

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6002495号  
(P6002495)

(45) 発行日 平成28年10月5日(2016.10.5)

(24) 登録日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(51) Int.Cl.			F I		
<b>C O 4 B</b>	<b>28/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B	28/06	Z A B
<b>B O 9 B</b>	<b>3/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 9 B	3/00	3 O 4 G
<b>C O 4 B</b>	<b>18/10</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B	18/10	Z
<b>C O 4 B</b>	<b>22/14</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B	22/14	A
<b>C O 4 B</b>	<b>22/06</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 4 B	22/06	Z

請求項の数 4 (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-169050 (P2012-169050)	(73) 特許権者	501173461 太平洋マテリアル株式会社 東京都江東区青海二丁目4番24号
(22) 出願日	平成24年7月31日(2012.7.31)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(65) 公開番号	特開2014-24745 (P2014-24745A)	(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄
(43) 公開日	平成26年2月6日(2014.2.6)	(74) 代理人	100096736 弁理士 中嶋 俊夫
審査請求日	平成27年6月4日(2015.6.4)	(74) 代理人	100117156 弁理士 村田 正樹
(31) 優先権主張番号	特願2012-141148 (P2012-141148)	(74) 代理人	100111028 弁理士 山本 博人
(32) 優先日	平成24年6月22日(2012.6.22)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 土工材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ふっ素、ほう素、砒素及びセレンから選ばれる1種以上の酸性環境下における溶出量(社団法人土壌環境センターの技術標準: G E P C T S - 0 2 - S 1で測定)が、土壌環境基準を超えるペーパースラッジ灰、(B) CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モル比の結晶質カルシウムアルミネートと、CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比がCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.6~2.6の非晶質カルシウムアルミネートとを100:10~100:200の質量比で含むカルシウムアルミネート、(C) 硫酸アルミニウム、(D) 石灰及び(E) アルカリ金属リン酸塩を含有し、

(B) カルシウムアルミネート100質量部に対して、(C) 硫酸アルミニウム3~40質量部、(D) 石灰2~20質量部及び(E) アルカリ金属リン酸塩0.5~4質量部であり、

(A) ペーパースラッジ灰100質量部に対し、(B) カルシウムアルミネート、(C) 硫酸アルミニウム、(D) 石灰、(E) アルカリ金属リン酸塩の合計が0.5~10質量部である土工材料。

【請求項2】

(A) ふっ素、ほう素、砒素及びセレンから選ばれる1種以上の酸性環境下における溶出量(社団法人土壌環境センターの技術標準: G E P C T S - 0 2 - S 1で測定)が、土壌環境基準を超えるペーパースラッジ灰およびフライアッシュ、(B) CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モル比の結晶質カルシウムアルミネートと、CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比がC

$aO / Al_2O_3 = 1.6 \sim 2.6$  の非晶質カルシウムアルミネートとを 100 : 10 ~ 100 : 200 の質量比で含むカルシウムアルミネート、(C) 硫酸アルミニウム、(D) 石灰及び (E) アルカリ金属リン酸塩を含有し、  
 (B) カルシウムアルミネート 100 質量部に対して、(C) 硫酸アルミニウム 3 ~ 40 質量部、(D) 石灰 2 ~ 20 質量部及び (E) アルカリ金属リン酸塩 0.5 ~ 4 質量部であり、  
 (A) ペーパースラッジ灰およびフライアッシュ 100 質量部に対し、(B) カルシウムアルミネート、(C) 硫酸アルミニウム、(D) 石灰、(E) アルカリ金属リン酸塩の合計が 0.5 ~ 10 質量部である土工材料。

【請求項 3】

(E) アルカリ金属リン酸塩が、リン酸カリウムである請求項 1 又は 2 に記載の土工材料。

【請求項 4】

ふっ素、ほう素、砒素及びセレンの酸性環境下における溶出量（社団法人土壤環境センターの技術標準：G E P C T S - 0 2 - S 1 で測定）が、土壤環境基準以下に抑制されたものである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項記載の土工材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フライアッシュおよび/またはペーパースラッジ灰を使用し、埋め戻し材などに利用される土工材料に関し、フライアッシュあるいはペーパースラッジ灰に含まれる有害物質（ふっ素、ほう素および重金属類（砒素、セレン））の酸性環境下における溶出量を土壤環境基準以下に抑制した土工材料に関する。

【背景技術】

【0002】

フライアッシュは石炭火力発電所または石炭ボイラーなどで石炭の燃焼にともない発生する焼却灰で年間約 1 千万 t 発生しており、一部はセメント原料あるいは土工材料として埋め戻し土、路盤材、コンクリート製品用混和材などに利用されているものの、その多くは産業廃棄物として地中又は海面に埋立処分されている。同様に、ペーパースラッジ灰は製紙工場から排出されるペーパースラッジを焼却・減容化することで発生する焼却灰で年間数百万 t 発生しているが、有効利用されている量はごく僅かであり、大半は廃棄物として処分されている。今後、廃棄物処分場の逼迫や環境負荷低減という社会情勢に対応するためには、フライアッシュやペーパースラッジ灰の有効利用を最大限進めていく必要がある。しかし、フライアッシュやペーパースラッジ灰には重金属類や有害物質の溶出という環境安全面の課題があり、具体的には、主にふっ素、ほう素、砒素、セレンの溶出量が土壤環境基準（環境庁告示第 46 号）を超える恐れがあることが有効利用の妨げとなっている。表 1 に土壤環境基準（環境庁告示第 46 号）に規定されているふっ素、ほう素、砒素、セレンの溶出量を示す。

【0003】

【表 1】

項目	土壤環境基準（溶出量）
ふっ素	検液 1 L につき 0.8 mg 以下であること
ほう素	検液 1 L につき 1 mg 以下であること
砒素	検液 1 L につき 0.01 mg 以下であること
セレン	検液 1 L につき 0.01 mg 以下であること

【0004】

従来、ふっ素の不溶化技術としては、消石灰などのカルシウム塩を使用して難溶性のふっ化カルシウムを生成させる方法、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩を使用して水酸化アルミニウムが生成される過程でふっ素を吸着・不溶化する方法、硫酸マグネシウムなどのマグネシウム塩を使用して水酸化マグネシウムが生成される過程でふっ素を吸着・不溶化する方法などが知られている。ほう素の不溶化技術としては、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩の使用、あるいは、硫酸アルミニウムと消石灰を併用することで、ほう素を吸着・不溶化する方法が知られている。砒素の不溶化技術としては、硫酸アルミニウムなどのアルミニウム塩を使用して水酸化アルミニウムが生成される過程で砒素を吸着・不溶化する方法、塩化第二鉄などの鉄塩を使用して水酸化鉄が生成される過程で砒素を吸着・不溶化する方法などが知られている。セレンの不溶化技術としては、鉄塩などを使用した吸着・不溶化方法が知られている。

10

しかし、これらの方法では、不溶化の効果が低く、フライアッシュやペーパースラッジ灰からのふっ素、ほう素、砒素及びセレンの溶出量を前記土壌環境基準以下に抑制することは困難であった。

#### 【0005】

このような観点から、フライアッシュやペーパースラッジ灰などの廃棄物における有害物質の溶出抑制方法がいくつか提案されている。例えば、砒素や6価クロムをキレート剤であるジチオカルバミン酸塩あるいはジチオカルバミン酸誘導体で捕捉・不溶化する技術（特許文献1、2）、汚染土壌や焼却灰にチオ硫酸化合物を添加するとともに焼却灰を加熱することで、焼却灰などに含まれる砒素やセレンなどの重金属類を不溶化する装置に関する技術（特許文献3）、焼却灰に水硬性結合材であるセメントまたは石灰を添加することで、焼却灰に含まれるふっ素やほう素の溶出を抑制する技術（特許文献4）、製鋼スラグなどの産業廃棄物にカルシウムアルミネートなどの粉末を添加することで、産業廃棄物からのふっ素の溶出を抑制する技術（特許文献5）、石炭や製紙スラッジなどを燃焼して発生するほう素含有燃焼灰に酸化カルシウム類及び/または水酸化カルシウム類、硫酸カルシウム類、アルミナセメント、水を加えて混合処理することにより、その燃焼灰からのほう素の溶出を抑制する技術（特許文献6）、カルシウムアルミネートとケイ酸カルシウムとを含有する不溶化剤を用いたフッ素及び/又はホウ素の不溶化方法であり、フッ素及び/又はホウ素を含む固形物と該不溶化剤と水を混合してから所要期間養生することでフッ素及び/又はホウ素を不溶化する技術（特許文献7）、汚染土壌や焼却灰に対し、硫酸アルミニウムとチオ硫酸ナトリウムおよび鉄粉を必須成分として含む汚染物質の溶出防止剤を添加・混合することで、砒素やセレンなどの重金属類およびほう素やふっ素の溶出を抑制する技術（特許文献8）、鉄粉、酸化カルシウム、酸化アルミニウムを必須成分として含む有害元素の溶出抑制剤を用いることで、フライアッシュからのふっ素、ほう素および砒素やセレンなどの重金属類の溶出を抑制する技術（特許文献9）が報告されている。

20

30

#### 【0006】

また、有害物質を含むフライアッシュやペーパースラッジ灰を土工材料として有効利用するためには、不溶化処理したフライアッシュやペーパースラッジ灰における重金属等の溶出防止効果が、環境条件によらず安定的に保たれる必要がある。

フライアッシュやペーパースラッジ灰とは異なるが、不溶化処理した汚染土壌において重金属等の有害物質が溶出する環境条件としては、pHが最も重要な要因であることが既往の調査結果から明らかになっている。pH変化に対する重金属等の溶出挙動については、重金属等で汚染した土壌を不溶化処理したものについて、pH4.0の酸性雨に年間降雨量2,000mmで100年間曝された場合を考慮した評価試験方法が社団法人土壌環境センターより提案されており（GEPC技術標準TS-02-S1 重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法）、不溶化処理したフライアッシュやペーパースラッジ灰についても、このような酸性環境下での重金属等の溶出を防止する必要がある。

40

#### 【0007】

このような観点から、酸性雨に曝された状況において焼却灰などの廃棄物からの有害物質の溶出を抑制する方法が提案されている。すなわち、ゴミ焼却灰を廃白土と固化材で固

50

化して鉛やカドミウムの溶出を防ぐ技術（特許文献10）、ゴミ焼却灰等の廃棄物に鉄塩または鉄塩と鉱酸を添加混合して鉛等の重金属の溶出を防止する技術（特許文献11、12）、焼却炉で発生するアルカリ飛灰からの鉛やカドミウムの溶出を炭酸ガスとリン酸塩を用いて防止する方法（特許文献13）が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平10-192870号公報

【特許文献2】特開2001-121133号公報

【特許文献3】特開2006-000746号公報

【特許文献4】特開2004-089816号公報

【特許文献5】特開2001-259570号公報

【特許文献6】特開2005-329343号公報

【特許文献7】特開2006-224025号公報

【特許文献8】特開2002-239522号公報

【特許文献9】特開2005-279413号公報

【特許文献10】特開平5-096263号公報

【特許文献11】特開平8-099075号公報

【特許文献12】特開平8-192128号公報

【特許文献13】特開平8-155417号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、これら従来の有害物質の溶出防止技術は、高価な成分を使用する、大がかりな装置を使用する、さらに一部の有害物質だけの溶出抑制ができる手段にすぎず前記4種の有害物質の溶出を抑制できるものではない等の問題があり、特に酸性環境下で溶出防止を図る技術については、不溶化に必要な薬剤量が多い、特別な処理設備が必要になるなどの課題があった。そのため、これらの技術では、有害物質を含むフライアッシュやペーパースラッジ灰を経済的かつ効率的に不溶化処理し、酸性環境下において溶出防止効果を保つことが困難であった。

従って、本発明の課題は、フライアッシュやペーパースラッジ灰を使用した土工材料において、下水汚泥焼却灰に含まれる有害物質であるふっ素、ほう素および重金属類（ひ素、セレン）の酸性環境下における溶出量を土壤環境基準以下に抑制できる経済的かつ効率的な土工材料の処方を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

そこで本発明者は、検討を重ねた結果、ふっ素、ほう素および重金属類（砒素、セレン）を含むペーパースラッジ灰を土工材料として使用するに際し、該ペーパースラッジ灰に溶出防止成分としてカルシウムアルミネート、硫酸アルミニウム、石灰及びアルカリ金属リン酸塩を組み合わせた配合とすることで、該土工材料を水と混合して得られる混合物からの有害物質の溶出量を酸性雨に長期間曝される条件を想定した酸性環境下でも土壤環境基準以下に低減できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、次の[1]～[4]に係るものである。

[1] (A) ふっ素、ほう素、砒素及びセレンから選ばれる1種以上の酸性環境下における溶出量（社団法人土壤環境センターの技術標準：G E P C T S - 0 2 - S 1で測定）が、土壤環境基準を超えるペーパースラッジ灰、(B) CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モル比の結晶質カルシウムアルミネートと、CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比がCaO / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 . 6 ~ 2 . 6 の非晶質カルシウムアルミネートとを100 : 10 ~ 100 : 200の質量比で含むカルシウムアルミネート、(C) 硫酸アルミニウム、(D) 石灰及び(E) アルカ

10

20

30

40

50

リ金属リン酸塩を含有し、

( B ) カルシウムアルミネート 1 0 0 質量部に対して、( C ) 硫酸アルミニウム 3 ~ 4 0 質量部、( D ) 石灰 2 ~ 2 0 質量部及び( E ) アルカリ金属リン酸塩 0 . 5 ~ 4 質量部であり、

( A ) ペーパースラッジ灰 1 0 0 質量部に対し、( B ) カルシウムアルミネート、( C ) 硫酸アルミニウム、( D ) 石灰、( E ) アルカリ金属リン酸塩の合計が 0 . 5 ~ 1 0 質量部である土工材料。

[ 2 ] ( A ) ふっ素、ほう素、砒素及びセレンから選ばれる 1 種以上の酸性環境下における溶出量 ( 社団法人土壌環境センターの技術標準 : G E P C T S - 0 2 - S 1 で測定 ) が、土壌環境基準を超えるペーパースラッジ灰およびフライアッシュ、( B )  $C a O$  と  $A l_2 O_3$  が等モル比の結晶質カルシウムアルミネートと、 $C a O$  と  $A l_2 O_3$  の含有モル比が  $C a O / A l_2 O_3 = 1 . 6 \sim 2 . 6$  の非晶質カルシウムアルミネートとを 1 0 0 : 1 0 ~ 1 0 0 : 2 0 0 の質量比で含むカルシウムアルミネート、( C ) 硫酸アルミニウム、( D ) 石灰及び( E ) アルカリ金属リン酸塩を含有し、

( B ) カルシウムアルミネート 1 0 0 質量部に対して、( C ) 硫酸アルミニウム 3 ~ 4 0 質量部、( D ) 石灰 2 ~ 2 0 質量部及び( E ) アルカリ金属リン酸塩 0 . 5 ~ 4 質量部であり、

( A ) ペーパースラッジ灰およびフライアッシュ 1 0 0 質量部に対し、( B ) カルシウムアルミネート、( C ) 硫酸アルミニウム、( D ) 石灰、( E ) アルカリ金属リン酸塩の合計が 0 . 5 ~ 1 0 質量部である土工材料。

[ 3 ] ( E ) アルカリ金属リン酸塩が、リン酸カリウムである [ 1 ] 又は [ 2 ] に記載の土工材料。

[ 4 ] ふっ素、ほう素、砒素及びセレンの酸性環境下における溶出量 ( 社団法人土壌環境センターの技術標準 : G E P C T S - 0 2 - S 1 で測定 ) が、土壌環境基準以下に抑制されたものである [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載の土工材料。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明のペーパースラッジ灰を使用した土工材料は、経済的な処方でペーパースラッジ灰に含まれる有害物質であるふっ素、ほう素および重金属類 ( ひ素、セレン ) の酸性環境下での溶出量を土壌環境基準以下に抑制できるため、該土工材料が酸性雨に長期間曝されても環境安全性を保つことができる。よって、本発明はフライアッシュやペーパースラッジ灰の有効利用の促進に極めて有用な技術である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

フライアッシュは、石炭火力発電所または石炭ボイラーなどで石炭の燃焼にともない発生する焼却灰である。また、ペーパースラッジ灰は、製紙工場から排出されるペーパースラッジを焼却・減容化する際に発生する焼却灰である。本発明の土工材料に用いる ( A ) フライアッシュまたはペーパースラッジ灰は、有害成分としてふっ素、ほう素、砒素及びセレンから選ばれる 1 種以上の溶出量が土壌環境基準を超えるものである。フライアッシュまたはペーパースラッジ灰は、最大粒径が 1 . 2 m m 以下のものが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明の土工材料に用いる ( B ) カルシウムアルミネートは、基本的には  $C a O$  原料と  $A l_2 O_3$  原料を熱処理することにより得られる物質である。カルシウムアルミネートは化学成分として  $C a O$  と  $A l_2 O_3$  からなる結晶質やガラス化が進んだ構造の水和活性物質であれば良く、 $C a O$  と  $A l_2 O_3$  に加えて他の化学成分が加わった化合物、固溶体、ガラス質物質又はこれらの混合物等でもよい。前者 ( 結晶質 ) としては例えば  $1 2 C a O \cdot 7 A l_2 O_3$ 、 $C a O \cdot A l_2 O_3$ 、 $3 C a O \cdot A l_2 O_3$ 、 $C a O \cdot 2 A l_2 O_3$ 、 $C a O \cdot 6 A l_2 O_3$  等が挙げられ、後者 ( ガラス質 ) としては例えば、 $4 C a O \cdot 3 A l_2 O_3 \cdot S O_3$ 、 $1 1 C a O \cdot 7 A l_2 O_3 \cdot C a F_2$ 、 $N a_2 O \cdot 8 C a O \cdot 3 A l_2 O_3$  等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

10

20

30

40

50

本発明で用いる(B)カルシウムアルミネートとしては、結晶質カルシウムアルミネートと非晶質カルシウムアルミネートとを含むものが好ましく、CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モル比の結晶質カルシウムアルミネートと、CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比がCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.6~2.6の非晶質カルシウムアルミネートとを含むものがより好ましい。

【0016】

CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モル比の結晶質カルシウムアルミネートは、前記のようなCaO源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源をそれぞれCaO換算及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算して等モル比となるよう混合したものを、例えば1600で加熱し、これを徐冷すれば得られる。また、徐冷は加熱装置内での自然放冷が一般的に採用できるが、加熱装置の構造上急激な温度低下が起こる場合は、概ね10/分以下の降温速度になるよう加熱調整するのが好ましい。CaO源は特  
10

【0017】

CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比がCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.6~2.6の非晶質カルシウムアルミネートは、CaO源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源をそれぞれCaO換算及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算して当該モル比の範囲に混合したものを、例えば1400~1900で加熱溶解し、これを急冷することによって得られる。急冷は、例えば溶融物の該加熱温度からの炉外取り出し、  
20 水中急冷、冷却ガスの吹き付け等の公知の急冷手法で行うことができる。CaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比(CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が1.6未満では反応性が低下し、溶出防止効果が十分得られない場合がある。またモル比(CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)が2.6を超えると、ガラス化には極めて高い融点と当該温度からの急冷操作が必要になり、製造が困難となるため実用的でない。また前記非晶質カルシウムアルミネートは、粉碎・分級・篩い分け等を適宜行うことによって粒度を調整し、ブレン比表面積で3000~10000cm<sup>2</sup>/gにしたものを用いるのが好ましい。なお、CaO源及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源は、前記結晶質カルシウムアルミネートの場合と同じものが使用できる。

【0018】

本発明で用いる(B)カルシウムアルミネートは、前記のCaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が等モル比  
30 の結晶質カルシウムアルミネートと、前記のCaOとAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の含有モル比がCaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1.6~2.6の非晶質カルシウムアルミネートを、100:10~100:200の質量比で含むものが好ましく、100:15~100:120の質量比で含むものがより好ましい。この質量比のカルシウムアルミネート混合物を用いることで、有害物質を含むフライアッシュやペーパースラッジ灰と組み合わせた土工材料とした場合に溶出防止効果を特に良好に発揮することができる。

【0019】

本発明に用いる(C)硫酸アルミニウムは、化学成分としてAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>・nH<sub>2</sub>Oで表される水和物、あるいはAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>で表される無水塩の何れでも良い。好ましくは、有害物質の溶出抑制効果に優れていることからnが14~18の水和物が良い。  
40

【0020】

本発明に用いる(D)石灰は、化学成分としてCaOで表される酸化カルシウムを主成分とするもの、あるいは化学成分としてCa(OH)<sub>2</sub>で表される水酸化カルシウムを主成分とするものが使用でき、これら両方を含むものであっても良い。好ましくは、有害物質の溶出抑制効果に優れていることから酸化カルシウムの含有量が多い石灰が好ましい。石灰の粉末度はブレン比表面積として2000cm<sup>2</sup>/g以上のものが好ましい。

【0021】

本発明に用いる(E)アルカリ金属リン酸塩としては、リン酸ナトリウムやリン酸カリウムなどの易溶性の塩が挙げられる。本発明では、アルカリ金属リン酸塩を配合することにより、良好な溶出抑制効果が得られる。アルカリ金属リン酸塩としては下記式(1)~  
50

(3) で表されるリン酸カリウムが好ましく、溶出抑制効果に優れていることから下記式(2) で表されるリン酸二水素カリウムがより好ましい。

【0022】



【0023】

本発明において、溶出防止成分である(B)カルシウムアルミネート(C)硫酸アルミニウム、(D)石灰および(E)アルカリ金属リン酸塩の配合割合は、(B)カルシウムアルミネート100質量部に対して(C)硫酸アルミニウム3~40質量部、(D)石灰2~20質量部及び(E)アルカリ金属リン酸塩0.5~4質量部となるように配合すると、良好な溶出防止効果が得られるため好ましい。

10

【0024】

本発明の土工材料において、(A)フライアッシュおよび/またはペーパースラッジ灰と溶出防止成分である(B)カルシウムアルミネート、(C)硫酸アルミニウム、(D)石灰、(E)アルカリ金属リン酸塩の配合割合は、(A)フライアッシュおよび/またはペーパースラッジ灰100質量部に対し、(B)カルシウムアルミネート、(C)硫酸アルミニウム、(D)石灰、(E)アルカリ金属リン酸塩の合計が0.5~10質量部となるように配合するのが好ましく、経済性の面から0.5~5質量部とするのがより好ましい。

20

【0025】

本発明の土工材料の用途は特に限定されず、盛土材、埋め戻し材、裏込材、土壌改良材、道路資材、コンクリートなどのセメント製品用混和材などに有効活用できる。また、本発明の土工材料の製造方法についても特に限定はされず、一般的な製造方法を用いることができる。例えば、本発明の土工材料を埋め戻し材として使用する場合は、現場でパン型ミキサーや強制二軸ミキサーなどの一般的なミキサーを用いて本発明の土工材料をスラリー状または塊状の混合物に加工して埋め戻し作業を行うことができる。

【実施例】

【0026】

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

30

【0027】

(A)フライアッシュ、ペーパースラッジ灰

最大粒径が1.2mm以下のフライアッシュとペーパースラッジ灰を使用した。このフライアッシュとペーパースラッジ灰について、社団法人土壌環境センターの技術標準(GEPC TS-02-S1:重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法)に準じた方法で測定した酸性環境下でのふっ素、ほう素、砒素及びセレンの溶出量を表2に示す。

【0028】

【表2】

40

項目	溶出量(GEPC TS-02-S1)	
	フライアッシュ(略号:FA)	ペーパースラッジ灰(略号:PS)
ふっ素	3.8mg/L	9.6mg/L
ほう素	17.2mg/L	10.3mg/L
砒素	0.430mg/L	0.026mg/L
セレン	0.225mg/L	0.041mg/L

【0029】

50

## (B) カルシウムアルミネート

CaO源に石灰石(CaO含有量; 56質量%)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源にバン土頁岩(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含有量; 88質量%)のそれぞれ粗砕粒(粒径約1mm以下)を用い、以下のA1~A6で表すカルシウムアルミネートの粉末を作製した。その作製方法は、CaO源とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>源を所定のモル比に配合したものを、電気炉で1800(±50)に加熱し、60分間保持した後、加熱を停止して炉内で自然放冷して得た(B1~B3)。同様に1800(±50)に加熱し、60分間保持した後、温度1800の電気炉から加熱物を常温下に取り出し、取り出し後は直ちに加熱物表面に流量約100cc/秒で窒素ガスを吹き付けて急冷して得た(B4~B6)。得られた冷却物はボールミルで粉碎し、プレーン比表面積が5000±500cm<sup>2</sup>/gとなるよう粉碎時間を変えて粉末度を調整した。

B1; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=モル比1.0の結晶質カルシウムアルミネート

B2; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=モル比1.7の結晶質カルシウムアルミネート

B3; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=モル比0.5の結晶質カルシウムアルミネート

B4; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=モル比1.7の非晶質カルシウムアルミネート

B5; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=モル比2.3の非晶質カルシウムアルミネート

B6; CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=モル比2.9のガラス化率10%のカルシウムアルミネート

【0030】

(C) 硫酸アルミニウム14-18水和物: 関東化学社製 粉末試薬

(D) 酸化カルシウム: 関東化学社製 粉末試薬

(E) リン酸二水素カリウム: 関東化学社製 粉末試薬

【0031】

B1~B6のカルシウムアルミネートと上記(C)(D)(E)から選定される材料を用い、表3に示す配合割合でヘンシェル型ミキサーを用いて3分間乾式混合し、本発明の土工材料および比較品の土工材料に使用する溶出防止成分を調査した。

【0032】

【表3】

溶出防止成分	配合割合(質量部)								
	(B)						(C)	(D)	(E)
	B1	B2	B3	B4	B5	B6			
No. 1	100			15			12	6	2.5
No. 2	100			30			13	7	3
No. 3	100			120			22	11	5
No. 4	100				30		13	7	3
No. 5	100					30	13	7	3
No. 6		100		30			13	7	3
No. 7			100	30			13	7	3
No. 8	100						10	5	2
No. 9				100			10	5	2
No. 10	100			30				7	3
No. 11	100			30			13		3
No. 12	100			30			13	7	
No. 13	100			30					
No. 14							100		
No. 15								100	
No. 16									100

【0033】

(土工材料の作成、溶出量の測定)

(A) フライアッシュまたはペーパースラッジ灰に表3の溶出防止成分を表5に示す配

10

20

30

40

50

合割合で配合し、本発明の土工材料および比較品の土工材料を作成した。次に、該土工材料100質量部に対して水を60質量部加え、モルタルミキサーで3分間混合して混合物を調整した。該混合物をビニール袋内に封入して20の温度で養生し、養生期間1、7日経過後に、社団法人土壤環境センターの技術標準（G E P C T S - 0 2 - S 1：重金属等不溶化処理土壌のpH変化に対する安定性の相対的評価方法）に準じた方法で、酸性環境下でのふっ素、ほう素、砒素及びセレンの溶出量を測定した。溶出量の測定結果を表5に示す。

【0034】

〔G E P C T S - 0 2 - S 1に準じた溶出量測定方法〕

- (1) 所定期間養生後の試料を粗砕し、ふるい2mm通過分を採取混合する。 10
- (2) 容積1000mLのポリ容器に試料50gを計りとり、溶媒として硫酸水溶液(0.769mmol/L)500gを加え、振とう機(振とう回数200回/分)で6時間振とうする。
- (3) ポリ容器を30分静置した後、試料液の上澄みを孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過して検液とする。
- (4) 採取した検液の成分を表4に示す方法で測定する。

【0035】

【表4】

測定項目	測定方法
ふっ素 (F)	昭和46年12月環境庁告示第59号付表6 イソマトグラフ法
ほう素 (B)	JIS K 0102-2008 47.3 ICP発光分光分析法
砒素 (As)	JIS K 0102-2008 61.4 ICP質量分析法
セレン (Se)	JIS K 0102-2008 67.4 ICP質量分析法

20

【0036】

【表 5】

土工材料	土工材料の配合割合 (質量部)				溶出量 (mg/L)							
	(A)		溶出防止成分		養生期間 1 日				養生期間 7 日			
	FA	PS	種類	配合割合	F	B	As	Se	F	B	As	Se
本発明 1	100		No.1	2	0.3	0.8	0.007	0.005	0.2	0.6	0.005	0.004
本発明 2	100		No.2	1	0.3	0.5	0.004	0.002	0.1	0.2	0.003	0.002
本発明 3	100		No.2	2	<0.1	0.3	<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001
本発明 4	100		No.2	5	<0.1	0.3	<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001
本発明 5	100		No.2	10	<0.1	0.1	<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001
本発明 6	100		No.3	2	0.3	0.5	0.007	0.004	0.2	0.3	0.005	0.003
本発明 7	100		No.4	2	0.2	0.6	0.003	0.002	0.1	0.4	0.002	<0.001
本発明 8	100		No.5	2	0.5	1.4	0.004	0.003	0.3	0.9	0.002	0.002
本発明 9	100		No.6	2	0.4	1.1	0.009	0.004	0.1	0.7	0.005	0.003
本発明 10	100		No.7	2	0.7	1.2	0.013	0.005	0.4	0.7	0.007	0.003
本発明 11	100		No.8	2	0.7	1.3	<0.001	<0.001	0.5	0.8	<0.001	<0.001
本発明 12	100		No.9	2	0.2	0.8	0.012	0.004	<0.1	0.5	0.009	0.003
本発明 13		100	No.2	2	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001
本発明 14	50	50	No.2	2	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001	<0.1	<0.1	<0.001	<0.001
比較品 1	100		No.10	2	1.6	4.1	0.072	0.044	1.4	3.4	0.067	0.031
比較品 2	100		No.11	2	1.2	2.8	0.044	0.019	0.8	2.1	0.036	0.009
比較品 3	100		No.12	2	0.9	2.4	0.026	0.013	0.7	1.9	0.020	0.007
比較品 4	100		No.13	2	2.7	6.4	0.187	0.095	2.5	5.8	0.169	0.080
比較品 5	100		No.14	2	3.5	12.2	0.362	0.186	3.3	10.6	0.296	0.171
比較品 6	100		No.15	2	2.9	14.5	0.410	0.203	2.7	13.2	0.370	0.202
比較品 7	100		No.16	2	3.4	16.7	0.422	0.198	2.9	16.2	0.413	0.185
比較品 8		100	No.12	2	2.1	1.6	0.011	0.004	1.7	1.3	0.006	0.003
比較品 9	50	50	No.12	2	1.3	2.0	0.014	0.010	1.1	1.6	0.009	0.005

10

20

## 【0037】

表 5 の結果より、本発明の土工材料は、養生期間が 7 日の場合はいずれもふっ素、ほう素、砒素及びセレンの溶出量が土壤環境基準（環境庁告示第 46 号）の規定値以下に抑制されており、酸性環境下での溶出防止効果が良好に発揮されていることが分かる。また、No. 1 ~ 4 の溶出防止成分を使用した本発明 1 ~ 7、13 および 14 では、養生期間が 1 日の場合でもふっ素、ほう素、砒素及びセレンの溶出量が土壤環境基準の規定値以下に抑制されており、特に溶出防止効果が良好であることが分かる。これに対し、比較品の土工材料では、No. 11 の溶出防止剤を使用した比較品 2 と No. 12 の溶出防止剤を使用した比較品 3 における養生期間が 7 日のときのふっ素とセレンの溶出量、および No. 12 の溶出防止剤を使用した比較品 8 と 9 の養生期間 1 日のセレンの溶出量と養生期間 7 日の砒素とセレンの溶出量を除いてはいずれも土壤環境基準を超過しており、有害物質を含むフライアッシュやペーパースラッジ灰を土工材料として使用するには溶出防止効果が不十分であった。

30

40

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		
C 0 4 B	22/16	(2006.01)	C 0 4 B	22/16 A
C 0 4 B	18/08	(2006.01)	C 0 4 B	18/08 Z
C 0 9 K	17/08	(2006.01)	C 0 9 K	17/08 P
C 0 9 K	17/06	(2006.01)	C 0 9 K	17/06 P
C 0 9 K	17/02	(2006.01)	C 0 9 K	17/02 P

(72)発明者 林 浩志  
千葉県佐倉市大作二丁目4番2 太平洋マテリアル株式会社開発研究所内

(72)発明者 磯田 英典  
千葉県佐倉市大作二丁目4番2 太平洋マテリアル株式会社開発研究所内

審査官 伊藤 真明

(56)参考文献 特開2009-028594(JP,A)  
特開2009-072657(JP,A)  
特開2006-181535(JP,A)  
特開2008-086911(JP,A)  
特開2011-136885(JP,A)  
特開2005-021732(JP,A)  
特開2004-136160(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 4 B 7 / 0 0 - 3 2 / 0 2  
C 0 4 B 4 0 / 0 0 - 4 0 / 0 6  
C 0 4 B 1 0 3 / 0 0 - 1 1 1 / 9 4  
B 0 9 B 1 / 0 0 - 5 / 0 0  
C 0 9 K 1 7 / 0 0 - 1 7 / 5 2