

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6719089号
(P6719089)

(45) 発行日 令和2年7月8日(2020.7.8)

(24) 登録日 令和2年6月18日(2020.6.18)

(51) Int. Cl.	F I	
CO4B 20/06 (2006.01)	CO4B 20/06	Z
CO4B 18/10 (2006.01)	CO4B 18/10	Z A B Z
CO4B 14/14 (2006.01)	CO4B 14/14	
CO4B 14/02 (2006.01)	CO4B 14/02	Z
CO4B 28/02 (2006.01)	CO4B 28/02	
請求項の数 5 (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-183422 (P2016-183422)	(73) 特許権者 504258527 国立大学法人 鹿児島大学 鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号
(22) 出願日 平成28年9月20日(2016.9.20)	(73) 特許権者 591155242 鹿児島県 鹿児島県鹿児島市鴨池新町10番1号
(65) 公開番号 特開2018-48037 (P2018-48037A)	(74) 代理人 100095407 弁理士 木村 満
(43) 公開日 平成30年3月29日(2018.3.29)	(74) 代理人 100162259 弁理士 末富 孝典
審査請求日 平成31年3月22日(2019.3.22)	(74) 代理人 100133592 弁理士 山口 浩一
特許法第30条第2項適用 発行日：平成28年 3月 25日、発行所：鹿児島大学大学院理工学研究科海洋土 木工学専攻 鹿児島大学工学部海洋土木工学科、刊行物 ：平成27年度 修士・卒業論文概要集	(74) 代理人 100168114 弁理士 山中 生太
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 人工原料の製造方法、人工原料、及び粉体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

コンクリートの骨材、路盤材料、土工材料、又は敷石として用いられる人工原料の製造方法であって、

木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉砕されたシラスとからなり、前記シラスの配合量が内割で10～25質量%である原料粉体を準備する原料粉体準備工程と、

前記原料粉体にバインダを加えると共に、前記バインダが加えられた前記原料粉体を成形することにより、成形体を形成する成形工程と、

前記成形体を800以上、1200未満の温度で焼成する焼成工程と、
を有する人工原料の製造方法。

【請求項2】

コンクリートの骨材、路盤材料、土工材料、又は敷石として用いられる人工原料の製造方法であって、

木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉砕されたシラスとを含む原料粉体に水ガラスを加えると共に、前記水ガラスが加えられた前記原料粉体を成形することにより、成形体を形成する成形工程と、

前記成形体に、ホウ酸を含む粉末をまぶし付けるまぶし付け工程と、

前記粉末がまぶし付けられた前記成形体を800以上、1200未満の温度で焼成する焼成工程と、

を有する人工原料の製造方法。

【請求項 3】

コンクリートの骨材、路盤材料、土工材料、又は敷石として用いられる人工原料であって、

複数の焼成体からなり、各々の前記焼成体が、六価クロムを含有する粒子からなる第 1 の領域と、石英又は火山ガラスの粒子からなる第 2 の領域と、前記第 1 及び第 2 の領域を覆うガラス相よりなる第 3 の領域とを内部に有し、かつ前記焼成体に占める前記第 2 の領域の割合が 30 ~ 90 質量%であり、

六価クロムの溶出量が、環境省の土壤環境基準に規定する基準値 0.05 mg / L 未満である人工原料。

但し、前記六価クロムの前記溶出量は、前記人工原料を粒径 150 μm 未満に微粉碎したものを試料とし、環境省の土壤環境基準に規定する方法により測定した値とする。 10

【請求項 4】

前記焼成体が、さらにセレンを含有し、

前記人工原料のセレンの溶出量が、環境省の土壤環境基準に規定する基準値 0.01 mg / L 未満である、新請求項 3 に記載の人工原料。

但し、前記セレンの前記溶出量は、前記人工原料を粒径 150 μm 未満に微粉碎したものを試料とし、環境省の土壤環境基準に規定する方法により測定した値とする。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の人工原料と、水硬性セメントとを含む粉体組成物。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

本発明は、人工原料の製造方法、人工原料、及び粉体組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

地球環境にやさしい社会を築く為に、再生可能で炭素中立な資源である木質バイオマスの活用が期待されている。木質バイオマスの用途の 1 つとして、これを燃料に用いて発電を行う木質バイオマス発電が提案されている。しかし、木質バイオマス発電で大量に生ずる燃焼灰の活用方法については、未だ充分な研究がなされていないのが実情である。

【0003】 30

一方、特許文献 1 に示されるように、都市ごみ等を燃焼して得られる燃焼灰を、シラス及びポルトランドセメントと組み合わせ、混合セメントとして活用することが提案されている。特許文献 1 は、燃焼灰が水酸化カルシウムを含む為、これをシリカ及びアルミナを含むシラスと組み合わせることで、高強度化が図られると説明している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2011 - 102208 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 40

【0005】

木質バイオマスの燃焼灰は、木質バイオマスの燃焼環境によっては、六価クロムやセレン等の重金属を含みうる。この為、木質バイオマスの燃焼灰は活用が難しい。

【0006】

特許文献 1 の上記説明によれば、特許文献 1 では、ポゾラン反応を助長する目的で、燃焼灰をシラスと組み合わせたと考えられる。しかし、重金属を含む燃焼灰については、単にこれをシラス及びポルトランドセメントと共に水で練り込んで水硬性を発現させるのみでは、重金属の溶出を十分に抑えることは難しい。

【0007】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、重金属を含有しうる燃焼灰を原料に 50

用いるにも関わらず、重金属の溶出が十分に抑えられた人工原料を得ることができる人工原料の製造方法、並びに重金属の溶出が十分に抑えられた人工原料及び粉体組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成する為に、本発明の第1の観点に係る人工原料の製造方法は、
コンクリートの骨材、路盤材料、土工材料、又は敷石として用いられる人工原料の製造方法であって、

木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉砕されたシラスとからなり、前記シラスの配合量が内割で10～25質量%である原料粉体を準備する原料粉体準備工程と、

前記原料粉体にバインダを加えると共に、前記バインダが加えられた前記原料粉体を成形することにより、成形体を形成する成形工程と、

前記成形体を800以上、1200未満の温度で焼成する焼成工程と、
を有する。

【0010】

本発明の第2の観点に係る人工原料の製造方法は、
コンクリートの骨材、路盤材料、土工材料、又は敷石として用いられる人工原料の製造方法であって、

木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉砕されたシラスとを含む原料粉体に水ガラスを加えると共に、前記水ガラスが加えられた前記原料粉体を成形することにより、成形体を形成する成形工程と、

前記成形体に、ホウ酸を含む粉末をまぶし付けるまぶし付け工程と、

前記粉末がまぶし付けられた前記成形体を800以上、1200未満の温度で焼成する焼成工程と、
を有する。

【0011】

本発明の第3の観点に係る人工原料は、
コンクリートの骨材、路盤材料、土工材料、又は敷石として用いられる人工原料であって、

複数の焼成体からなり、各々の前記焼成体が、六価クロムを含有する粒子からなる第1の領域と、石英又は火山ガラスの粒子からなる第2の領域と、前記第1及び第2の領域を覆うガラス相よりなる第3の領域とを内部に有し、かつ前記焼成体に占める前記第2の領域の割合が30～90質量%であり、

六価クロムの溶出量が、環境省の土壤環境基準に規定する基準値0.05mg/L未満である。

但し、前記六価クロムの前記溶出量は、前記人工原料を粒径150μm未満に微粉砕したものを試料とし、環境省の土壤環境基準に規定する方法により測定した値とする。

【0012】

前記焼成体が、さらにセレンを含有する場合、

前記人工原料のセレンの溶出量が、環境省の土壤環境基準に規定する基準値0.01mg/L未満であることが好ましい。

但し、前記セレンの前記溶出量は、前記人工原料を粒径150μm未満に微粉砕したものを試料とし、環境省の土壤環境基準に規定する方法により測定した値とする。

【0013】

本発明の第4の観点に係る粉体組成物は、

上記第3の観点に係る人工原料と、水硬性セメントとを含む。

【発明の効果】

【0014】

本発明の第1及び第2の観点によれば、重金属を含有しうる燃焼灰を原料に用いるにも関わらず、重金属の溶出が十分に抑えられた人工原料を得ることができる。本発明の第3

10

20

30

40

50

及び第4の観点によれば、重金属としての六価クロムの溶出を十分に抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1(A)は、人工原料を構成する焼成体の断面のSEM(走査型電子顕微鏡)像を示す写真であり、図1(B)は、同断面のCOMPO(反射電子組成)像を示す写真である。

【図2】図2(A)は、図1(A)よりも観察倍率を高めたSEM像を示す写真であり、図2(B)は、同SEM像に対応するCOMPO像を示す写真である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の一実施形態に係る人工原料の製造方法について説明する。

【0017】

本実施形態に係る人工原料の製造方法は、(a)木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉碎されたシラスとを含む原料粉体を準備する原料粉体準備工程と、(b)原料粉体にバインダを加えると共に、バインダが加えられた原料粉体を成形することにより、成形体を形成する成形工程と、(c)成形体を、シラスとバインダとを含むマトリックス源が溶融する温度以上の温度で焼成する焼成工程とを有する。

【0018】

これらの工程(a)~(c)により、重金属の溶出が抑えられた人工原料が得られる理由は次の通りと考えられる。即ち、焼成工程において、シラスとバインダとを含むマトリックス源が、木質バイオマスの燃焼灰(以下、木質灰ともいう。)に含まれるアルカリ成分(アルカリ金属やアルカリ土類金属)と共に、溶融したガラス相のマトリックスを形成する。この溶融したガラス相は、焼成後に、木質灰に含まれていた重金属を含む粒子を覆った形態で安定する。つまり、重金属が、ガラス相によって封じ込められる。この為、重金属の溶出が抑えられる。

【0019】

なお、上記ガラス相は、木質灰をシラスと共に焼成することで生成される低融点物質であり、焼成中に成形体の組織の空隙を埋め、組織を緻密化する効果も奏する。木質灰を単独で成形し焼成しても、多孔質化するのみであり、重金属の溶出を抑制できない。また、木質灰を、シラスではなく、石英や珪砂のみと組み合わせても、石英や珪砂は結晶構造を有し、融点が高温の為か、重金属を封じ込めるに十分な量の低融点ガラスの形成や組織の緻密化の効果は得られない。

【0020】

以下、上記工程(a)~(c)の各々について詳細に説明する。

【0021】

(a)原料粉体準備工程

まず、木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉碎されたシラスとを準備する。

【0022】

木質バイオマスの燃焼灰は、燃焼炉から取り出された後、粉末状に粉碎されたものであることが好ましい。粉碎によって、材料としての均質性を高めることができ、かつ後の焼成工程において、より低い温度での焼成が可能となる。かかる効果をより確実にする為に、木質バイオマスの燃焼灰の平均粒径は、100 μ m以下であることが好ましい。

【0023】

本明細書において、平均粒径とは、レーザ回折散乱式粒度分布計で測定された累積曲線の中央累積値にあたる体積平均粒径(D50)を指すものとする。

【0024】

木質バイオマスの燃焼灰は、重金属の他、アルカリ金属(特にカリウム)及びアルカリ土類金属(特にカルシウム)を含有している。これらのアルカリ金属やアルカリ土類金属を含む成分(以下、アルカリ成分という。)が、後の焼成工程において、シラスと共に上

10

20

30

40

50

記ガラス相の形成に寄与する。

【0025】

なお、木質バイオマスの燃焼灰には、珪砂や珪石といった石英質の粒子が混入していてもよい。石英質の粒子は、上記ガラス相と同じくシリカ質である為、上記焼成工程で溶融した上記ガラス相との濡れ性が良好であり、上記ガラス相と密着する。この為、石英質の粒子は、強度低下等の弊害をもたらし難い。また、後述するように、この石英質の粒子は、重金属の溶出を防止する効果を高める役割を果たす。

【0026】

一方、シラスは、約3万年前の火山噴出物であり、自然の風化作用を受け、噴出直後の硫黄分等の可溶性物質は溶出し、土壌化している天然のシリカ源であり、火山ガラスの他、石英等の結晶も含む。シラスは、木質バイオマスの燃焼灰におけるアルカリ成分の存在下で、低融点化する。かかる効果を得る為に、シラスは粉末状に粉碎されていることを要する。シラスの粒度は、特に限定はされないが、後の焼成工程において、より低い温度での焼成を可能とする為に、平均粒径100µm以下であることが好ましい。

【0027】

次に、上述した木質バイオマスの燃焼灰と、粉末状に粉碎されたシラスとを混合する。混合によって両材料が均一に混ざり合い、原料粉体が得られる。

【0028】

木質灰とシラスの配合比は特に限定されないが、シラスの配合量は、内割で10～90質量%であることが好ましい。10質量%以上とすることで、重金属の溶出を抑える効果を一層確実化でき、90質量%以下とすることで、より多くの木質灰を有効活用できる。両効果の兼ね合いを図る観点から、シラスの配合量は、内割で10～25質量%、特に13～16質量%であることがより好ましい。

【0029】

木質灰に含まれる熱媒体由来の石英や、シラスに含まれる石英等の結晶質の粒子(以下、結晶質粒子という。)は、上記焼成工程において、融点が高いため、ほとんどが溶解せず、未溶融領域としてガラス相中に取り込まれる。その未溶融領域は、後述するように木質灰に含まれる重金属の溶出防止に寄与する。この重金属の溶出防止の観点から、原料粉体において、石英等の結晶質粒子の配合量は、内割で33～85質量%であることが好ましく、特に38～78重量%であることがより好ましい。

【0030】

なお、木質灰とシラスとの混合は、メカノケミカル反応を伴うことが好ましい。メカノケミカル反応とは、木質灰の粒子と、シラスの粒子とが、激しく衝突したり高温で擦れ合ったりすることで、両粒子が部分的に一体化する等の現象を指す。メカノケミカル反応により、木質灰の粒子がシラスの粒子と複合化することで、重金属の溶出を抑える効果を高めることができる。

【0031】

メカノケミカル反応を効率的に生じさせるには、例えば、木質灰とシラスとの混合に、被混合物に高い剪断力を付与できるヘンシェルミキサ(日本コークス工業株式会社)を用いるとよい。また、木質灰とシラスの各々の粉碎と、両者の混合とを一度に行える粉碎機を用いてもメカノケミカル反応を生じさせることができる。

【0032】

(b)成形工程

次に、上述のようにして得られた原料粉体にバインダを加えたものを成形し、成形体を得る。

【0033】

バインダには、無機系のもの、特に水ガラスとホウ酸の少なくともいずれかを用いることが好ましい。水ガラスは、原料粉体を構成する粒子を結合するのみならず、後の焼成工程において、より低い温度での上記ガラス相の形成に寄与し、重金属の溶出を抑える効果を一層高める。ホウ酸は、アルカリ成分やシリカ成分と化合してガラス相を形成しやすく

10

20

30

40

50

、融点を低下させる働きがある。

【0034】

バインダに水ガラスを用いる場合、その添加量は、原料粉体100質量%に対する外割で、5質量%～15質量%であることが好ましい。5質量%以上とすることで、成形体の保形性を向上でき、15質量%以下に抑えることで、後に成形体を焼成して得られる人工原料の強度を高めることができる。両効果の兼ね合いの観点から、水ガラスの添加量は、外割で10質量%～12質量%であることがより好ましい。

【0035】

また、バインダにホウ酸を用いる場合、その添加量は、原料粉体100質量%に対する外割で、2.5質量%～7.5質量%であることが好ましい。2.5重量%以上とすることで、成形体の融点を降下させ、人工原料の密度を向上でき、7.5質量%以下に抑えることで、過剰添加のマイナス要因である気孔増加による人工原料の密度低下を抑え、人工原料の強度を高めることができる。両効果の兼ね合いの観点から、ホウ酸の添加量は、外割で3質量%～6質量%であることがより好ましい。

【0036】

なお、ホウ酸と水ガラスとを併用してもよく、その場合でも各々の添加量は上記の値であることが好ましい。

【0037】

成形の具体的な方法としては、例えば造粒を行うことができる。造粒とは、原料粉体を、バインダを用いて粒状に成形する操作を言う。造粒には、例えば、容器内で原料粉体を転動させる転動式、容器内で羽根を用いて原料粉体を攪拌させる攪拌式、容器内に風を送り込んで原料粉体を流動化させる流動層式、液状のバインダで練り込まれた原料粉体又は粉末状のバインダと混ぜ合わされた原料粉体を型枠内で加圧し、成形する加圧成形式といった種々の方式の造粒機を使用できる。

【0038】

例えば、転動式の造粒機であるパン型造粒機内で、原料粉体を転動させながら、これに液状のバインダを滴下することで、上記成形体を形成できる。また、加圧式の造粒機としてペレタイザやブリケッタを用いることで、バインダが加えられた原料粉体を加圧によって押し固められた成形体を得ることができる。加圧式の造粒機を用いると、転動式の造粒機を用いる場合よりも、緻密で高強度の人工原料を得ることができる。なお、バインダとして粉末状のもの、例えばホウ酸粉のみを用いる場合は、加圧式の造粒機で乾式造粒を行うこともできる。また、上記原料粉体を得る為の混合と造粒とを連続して行える混合造粒機を用いてもよい。

【0039】

上記成形体の形状は、特に限定されない。例えば、アーモンド形、凸レンズ形、ピロー形、球形、又はフィンガ形といった形状の成形体を得ることができる。

【0040】

成形体のサイズも特に限定されず、最終製品である人工原料の用途に応じて、所望のサイズの成形体を形成することができる。例えば、最終製品である人工原料をコンクリート等の骨材として用いる場合は、粒径0.5mm以上、30mm以下のサイズの成形体を形成してもよい。

【0041】

本明細書において、粒子の粒径がd以上とは、粒子がJIS Z 8801に規定する目開きdの篩上に残る粒度であることを意味し、粒子の粒径がd未満とは、粒子が同篩を通過する粒度であることを意味する。

【0042】

なお、得られた成形体には、ホウ酸よりなる粉末（以下、ホウ酸粉という。）をまぶしつけることが好ましい。ホウ酸粉は、後の焼成工程にて、シラスと反応しホウケイ酸ガラスを形成する。このホウケイ酸ガラスは、焼成後において、主として、原料粉体の粒子の表面を外殻状に覆う形態となり、重金属の溶出を抑える効果を高める。かかる効果を確実に

10

20

30

40

50

に得る為に、ホウ酸粉の添加量は、成形体 100 質量%に対する外かけで、0.5 質量%以上であることが好ましい。

【0043】

なお、成形は、上述した造粒に限られない。例えば、原料粉体にバインダを加えたものを、型枠内で加圧することで、ブロック状又はレンガ状の成形体を形成してもよい。

【0044】

(c) 焼成工程

次に、上述のようにして得られた成形体、又はホウ酸粉がまぶし付けられた成形体を、シラス及びバインダを含むマトリックス源が溶融する温度以上の温度で焼成し、人工原料となす。人工原料は、成形体が焼結してなる焼成体の集合体である。

【0045】

焼成には、例えば、ロータリーキルン、トンネルキルン、ローラーハウスキルン、流動床、グレート式焼成炉、流動焙焼炉等を用いることができる。

【0046】

シラス及びバインダを含むマトリックス源が溶融する温度は、シラスの粒度、バインダの種類や添加量、ホウ酸粉を添加する場合はホウ酸粉の添加量、木質灰中のアルカリ成分の量や成形体のサイズといった条件に依存する。かかる条件を考慮し、成形体に対応する形状の焼成体を得るにあたり、どのような焼成温度を設定すればよいかは当業者に理解できるであろう。焼成温度は、例えば、800 以上、1200 未満とすることができる。

【0047】

シラス、木質灰、及びバインダ成分は、焼成によりガラス相のマトリックスを形成する。この溶融過程は、シラスと木質灰中のアルカリ成分やバインダが混合・接触するシラス粒子や石英粒子の粒子界面で始まる。そして、木質灰中のセレンやクロム等の有害重金属を含む粒子と、熱媒体やシラス等に由来する石英等の結晶質粒子と、シラスに含まれる火山ガラスのうち相対的に粒度の大きい粒子とを完全に覆い尽くすようにマトリックス源が比較的均一に溶融し、一体化する。この場合、結晶質粒子や上記火山ガラスの粒子は、界面反応を起こすが、粒子が完全には溶融せず芯部は元の構造を残している。焼成後、上記マトリックス源が溶融することで形成されるマトリックスは、木質灰に含まれる重金属を含む粒子を覆ったガラス相の形態で安定化する。

【0048】

なお、上述した完全には溶融しない粒子からなる未溶融領域は、後述するように、重金属の溶出を防止する効果が高める役割を果たす。この未溶融領域の焼成体に占める割合は、例えば、原料粉体に占める結晶質粒子の割合によって調整できる。焼成体に占める未溶融領域の割合は、例えば、30～90 質量%とすることができる。

【0049】

なお、シラスそのものの溶融温度は、1200 以上と高い。しかし、シラスをバインダ及び木質灰と組み合わせることで、シラスと、バインダ成分の水ガラスやホウ酸と、木質灰中のアルカリ成分とが接触する界面から溶融して、シラス単独で溶融する温度よりも融点が下がる。この為、1000 以下というエネルギーコストの抑えられる低温で、有害重金属をガラスマトリックスに封じ込めることができる。

【0050】

以上で、人工原料が得られる。人工原料は、例えば、コンクリートの骨材といった建築資材として用いることができる。ここで建築資材とは、建築物を建てる時に使用される材料を指す。また、人工原料は、建築資材の他にも、道路や鉄道軌道用の路盤材料、盛土や埋立地を造成する土工材料、造園における敷石等として活用することができる。但し、用途は特にこれらに限定されない。

【0051】

人工原料を骨材として用いる場合、この骨材としての人工原料と、水硬性セメントとを含む粉体組成物を得ることができる。また、粉体組成物は、これらの他、骨材間を埋める

10

20

30

40

50

マトリックスを構成する微粉等を含んでもよい。

【 0 0 5 2 】

なお、水硬化セメントには、例えば、ポルトランドセメント、フライアッシュセメント、シリカセメント、アルミナセメント等を用いることができる。

【実施例】

【 0 0 5 3 】

[比較試験]

実施例の説明に先立ち、木質バイオマスの燃焼灰の重金属溶出特性について説明する。

【 0 0 5 4 】

バイオマスボイラから取り出した木質バイオマスの燃焼灰について、六価クロムとセレンの溶出量を調べた。環境省の土壤環境基準の指針に基づき、試料と蒸留水を、1 [g] : 10 [m L] の割合で混合したものを6時間攪拌し、それをろ過したものを検液とした。この検液について、六価クロムについてはジフェニルカルバジド法により、またセレンについてはジアミノベンジジン法により、それぞれ吸光光度計を用いて溶出量を測定した。

【 0 0 5 5 】

測定の結果、六価クロムの溶出量は、1.26 [m g / L] であり、土壤環境基準に規定する基準値0.05 [m g / L] を上回った。また、セレンの溶出量は、0.06 [m g / L] であり、これについても土壤環境基準に規定する基準値0.01 [m g / L] を上回った。従って、木質バイオマスの燃焼灰は、このままでは環境に対する安全性に問題がある。なお、上記試料には、粒度調整していない木質バイオマスの燃焼灰を用いた。粉碎され粒度調整された木質バイオマスの燃焼灰を試料に用いた場合は、重金属の溶出量がさらに増える可能性がある。

【 0 0 5 6 】

[人工原料の実施例]

以上の結果を踏まえ、上記木質バイオマスの燃焼灰を用いて、環境に対する安全性が十分に高められた人工原料を以下の手順で作製した。

【 0 0 5 7 】

まず、振動ミル（中央化工機株式会社製、B M C - 1 5 型）を用いた粉碎で平均粒径98 μ mに粒度調整した木質バイオマスの燃焼灰と、同じ振動ミルを用いた粉碎で平均粒径82 μ mに粒度調整したシラスとを準備した。

【 0 0 5 8 】

次に、かかる木質バイオマスの燃焼灰とシラスとを、木質バイオマスの燃焼灰/シラス質量値が6/1（シラス含有量で14.3質量%）となる条件で配合し、ヘンシェルミキサ（日本コークス工業株式会社製、F M 2 0 C / I）で混合して原料粉体となした。ヘンシェルミキサによれば、木質バイオマスの燃焼灰とシラスとを均質に混ぜ合わせるのみならず、両者に既述のメカノケミカル反応を生じさせることができる。

【 0 0 5 9 】

次に、得られた原料粉体をパン型造粒機（アズワン株式会社製、D P Z - 0 1 R）の傾斜させたパン上に投入し、パンを回転させながら、原料粉体にJ I S K 1 4 0 8に規定する3号水ガラス50%濃度の水溶液を滴下した。水ガラスの添加量は、原料粉体100質量%に対する外割で3.2質量%（ケイ酸ソーダ）とした。水ガラスの結合力でパン上に核が形成され、核が原料粉体の回転に伴って成長し、成形体となる。こうして、各々粒径2 mm以上の粒状の成形体を形成した。

【 0 0 6 0 】

次に、パンを回転させたまま、成形体にホウ酸粉を添加した。ホウ酸粉の添加量は、成形体100質量%に対する外割で5.3質量%とした。パンの回転に伴い、各成形体にホウ酸粉がまぶし付けられた。

【 0 0 6 1 】

次に、ホウ酸粉がまぶし付けられた成形体を、乾燥機（エスペック株式会社製、S T -

120)において80 で2時間乾燥させたのち、電気炉(アドバンテック東洋株式会社製、SDRP-26)において975 で30分間焼成し、人工原料を得た。人工原料を構成する焼成体の粒径は、2mm以上であった。

【0062】

[人工原料の重金属溶出特性]

次に、得られた人工原料の環境安全性を確認する為に、人工原料を粒径150µm未満に微粉碎した試料について、上記比較試験の場合と同様にして、重金属の溶出量を測定した。測定結果を上記比較試験の結果と共に下記表1に示す。

【0063】

【表1】

10

	実施例 (人工粒状原料)	比較実験 (木質バイオマスの燃焼灰)
六価クロム溶出量 [mg/L]	0.018	1.26
セレン溶出量 [mg/L]	基準値未満	0.06

【0064】

表1に示すように、人工原料の重金属溶出量は、六価クロムとセレンのいずれについても土壤環境基準に規定する基準値未満であることはもちろん、木質バイオマスの燃焼灰の溶出量より大きく減少しており、重金属の溶出を抑制する効果が確認された。

20

【0065】

[焼成体の内部構造]

また、人工原料を構成する焼成体の内部構造を確認する為に、焼成体の断面をSEM(走査型電子顕微鏡)像とCOMPO(反射電子組成)像の同時観察が可能な装置を用いて観察した。

【0066】

図1(A)に、焼成体の断面のSEM像を示し、図1(B)に、同断面のCOMPO(反射電子組成)像を示す。図1(B)に示すように、焼成体は、マトリックス10中に、未熔融領域20と、気孔30とを有する。

30

【0067】

マトリックス10は、既述のように、主としてシラスと水ガラスとが、木質灰のアルカリ成分と共に溶解することで生成されたガラス相よりなる。

【0068】

未熔融領域20は、シラスに含まれていた火山ガラスの粒子のうち、粒径が大きい為に焼成工程で溶解しきれずに元の形を残したものの、又はシラス若しくは木質灰に含まれていた石英等の結晶質粒子からなる。

【0069】

なお、未熔融領域20のうち火山ガラスの粒子からなるものと、マトリックス10とは、共にガラス質であるが、図1(B)に示すように、COMPO像の輝度によって、両者を判別することができる。

40

【0070】

図2(A)は、図1(A)よりも観察倍率を高めたSEM像を示し、図2(B)は、同SEM像に対応するCOMPO像を示す。図2(B)に示すように、マトリックス10中には、図1(B)にも示した未熔融領域20とは別に、相対的に輝度の高い高輝度領域(以下、高輝度領域と称す)40が認められた。高輝度領域40の輝度が、マトリックス10や未熔融領域20よりも高いことは、高輝度領域40が相対的に原子番号の大きな元素で構成されていることを意味する。なお、図2(A)で、高輝度領域40が判別できないことは、表面形状の凹凸を濃淡のコントラストで示すSEM像であるからであり、マトリ

50

ックス10より原子番号の大きな元素の存在の領域を示した高輝度領域40がマトリックス10と粒界が隙間無く溶着して一体化していることを示している。

【0071】

また、電子線マイクロアナライザ（EPMA）を用いて、上記焼成体の断面からの特性X線の波長と強度に基づいて、高輝度領域40を構成する元素の種類と濃度を調べた。その結果、高輝度領域40においては、それを取り巻く周辺の組織よりも、Crの濃度が相対的に高いことが認められた。また、高輝度領域40においては、それを取り巻く周辺の組織よりも、Fe及びMnの濃度も相対的に高いことが認められた。

【0072】

このことから、高輝度領域40は、ステンレスに由来する成分で形成されていると考えられる。例えば、木質バイオマスの燃焼炉における炉心管壁を構成するステンレス成分が、酸化や腐食により剥離して木質灰に混入する場合がある。このステンレス成分に起因して高輝度領域40が現れたと考えられる。なお、ステンレス中のCrは、木質バイオマスの燃焼時に酸化されて、六価クロムとなる。従って、高輝度領域40は六価クロムを含有する粒子からなると考えられる。

【0073】

なお、セレンについては、含有量が少なすぎた為、EPMAで検出できなかった。但し、燃焼灰に含まれていたセレン（表1の比較実験の欄参照）についても、六価クロムと同様、マトリックス10によって封止された形態で、人工原料中に存在していると考えられる。

【0074】

以上のように、人工原料を構成する焼成体は、重金属を含有する粒子からなる高輝度領域40と、石英又は火山ガラスの粒子からなる未熔融領域20と、高輝度領域40及び未熔融領域20を覆うガラス相よりなるマトリックス10とを内部に有する。

【0075】

重金属を含有する粒子が、ガラス相よるなるマトリックス10で覆われている為、重金属の溶出が抑えられる。また、石英又は火山ガラスの粒子からなる未熔融領域20も、重金属の溶出防止に寄与する。この理由は次の通りである。焼成体の断面内で、重金属を含有する高輝度領域40は、未熔融領域20に囲まれている。この為、仮に高輝度領域40から重金属が溶出する場合、重金属は未熔融領域20の周りを迂回する必要がある。即ち、未熔融領域20は、焼成体の内部から外部に至る重金属の溶出の経路長を延ばす遮蔽物の働きをもつ。この為、重金属が溶出し難くなる。以上の結果、表1で六価クロム及びセレンの溶出量が基準値未満に抑えられたと考えられる。

【0076】

[焼成体の絶乾密度、表乾密度、及び吸水率]

また、人工原料を構成する焼成体の絶乾密度、表乾密度、及び吸水率を測定したところ、絶乾密度 = $2.01 [g/cm^3]$ 、表乾密度 = $2.12 [g/cm^3]$ 、吸水率 = $5.46 [%]$ であった。このように、焼成体は、高密度かつ低吸水率を達成していることが確認された。

【0077】

これは、焼成体の内部組織が、上記ガラス相で緻密化されていることの表れである。なお、木質灰を単独で造粒し焼成しても、多孔質化するのみであった。焼成体が高密度かつ低吸水率であることは、これが高強度で水が浸透し難いことを表す。この為、人工原料は、特にコンクリート用骨材として用いるに適する。

【0078】

[粉体組成物及びコンクリートの実施例]

そこで、上記実施例で得られた人工原料を骨材に用いて、粉体組成物を製作した。

【0079】

具体的には、粒径5mm以上の粗骨材としての上記人工原料を、粒径5mm未満の細骨材としての川砂、及び水硬性セメントとしてのポルトランドセメントと共に混合し、粉体

10

20

30

40

50

組成物となした。粗骨材と細骨材の含量 100 質量%に占める細骨材の割合は、48 質量%とした。また、粉体組成物 100 質量%に占めるポルトランドセメントの割合は、13 質量%とした。

【0080】

次に、上記粉体組成物に、水の質量/ポルトランドセメントの質量の値(W/C%)が48%となる条件で、水を添加して混練し、泥しょう物となした。そして、かかる泥しょう物を型枠に流し込んで、7日間養生させ、コンクリートを得た。

【0081】

次に、得られたコンクリートの圧縮強度を、JISA1108に規定する方法で測定したところ、約30[N/mm²]であった。この値は、上記粗骨材としての上記人工原料を、最大粒径15mmの砂利に置き換え、同様にして製作した従来のコンクリートの圧縮強度と比べて遜色なく、本実施例に係るコンクリートは、例えば建築資材に用いるものとして十分な強度を備えることが確認された。

【0082】

また、環境安全性を確認する為に、本実施例に係るコンクリートを粒径150μm未満に微粉碎した試料について、上記表1を参照して説明した溶出試験と同じ要領で、重金属の溶出量を測定した。その結果、六価クロムの溶出量は、表1に示す値未満であることが確認され、セレンについても、土壤環境基準に規定する基準値0.01[mg/L]未満であることが確認された。

【0083】

本発明は、その広義の精神と範囲を逸脱することなく、様々な実施形態及び変形が可能とされる。上記実施形態と実施例は、本発明を説明する為のものであり、本発明の範囲を限定するものではない。本発明の範囲は、実施形態と実施例ではなく、請求の範囲によって示される。請求の範囲内及びそれと同等の発明の意義の範囲内で施される様々な変形が、本発明の範囲内とみなされる。

【符号の説明】

【0084】

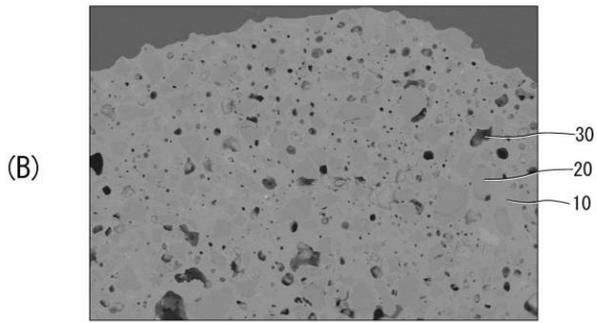
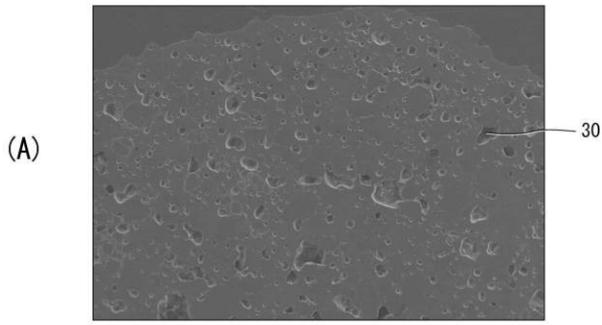
- 10 マトリックス(第3の領域)、
- 20 未熔融領域(第2の領域)、
- 30 気孔、
- 40 高輝度領域(第1の領域)。

10

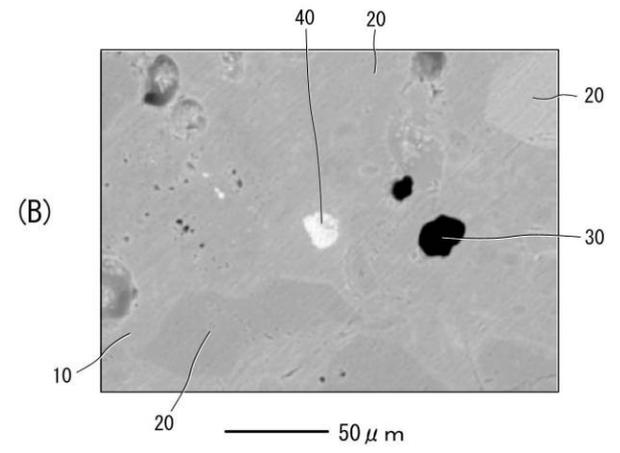
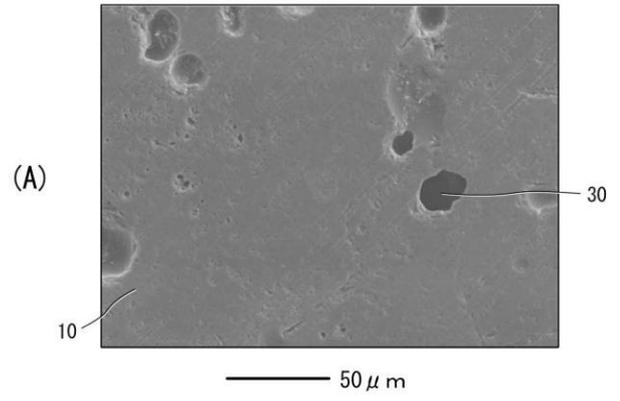
20

30

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 9 B 3/00 (2006.01) B 0 9 B 3/00 3 0 1 M
C 0 9 K 17/02 (2006.01) C 0 9 K 17/02 P

(72)発明者 山口 明伸
鹿児島県鹿児島市郡元一丁目21番24号 国立大学法人 鹿児島大学内

(72)発明者 袖山 研一
鹿児島県霧島市隼人町小田1445-1 鹿児島県工業技術センター内

(72)発明者 吉村 幸雄
鹿児島県霧島市隼人町小田1445-1 鹿児島県工業技術センター内

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開2013-056980(JP,A)
特開平07-080432(JP,A)
特開2015-098432(JP,A)
特開平11-012058(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 4 B 2 / 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
E 0 2 D 3 / 1 2
B 0 9 B 3 / 0 0
C 0 9 K 1 7 / 0 0 - 1 7 / 1 0