは、全フロン中に占めるフッ素の割合を化学組成から推定した^{4,17)}。フッ素樹脂中のフッ素は最も大量に生産されているPTFEの化学組成による推定値である⁴⁾。これにより、フロン中のフッ素

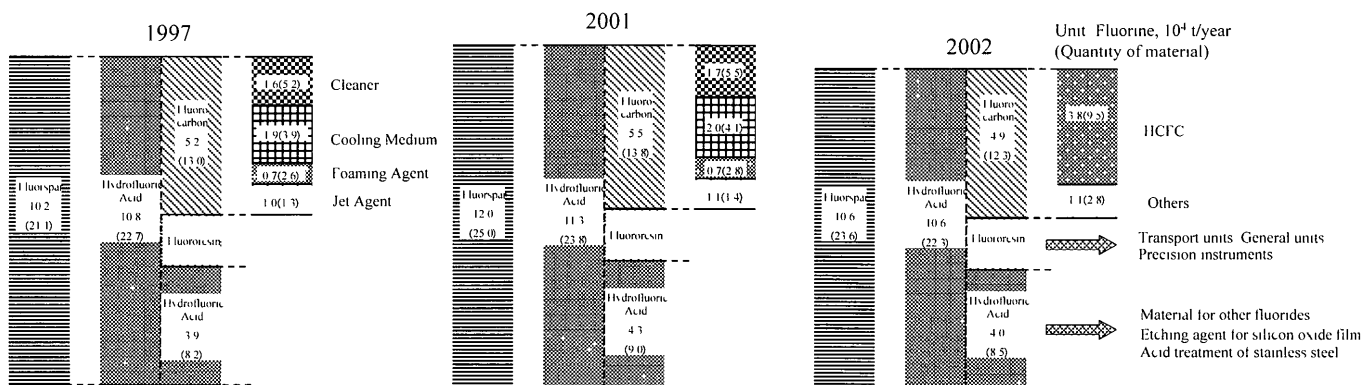


Fig. 5 Material flow diagram of fluoride in the chemical industry.

量は約5万トン、フッ素樹脂中のフッ素量は約2万トン、フッ酸中のフッ素量は約4万トンと推定される。2002年データより、化学統計年報の原材料統計が廃止されたため、蛍石の使用量が調査不能になった。そこで、フッ酸の使用量から推定した。化学工業は鉄鋼業とは違い、規制強化前後で大きな変化は見られず、この傾向は1997年から2002年まで大きな変化がない。化学製品の場合は、フッ素化合物そのものが商品であり、その需要も、フロンを除いて現状では低下する要素は考えにくいので、フッ素使用量の変化は起こっていない。先述したように、フッ素樹脂は高機能プラスチックであるため、今後需要が増加する可能性を持っている。フッ酸はステンレス表面処理や半導体洗浄などに使用され、今後、需要増加の可能性を秘めているといえる。フロンは、世界的に規制がなされている物質で、日本でも規制が強化されていく傾向にあるため、今後は需要が減少していくものと思われる。現在は、正式に公開されているフロンに関する具体的なデータが少なく、調査を継続する必要があると思われる。フロン回収破壊法施行後の動向が注目される。

4. フッ素排水処理技術と回収フッ素の利用

フッ素の排水規制が強化されたことにより、原料としてのフッ素の使用抑制を行うとともに、排水中に含まれるフッ素の除去に関する技術開発が行われた。その動きを年代別に見るために、特許庁のデータベース¹⁸⁾より、「フッ素・排水・処理」のキーワードで検索し、その内容を出願時の日付を基に、分布を作成した。その結果をFig. 6に示す。これを見ると、1998年から2001年まで、それ以前に比べ若干多くで特許が提出されているが、意外にも規制強化前後での目立った変化は見受けられない。このことは、フッ素排水の処理は、適用技術が原理的に限られており、本質的にフッ素排水の処理に関して決定的なものがなく、従来から提案されている方法の改良版が中心であることに起因しているものと推察される。処理技術のタイプとしては、カルシウム添加による、フッ化カルシウムの除去とい

う方法の出願件数が最も多い。細かな部分で、プロセスの違いはあるものの、この方法が最も一般的な方法と思われる。アルミニウムの添加は、ナトリウムも添加し氷晶石を生成する方法、アルミニウム塩を凝集剤として使用する方法、フッ素の吸着剤など多種の方法がある。近年、増加しつつある方法としては、イオン交換膜によるイオン除去法が挙げられる。複合型は、カルシウム添加とアルミニウム添加を行うものや、リン除去などいっしょに行うプロセスなどがある。その他にはフッ化アンモニウムとして除去する方法等も提案されている。その他、フッ素含有アパタイトの生成により、安定化を行うことも検討されている。

いずれにせよ現在導入されているフッ素排水処理技術はフッ化カルシウムの生成、沈殿、ろ過法が中心である。このことは廃水処理によりフッ化カルシウムが回収できることを意味している。もちろん廃水処理から生成したフッ化カルシウムには天然には含まれない不純物が含まれ、そのまま使用できないことも考えられるが、本論文で示したように鉄鋼業で使用しているフッ化カルシウムの純度はそれほど高くない。現在の処理技術で回収されるフッ化カルシウムは純度的には十分使用可能と思われる。ただ、通常フッ化カルシウム沈殿の乾燥物は、繊維状で見かけ比重が小さく、フラックスとしてそのままの使用は難しいと考えられる。したがって、他のフラックス成分（主にCaO）と上手く混合し、滓化性のよいフラックスの開発が望まれる。このことは、前述したように主な輸入先の中国の蛍石輸出制限に対するリスク回避にも繋がり、しいては資源生産性の向上に貢献する。

5. 結言

1997、2001、2002年の国内フッ素のマテリアルフローを調査し、日本国内でのフッ素の使用は、フッ素の排水基準が強化された後、全体としては減少していることがわかった。特に鉄鋼業界では、蛍石の在庫量の減少、使用量の減少により、規制強化前に比べ約30%減少した。化学工業では、フッ素が商品となっているため、規制強化後も顕著な減少は見られない。逆に、フッ素樹脂は、今後需要伸びが予想されている。化学工業で現象の可能性があるのはフロンの生産量で、これは排水基準の規制強化ではなく、国際的なオゾン層保護目的によるフロンガス生産の規制によるものである。排水規制強化については、数多くの特許が申請されているとおり、排水処理技術を向上させることにより対応していると考えられる。

フッ素は使用用途が大変広く、最終的な行先の詳細を知ることが今回の調査で十分にはできなかった。これからの更なる調査特にスラッジにおけるフッ素の含有量の調査が重要である。

排水処理技術はカルシウム添加によるフッ化カルシウ

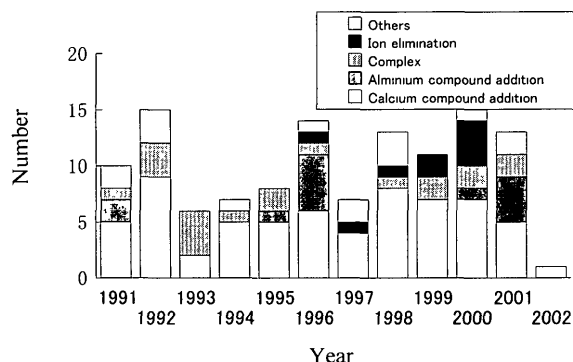


Fig. 6. Number of patent of fluorine wastewater treatment.

ム、つまり蛍石の除去という方法が最も多いことから、蛍石のリサイクルという可能性に期待したい。

最後に、今回このようなマテリアルフローを作成するにあたり、多くの公式な統計データを検索し、利用したが、年々統計データの廃止項目が増えており、統計データが雑になってきているといわざるを得ない。前述したように、今後はこのようなトータルな観点から環境を効率的に考察することが重要となっており、このようなデータベースの整備は必要不可欠になってくるものと思われる。

文 献

- 1) A Noaki, T Nakamura, S Kimura and K Iwata *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 777
- 2) フロンの環境化学と対策技術, 化学総説 No 11, 日本化学会編, 学会出版センター, 東京, (1991), 81
- 3) R Inoue and H Suito *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 347
- 4) E Shibata, E Kasai and T Nakamura *Sozai-ken Iho*, **55** (1999), 81
- 5) A Shuld *J National Pure Water Assoc*, **5** (1999), 3
- 6) K Takahashi *Fluoride*, **31** (1998), 61
- 7) Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine (F), US Department of Health&Human Services, Public Health Service, ATSD/TP-91/17, (1993), 53
- 8) 茅 陽一: 環境年表 '98/'99, オーム社, 東京, (1997), 138
- 9) 化学工業年鑑2002, 化学工業日報社, (2002), 406
- 10) 鉄鋼スラグ協会: <http://www.slg.jp/index.htm>
- 11) 鉄鋼業におけるゼロエミッションへの展望, 日本鉄鋼協会, 東京, (2003), 4
- 12) H Uesugi, Y Hara, F Tanno, T Nakamura and E Shibata *Tetsu-to-Hagané*, **88** (2002), 580
- 13) 鉄鋼統計年報, 経済産業調査会.
- 14) 平成14年度オゾン層等の監視結果に関する年次報告書, 環境省地球環境局環境保全対策課フロン等対策推進室, <http://www.env.go.jp/press/press.php3?serial=4254>
- 15) 日本フルオロカーボン協会: <http://www.jfma.org/>
- 16) 旭硝子ホームページ: <http://www.agc.co.jp/>
- 17) 省エネアラカルト, 三重県中小企業情報センター編, 三重, (1999)
- 18) 特許庁特許電子図書館: http://www.ipdl.jpo.go.jp/homepg_ipdl