

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 11 月 17 日 (17.11.2005)

PCT

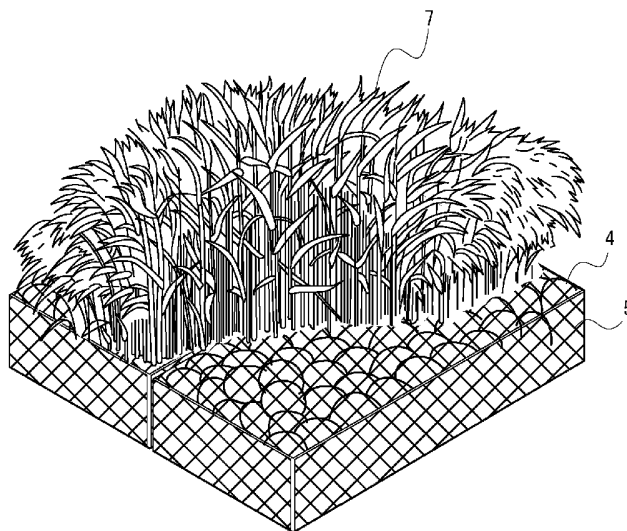
(10) 国際公開番号
WO 2005/108680 A1

- (51) 国際特許分類: **E02B 3/08, 3/14,** (71) 出願人 (日本についてのみ): 埼玉県 (Saitama Prefectural Government) [JP/JP]; 〒3309301 埼玉県さいたま市浦和区高砂 3 丁目 1 5 番 1 号 Saitama (JP).
C02F 1/28, 3/10, 3/32, 3/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008718
- (22) 国際出願日: 2005 年 5 月 12 日 (12.05.2005) (71) 出願人 および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者 (日本, 米国についてのみ): 木持 謙 (KIMOCHI, Yuzuru).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (72) 発明者; および
- (30) 優先権データ: 特願2004-142178 2004 年 5 月 12 日 (12.05.2004) JP (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 正田 武則 (MASADA, Takenori). 常田 聡 (TSUNEDA, Satoshi).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東組 (Azumagumi Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒5013723 岐阜県美濃市 2 2 0 7 - 7 Gifu (JP). 学校法人 早稲田大学 (Waseda University). (74) 代理人: 三好 秀和 (MIYOSHI, Hidekazu); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 2 番 8 号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: WATER CONTROL STRUCTURE, CONCRETE BLOCK FOR WATER CONTROL CONSTRUCTION, AND METHOD OF WATER CONTROL CONSTRUCTION THEREWITH

(54) 発明の名称: 水制構造物、水制工用コンクリートブロック、およびこれらを用いた水制工法



(57) Abstract: A water control structure that excels in not only material strength and economic advantage but also properties contributory to water cleanup, such as adsorption capacity and microbe fixing capability, having a water cleaning material suitable for water control construction used as a filler stone in a gabion or mattress. Further, there is provided a concrete block for water control construction, in which the water cleaning material is used. Still further, for application of a water control construction using these, there is provided a water cleaning material of high strength excelling in ammonia adsorptivity and microbe attachability obtained by mixing together a binder and zeolite as essential raw materials and firing the mixture, in which the zeolite content of the composition is <math>\geq 50\text{ wt.}\%.

(57) 要約: 材料強度および経済性に優れ、なおかつ吸着性や微生物固定化性などの水質浄化に寄与する特性に優れた、水制工用として好適な水質浄化体を籠工や沈床工の詰石として用いた水制構造物、当該水質浄化体を

[続葉有]



WO 2005/108680 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

用いた水制工用コンクリートブロック、およびこれらを用いた水制工法を提供するために、バインダーとゼオライトとを必須原料として混合、焼成してなり、かつ組成中のゼオライト成分が50重量%未満である、高強度でかつアンモニア吸着性および微生物付着性に優れた水質浄化体を提供する。

明 細 書

水制構造物、水制工用コンクリートブロック、およびこれらを用いた水制工法

技術分野

[0001] 本発明は、特定組成のゼオライト含有水質浄化体を河川や湖沼における護岸工や沈床工等の水制工に用いられる竈や枠に充填してなる水制構造物、当該水質浄化体が表面に固着された水制工用コンクリートブロック、およびこれらを用いた水制工法に関する。

背景技術

[0002] 河川や湖沼における護岸や護床などの水制工には様々な方法があるが、古くから知られる工法としては、例えば、直方体や円筒形状の竈に玉石や割石などの詰石を行い、これを設置するふとん竈工や蛇竈工、木材製、コンクリート製、鋳鉄製の枠を組み立て、その内部に詰石を行う粗朶沈床工、木工沈床工、改良沈床工などがある。また、高度成長期以後には、施工の効率性や強度が重視されるようになり、主にコンクリートを用いた水制工が上記竈工や沈床工に代わって広く用いられるようになった。

[0003] しかし、コンクリートを主に用いた水制工は、そこに生息する多様な生物の生態系を破壊してしまう恐れがあり、近年高まっている自然環境を保護し、創出するという思想の流れに逆行するものである。そこで、近年では、多様な生物が生息するに適した環境を提供することができる上記竈工や沈床工が見直されつつあり、これらの施工性、強度、水質浄化性などを改良した様々な技術が開発されている（例えば、日本国特開10-77620号公報、日本国特開2001-55716号公報、日本国特開2001-140240号公報）。さらに、コンクリートのメリットを生かしつつ、自然環境にも配慮したコンクリートブロックによる水制工法も開発されている（例えば、日本国特開2000-328574号公報）。

[0004] 一方、水質、土壌、大気汚染の原因物質を吸着することのできる環境調和型材料としてゼオライトが注目されている。このゼオライトは、マイクロ多孔質のアルミノシリケート

結晶の総称であり、1nm以下のマイクロ細孔とその骨格のもつ負電荷により、優れた分子吸着・ふるい作用、イオン交換作用を示すため、水質浄化体として広く用いられている。

[0005] ゼオライトの特性を生かした水質浄化体は、通常、ゼオライトをバインダーや水と共に混練、成形、焼成して得られる焼成体である。このような焼成体に関する従来技術としては、例えば、ゼオライトの吸着、触媒性能を確保するためにバインダー含有量を減少させ、ゼオライト含有量を可能な限り高めようとするもの（例えば、日本国特開2－160616号公報）やセピオライト型粘土やアタパルジャイト型粘土などの特殊なバインダーを用いることで用途に応じた多孔性と材料強度を確保しようとするもの（例えば、日本国特開11－246282号公報）などが挙げられる。

[0006] また、ゼオライトを河川・湖沼などの水質浄化に利用する技術として、日本国登録実用新案第3093415号公報や日本国特開2000－26488号公報のごとく、護岸コンクリート材料に石炭灰から合成されたゼオライト粉末を混入したものも提案されている。

発明の開示

[0007] 上記竈工や沈床工においては、その竈や枠内に充填されている詰石の表面に自然に付着する微生物の作用により水質浄化機能を発揮するものであるが、詰石として一般的に用いられている玉石や割石などの自然石は、微生物の担持体として特段に優れているものではなく、また、それ自体が有効な水質浄化機能を有するものではないから、微生物膜の付着状況に応じて水質浄化機能が大きく左右されることになり、その機能は決して優れているとはいえない。従来技術においては、竈や枠内における自然石の配置や大きさ、充填割合などを種々変更したり、自然石に植物を植生させたりすることで、その水質浄化機能を向上させようとするものが大半であるが、自然石を詰石として用いている以上、飛躍的な水質浄化機能の向上を望むことができないことは上記理由から明らかである。したがって、竈工や沈床工における水質浄化機能を飛躍的に向上させるためには、水制工用として適した性質を有する水質浄化体を開発し、これを詰石として用いる必要があるといえる。水制工用として適した性質を有する水質浄化体には、優れた水質浄化機能を有することはもちろん、自然の生

態系を破壊する可能性の低い原料組成であること、長期にわたり水に曝されてもその形状を容易に失うことない優れた強度を有すること、メンテナンスフリーで長期にわたりその機能を維持できること、大量生産が可能で低コストであることなど、様々な特性が要求される。

[0008] ここで、上記従来技術のゼオライト含有焼成体を水質浄化体として用いることが考えられるが、従来型の焼成体は、ゼオライトを主成分として50重量%以上使用したり、特殊な粘土を使用したりするために高価なものになってしまう。さらに、ゼオライトを主成分として50重量%以上配合すると可塑性が著しく失われてしまうため、有機バインダーを配合する必要があるが生じるが、焼成体の材料強度は低下し製造コストは高くなってしまう。また、焼成体の強度を確保するために800～1200℃の高温で焼成を行っているが、これによりゼオライトが非晶質化し、本来ゼオライトが持つ有用な化学的特性を損なってしまうという問題がある。さらに、材料強度と成形自由度を両立させることが困難であるという問題もある。

[0009] さらに、ゼオライトは、イオン交換作用により優れたアンモニア吸着能力を有するが、吸着力が強いため、微生物による再生は困難であると言われてきた。これを水質浄化に適用するためには、再生の問題が解決されなければならない。特に河川・湖沼・池などの直接浄化に用いる場合には、吸着破過するごとに水中から取り出して処理を施すようではコストの面だけを考えてもとても実用化には至らない。すなわち、水中に設置されたゼオライト吸着体は、吸着した NH_4^+ を微生物の働きにより脱着、硝化、さらには脱窒まで効率良く行えるような生物相が形成されることが重要となる。

[0010] 以上のような理由により、従来型の焼成体はコストや強度の観点から水制工用として適した性質を有する水質浄化体であるとはいえない。

[0011] また、コンクリートにゼオライトを含有させたものに関しては、コンクリート中のアルカリ環境下ではゼオライト結晶構造が長期間安定を保つことはなく、ゼオライト本来が持つ有用な化学特性を損なってしまうという問題点がある。また、ゼオライトの吸水性によりコンクリートのワーカビリティが低下するため、コンクリート内に配合できるゼオライト量は対セメント量の10～20wt%が限界であり、結果として成形体に含まれる純粋なゼオライト成分はわずかとなり、成形物としてゼオライトの特性を発揮することは難し

いと考えられる。

- [0012] 上記を鑑みて、本発明は、生態系を破壊する恐れがない原料のみを用い、大量生産が可能で、低コストで、コンクリートと同等以上の強度を有し、成形自由度が高く、なおかつ半永久的にメンテナンスフリーで優れた水質浄化機能を維持するこのできる、水制工用として好適な水質浄化体を開発し、これを竈工や沈床工の詰石として用いた水制構造物、当該水質浄化体を用いた水制工用コンクリートブロック、およびこれらを用いた水制工法を提供することを目的とする。
- [0013] 上記課題を解決するために鋭意検討した結果、発明者らは、バインダー材料の厳選とその調合割合により多孔性と強度特性という相反する特性を同時に満たし、なおかつ成形性や低コストといった要求をも満たした水質浄化体を製造することに成功し、本発明を為すに至った。
- [0014] すなわち、本発明は、下記(1)～(23)に記載の事項をその特徴とする。
- [0015] (1)バインダーとゼオライトとを必須原料として混合、焼成してなり、かつ組成中のゼオライト成分が50重量%未満である水質浄化体を水制工に用いる竈または枠に充填してなることを特徴とする水制構造物。
- [0016] (2)前記バインダーが、可塑性粘土原料および／または釉原料を含むことを特徴とする上記(1)記載の水制構造物。
- [0017] (3)前記可塑性粘土原料が木節粘土、蛙目粘土、カオリン、頁岩粘土、陶石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする上記(2)に記載の水制構造物。
- [0018] (4)前記可塑性粘土原料の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする上記(2)または(3)記載の水制構造物。
- [0019] (5)前記釉原料が、長石、マグネサイト、ドロマイト、石灰石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする上記(2)記載の水制構造物。
- [0020] (6)前記ゼオライトが天然ゼオライト、合成A型ゼオライト、合成X型ゼオライト、合成Y型ゼオライト、石炭灰合成A型ゼオライト、石炭灰合成X型ゼオライト、石炭灰合成Y型ゼオライトからなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする上記(1)～(5)のいずれかに記載の水制構造物。

- [0021] (7)前記水質浄化体の焼成時の温度が500～700℃であることを特徴とする上記(1)～(6)のいずれかに記載の水制構造物。
- [0022] (8)前記水質浄化体の比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ曲げ強度が2MPa以上であることを特徴とする上記(1)～(7)のいずれかに記載の水制構造物。
- [0023] (9)前記水質浄化体の形状が中空形状であることを特徴とする上記(1)～(8)のいずれかに記載の水制構造物。
- [0024] (10)前記水質浄化体に植物が植生していることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の水制構造物。
- [0025] (11)前記植物がヨシ、ガマ、マコモからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする上記(10)に記載の水制構造物。
- [0026] (12) バインダーとゼオライトとを必須原料として混合、焼成してなり、かつ組成中のゼオライト成分が50重量%未満である水質浄化体がコンクリートブロック表面上に固着されていること、および／またはコンクリートブロック表面部に配したポーラスコンクリート内部に含まれていることを特徴とする水制工用コンクリートブロック。
- [0027] (13)前記バインダーが、可塑性粘土原料および／または釉原料を含むことを特徴とする上記(12)記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0028] (14)前記可塑性粘土原料が木節粘土、蛙目粘土、カオリン、頁岩粘土、陶石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする上記(13)に記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0029] (15)前記可塑性粘土原料の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴する上記(13)または(14)記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0030] (16)前記釉原料が、長石、マグネサイト、ドロマイト、石灰石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする上記(13)に記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0031] (17)前記ゼオライトが天然ゼオライト、合成A型ゼオライト、合成X型ゼオライト、合成Y型ゼオライト、石炭灰合成A型ゼオライト、石炭灰合成X型ゼオライト、石炭灰合成Y型ゼオライトからなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする上記(12)～(16)のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。

- [0032] (18)前記水質浄化体の焼成時の温度が500～700℃であることを特徴とする上記(12)～(17)のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0033] (19)前記水質浄化体の比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ曲げ強度が2MPa以上であることを特徴とする上記(12)～(18)のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0034] (20)前記水質浄化体の形状が中空形状であることを特徴とする上記(12)～(19)のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0035] (21)前記水質浄化体に植物が植生していることを特徴とする上記(12)～(20)のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0036] (22)前記植物がヨシ、ガマ、マコモからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする上記(21)に記載の水制工用コンクリートブロック。
- [0037] (23)上記(1)～(11)のいずれかに記載の水制構造物および／または上記(12)～(22)のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロックを河川や湖沼の岸または底に設置することを特徴とする水制工法。
- [0038] 本発明によれば、水制工における詰石として好適な水質浄化体、これを用いた水制構造物および水制工用コンクリートブロックを提供することが可能となり、その結果、低コストで、高効率でかつ低消費エネルギーの水質浄化を行うことができ、かつ自然環境の保全と創出にも大きく貢献することのできる水制工を提供することが可能となる。
- [0039] また、本発明によれば、石炭灰などの廃棄物原料から合成するゼオライトを利用することもできるため、循環型社会構築に大きく寄与することが可能となる。
- [0040] 本出願は、同出願人により先にされた日本国特許出願、すなわち、2004-142178号(出願日2004年5月12日)に基づく優先権主張を伴うものであって、この明細書を参照のためにここに組み込むものとする。

図面の簡単な説明

- [0041] [図1]図1は、本発明における水質浄化体の一実施形態を示す斜視図である。
- [図2]図2は、本発明の水制工用コンクリートブロックの一実施形態を示す斜視図である。

[図3]図3は、本発明の水制構造物の一実施形態を示す斜視図である。

[図4]図4は、本発明の水制構造物に植物を植生させた状態の一実施形態を示す斜視図である。

[図5]図5は、本発明の水制構造物に植物を植生させた状態の一実施形態を示す斜視図である。

[図6]図6は、本発明の水制構造物を河岸に多段的に積み上げて護岸した状態の一実施形態を示す断面図である。

[図7]図7は、本発明における水質浄化体中のゼオライト配合量(工業X型ゼオライト)とその比表面積の相関を示すグラフである。

[図8]図8は、本発明における水質浄化体のアンモニア吸着量を示すグラフである。

[図9]図9は、本発明における水質浄化体のアンモニア吸着量を示すグラフである。

[図10]図10は、本発明における水質浄化体の微生物付着量を示すグラフである。

[図11]図11は、水質浄化機能評価時における気温と水温を示すグラフである。

[図12]図12は、水質浄化機能評価の結果(窒素濃度の変化)を示すグラフである。

[図13]図13は、水質浄化機能評価の結果(リン濃度の変化)を示すグラフである。

[図14]図14は、実施例サンプルと比較例サンプルの水質浄化機能の差を示すグラフである。

[図15]図15は、水質浄化機能評価における流下方向のヨシの重量分布を示すグラフである。

[図16]図16は、生物再生評価の結果を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

[0042] 本発明の水制構造物は、バインダーとゼオライトとを必須原料として混合、焼成してなり、かつ組成中のゼオライト成分が50重量%未満である水質浄化体を水制工に用いる簗または枠に充填してなることを特徴とするものである。

[0043] 上記バインダーとしては、可塑性粘土原料および／または釉原料を含むものであることが好ましい。

[0044] 上記可塑性粘土原料は、主にカオリナイト、ハロイサイト、セリサイト、モンモリロナイトなどの粘土鉱物をその組成に含むものである。このような可塑性粘土原料は、これ

までも愛知、岐阜、三重などの東海地方、特に、岐阜県東濃地方において陶器用粘土原料として過去数百年にわたり使用されてきたものであり、成形性、多孔性、低温焼結が大変優れている。本発明に用いることのできる可塑性粘土原料としては、例えば、木節粘土、蛙目粘土、カオリン、頁岩粘土、せつ器粘土、赤土、青土、陶石、ベントナイト、ろう石、セピオライト、アタパルジャイトなどが挙げられ、これらは1種または2種以上同時に用いることができる。本発明では、木節粘土、蛙目粘土、カオリン、頁岩粘土、陶石を用いることが好ましく、蛙目粘土、陶石を用いることがより好ましい。また、可塑性粘土原料の粒径を $5\mu\text{m}$ 以下に調整すると、水質浄化体の強度を向上させることができるため特に好ましい。

[0045] 上記釉原料は、一般的に釉薬(ゆうやく)、上薬(うわぐすり)と呼ばれ、陶磁器の表面に施される薄いガラス質のケイ酸混合物である。本発明においては、この釉原料は、水質浄化体を構成しうる一成分であり、その可塑性を調節し、強度増加させ、気孔量の制御を行う効果を有する。このような釉原料としては、特に限定されないが、例えば、カリ長石、ソーダ長石、ペグマタイト長石、アプライト、藻珪(さば)などの長石、マグネサイト、ドロマイト、石灰石、滑石、ウォラストナイト、フリットなどが挙げられ、これらは1種または2種以上同時に用いることができる。本発明においては、コスト抑制や強度発現の観点から、長石、マグネサイト、ドロマイト、石灰石を用いることが好ましい。なお、マグネサイトは、マグネシウムの炭酸塩鉱物であり、別名、菱苦土鉱ともいい、また、ドロマイトは、カルシウムとマグネシウムの炭酸塩鉱物であり、白雲石ともいう。

[0046] バインダーの原料組成は、使用するゼオライト、水質浄化体のコストや所望の強度等により適宜決定すればよく、特に限定されないが、例えば、上記ゼオライトとして工業合成ゼオライトを用いる場合には、成形性を確保するために可塑性粘土原料を必須成分として含むバインダーを用い、釉原料は水質浄化体の強度を向上させる目的で適宜配合しうる。また、ゼオライト成分以外の成分が組成中に含まれ、なおかつその可塑性が元々比較的良好な天然ゼオライトや石炭灰合成ゼオライトを上記ゼオライトとして用いる場合には、釉原料のみをバインダーとして配合することもできる。

[0047] また、可塑性粘土原料と釉原料を混合したバインダーを使用する場合、上記可塑性粘土原料は、バインダー中、30～95重量%含まれることが好ましく、40～70重量

%含まれることがより好ましい。また、上記釉原料は、バインダー中、5～70重量%含まれることが好ましく、20～50重量%含まれることがより好ましい。さらに、可塑性粘土原料と釉原料の最適な配合比は、実際に使用する可塑性粘土原料と釉原料の組み合わせにより異なるため、適宜求めることが望ましい。例えば、水質浄化体の強度や気孔率を優れたものとするために可塑性粘土原料として蛙目粘土を用い、釉原料として長石、ドロマイト、石灰石のいずれかを用いる場合には、蛙目粘土を40～60重量%、長石、ドロマイト、石灰石のいずれかを40～60重量%とすることが好ましく、可塑性粘土原料として蛙目粘土を用い、釉原料としてマグネサイトをを用いる場合には、蛙目粘土を70～90重量%、マグネサイトを10～30重量%とすることが好ましい。

[0048] なお、上記可塑性粘土原料および釉原料に関しては、当業者であれば上記の記述から十分に理解することが可能であると思われるが、より詳細には、「社団法人日本セラミックス協会編、セラミックス工学ハンドブック(第2版)[応用]、技報堂出版株式会社出版」の581頁～585頁および589頁～595頁を参照されたい。

[0049] 本発明における水質浄化体原料に用いるゼオライトとしては、例えば、クリノプチロライト、モルデナイトなどの天然ゼオライト、A型、X型、Y型、USY型(超安定Y型)、ZSM-5などの合成ゼオライトが挙げられるが、500℃以上の耐熱性と100meq/100g以上の陽イオン交換容量もしくは $300\text{m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を備えているものであれば特に限定されない。コストや環境保護の観点からは天然ゼオライトであることが好ましい。また、本発明においては、ゼオライトの各種特性を有する多孔体をゼオライトとして使用しても良い。ゼオライトの特性を有する多孔体とは、例えば、2～50nmの細孔径を有し、かつ細孔径分布が非常に狭いことを特徴とするメソ多孔体(メソポーラス物質)が挙げられ、より具体的には、FSM-16やMCM-41などが挙げられる。

[0050] また、上記ゼオライトとして、石炭灰、溶融スラグ、珪素質汚泥、上下水道汚泥焼却灰、ごみ焼却灰、製紙スラッジ、鋳物スラッジ、凝灰岩、火山灰、砂利くず、アルミドロス、含アルミニウム廃液、含珪素廃液などの廃棄物をアルカリ処理して生成されるゼオライトを使用することもできる。このようなゼオライトとしては、例えば、ホージャサイト、フィリップサイト、水和ソーダライトなどが挙げられ、特に限定されないが、本発明で

は、石炭灰合成ゼオライトを用いることが好ましく、石炭灰合成X型ゼオライト、石炭灰合成Y型ゼオライトおよび石炭灰合成A型ゼオライトのいずれかもしくはこれらを2種以上同時に用いることがより好ましい。石炭火力発電所から発生する石炭灰は年々増加しており、その大半は、現在、セメントの混和剤として有効活用されているが、本発明におけるゼオライトとして用いることで今後も増加するであろう石炭灰を有効に活用することができ、なおかつ、コストや環境保護に貢献することが可能となる。石炭灰は組成としてシリカ分が45～74%、アルミナ分が16～38%含まれるが、ムライト、石英などの結晶質部分はアルカリ水溶液に容易に解けないため、現在のところ石炭灰のX型ゼオライト転換率は約15%であり、この合成率を高めるための研究が継続的に行われているところである。

- [0051] なお、本発明に用いる合成ゼオライトや廃棄物から合成されるゼオライトを製造する方法や原料のケイバン比、アルカリの種類、アルカリ濃度、圧力、攪拌、温度などの条件は、公知の製法や条件でよく、特に限定されない。
- [0052] また、本発明における水質浄化体原料として、上記バインダーおよびゼオライトのほかに、水質浄化体の特性を低下させない範囲で石炭灰を直接加えてもよく、この場合も、石炭灰の有効利用に貢献することができる。なお、本発明に用いる石炭灰、または上記石炭灰合成ゼオライトに用いる石炭灰のケイバン比(シリカ/アルミナ比)などの組成や物性などは特に限定されないが、カルシウム成分が15重量%以下であるものが好ましく、さらに、硫黄、リン、ヒ素の含有量がより少ないものが好ましい。
- [0053] また、本発明における水質浄化体原料には、着色を目的としてクロム、マンガン、コバルト、ニッケル等の遷移金属の酸化物、酸化アンチモン、ベンガラ(酸化鉄)、酸化第二銅などを配合してもよい。さらに、増量材、廃棄物有効利用の観点から、可塑性、焼成体強度を損なわない範囲で、上記廃棄物の他、ガラス粉末、鋳物砂、キラ、セルベン(窯業廃棄物)、石粉(採石製造廃棄物)、スラグ系廃棄物などを配合してもよい。
- [0054] 本発明に用いる水質浄化体は、必須原料であるバインダーとゼオライト、ならびに必要なに応じて添加される各種添加剤を適宜量の水と混練し、所望形状に成形し、焼成することで製造することができる。必須原料それぞれの配合量は、焼成後のゼオラ

イト成分が50重量%未満となるように配合すればよく、特に限定されないが、バインダーを50～98重量%、ゼオライトを50重量%未満とすることが好ましい。これによれば、従来製品よりも低コストであり、多孔性を保持しながらコンクリートと同等以上の強度を有し、なおかつ活性炭を上回るアンモニア吸着性に顕著に優れた水質浄化体を得ることが可能となる。なお、上記ゼオライトの配合量は、通常の合成ゼオライトであれば、その配合量をそのまま水質浄化体中のゼオライト成分とみなすことができるが、天然ゼオライトや石炭灰合成ゼオライトの場合には、ゼオライト成分以外の物質が多く含まれるため、その配合量をそのまま水質浄化体中のゼオライト成分とみなすことはできない。つまり、天然ゼオライトや石炭灰合成ゼオライトの配合量が50重量%を超えていても、水質浄化体に含まれるゼオライト成分が50重量%未満であれば、本発明に用いる水質浄化体として扱うことができる。

[0055] また、上記焼成時における焼成条件としては、水質浄化体の形状、大きさ等により適宜決定すればよく、特に限定されないが、本発明における水質浄化体は、その原料であるバインダーを厳選することで従来と比較して低温度で焼結することが可能となっているため、できる限り低温に設定し、ゼオライトの多孔性を維持することが望ましい。具体的には、500～700℃の温度で30分～2時間程度焼成することが好ましく、A型ゼオライト、X型ゼオライト、Y型ゼオライトおよび石炭灰合成ゼオライトを用いる場合には600～650℃、天然ゼオライトやUSY型ゼオライトなどのハイシリカ型のゼオライトを用いる場合には600～700℃で1時間程度焼成することがより好ましい。焼成温度が500℃未満であると成形体に十分な強度を与えることができず、700℃を越えると曲げ強度は向上するものの、ゼオライトの結晶構造の変化により、イオン交換能力、吸着力の低下が生じ、特に1000℃付近では、ゼオライトが非晶質化してしまうため、その優れた化学特性が全て損なわれてしまう。

[0056] また、上記成形の方法としては、特に限定されないが、例えば、鑄込み成形、プレス成形、押し出し成形、機械ろくろ成形等による成形などの大量製造用セラミックス製造方法により行うことができる。また、その形状や寸法は所望に加工することができ、特に限定されない。

[0057] また、本発明における水質浄化体は、その比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ曲げ

強度が2MPa以上であることが好ましく、比表面積が $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ曲げ強度が3MPa以上であることがより好ましい。

- [0058] 上記のような水質浄化体は、組成中のゼオライト成分の割合を50重量%以下とし、バインダーの配合割合を高めているため、従来のゼオライト含有水質浄化体と比較して、高強度、高成形自由度、低コストを達成することができる。さらに、ゼオライト成分の割合が従来のゼオライト含有水質浄化体と比較して50重量%未満と少ないにもかかわらず、優れた多孔性を実現し、その吸着性能は活性炭と同等以上である。すなわち、本発明に用いる水質浄化体は、生産性、強度、成形自由度、経済性、水質浄化機能の全てに優れるものであり、水制工用の詰石として好適なものであるいえる。
- [0059] また、本発明に用いる水質浄化体は、アンモニア性窒素の吸着性能に優れるばかりでなく、活性炭にも匹敵する微生物固定化能を有するため、水質浄化体に吸着したアンモニア性窒素は、微生物により効率的に硝化・脱着される。それゆえ、水質浄化体の吸着性能を長期にわたり維持することが可能となり、水質浄化機能の向上にも大きく貢献することが可能となる。
- [0060] また、本発明に用いる水質浄化体の形状は、特に限定されないが、中空形状であることが好ましい。中空形状とすることで水との接触面積および水の滞留時間が増加し、水質浄化機能を向上させることが可能となる。また、浄化体表面は凹凸形状であることがより好ましく、これによれば水との接触面積がさらに増加し、微生物の付着性も向上する。図1(a)や(b)には、中空形状の表面に複数の凹凸を有する水質浄化体の一形態を示す。本発明における水質浄化体は、成型自由度が高いため、公知の押出し成型法やプレス成型法により容易に製造することができる。
- [0061] また、本発明における水質浄化体の大きさは、用いる籠や枠の間から抜け出ない大きさであればよく、特に限定されないが、あまり大きすぎると扱い難いだけでなく、比表面積が小さくなり水質浄化機能が低下するため好ましくない。これらのバランスを考慮すると、水質浄化体の最小寸法は $\phi 40\sim 150\text{mm}$ の範囲とすることが好ましい。
- [0062] 上記のような水質浄化体を充填する籠としては、護岸工などの水制工において一般的に用いられているものでよく、例えば、金網や樹脂ネットで構成された直方体形

状のふとん簀、円筒形状の蛇簀などを挙げることができる。同様に、水質浄化体を充填する枠としては、沈床工などの水制工において一般的に用いられているものでよく、例えば、木材やコンクリートを井筒状に組み立てて構成されるものが挙げられる。もちろん、本発明における簀や枠は、これらに限定されることはなく、設置箇所やその他の状況に応じて適宜その材質や形状、大きさを変形したものをを用いることができる。

[0063] また、本発明の水制構造物は、本発明における水質浄化体を上記簀または枠内に充填してなるものであるが、水質浄化体を充填する量は、簀または枠内をすべて該水質浄化体で充填してもよく、また一部に活性炭や水制工に通常用いられる玉石、割石、軽石、客土等を混入させてもよく、特に限定されない。図3には、護岸工に一般的に用いられているふとん簀3内部に水質浄化体4が充填された本発明の水制構造物5の一実施形態を示す。

[0064] また、充填された水質浄化体には植物が植生していることが好ましい。植物を植生させることで、護岸の緑化はもちろん、該植物と微生物の共生作用、ならびに該植物が窒素成分およびリン成分を栄養分として吸い上げる作用により、水質浄化機能のさらなる効率化を図ることが可能となる。ただし、植物に吸収された窒素やリン成分を極力水中に戻さないためには、少なくとも年1回、植物の根を残してこれを刈り取ることが望ましい。

[0065] 水質浄化体に植生させる植物としては、特に限定されないが、水生植物であることが好ましく、ヨシ、ガマ、マコモからなる群から選択される1種以上であることがより好ましく、ヨシであることが特に好ましい。このヨシは根から酸素を放出する特性があるため、水生生物に適した環境を提供することを1つの課題とする本発明にとって最適な植物である。また、植物を植生させる方法としては、使用する植物の種類に応じて最適な方法を適宜決定すればよく、特に限定されないが、例えば、充填された水質浄化体の隙間に植物の苗を差込んだり、種子を蒔いたりすることで植生させることができる。図4には、図3の水制構造物5内部の水質浄化体4に植物7を植生させた状態の一実施形態を、図5には、コンクリート部材を組み立てて構成された枠材8に充填された水質浄化体4に植物7を植生させた状態の一実施形態を示す。

- [0066] 本発明の水制工用コンクリートブロックは、上記の水質浄化体がコンクリートブロック表面上に固着されていること、および／またはコンクリートブロック表面部に配したポーラスコンクリート内部に含まれていることを特徴とするものである。
- [0067] 本発明の水制工用コンクリートブロックは、上記水質浄化体を公知のコンクリートブロック表面に固着・一体化することで得ることができ、この場合の水質浄化体の形状は、コンクリートブロックの平面にあわせて、平板形状とすることが好ましい。さらに、水質浄化体を平板形状とした場合、コンクリートブロックと接する反対面を凹凸形状にすることがより好ましい。また、上記コンクリートブロックは、通常のコンクリートよりも空隙率の大きいポーラスコンクリートブロックであることが好ましく、その空隙率は20%以上であることがより好ましい。ポーラスコンクリートを用いることで、水質浄化体が固着していない箇所においても、微生物が付着しやすくなり、水質浄化機能が向上する。図2には、コンクリートブロック1上面に平板形状の水質浄化体2が固着・一体化してなる本発明の水制工用コンクリートブロックの一実施形態を示す。図2のような水制工用コンクリートブロックを製造する方法としては、例えば、既成のコンクリートブロックの面上に平板形状の水質浄化体を接着剤や固定金具等により固着、一体化させたり、生コンクリートを所定形状の型枠に流し込み、その上に平板形状の水質浄化体を設置し、コンクリートの固化と同時に該浄化体を固着、一体化させることもでき、特に限定されない。
- [0068] また、本発明の水制工用コンクリートブロックは、数ミリから十ミリ程度のサイズの上記水質浄化体を内部に含むポーラスコンクリートを通常のコンクリートブロック表面部に配して得ることもできる。さらに、当該ポーラスコンクリートとして、酸化マグネシウムを組成成分として含む公知の低アルカリ性セメントからなるポーラスコンクリートを用いることで、微生物付着性や水質浄化機能をより向上させることが可能となる。
- [0069] 本発明の水制工法は、上記した水制構造物および／または水制工用コンクリートブロックを河川や湖沼の岸や底に設置することを特徴とするものであり、その設置形態については、公知の護岸工や沈床工等の水制工に従って行えばよく、特に限定されない。なお、本発明の水制構造物を準備、設置するに際しては、予め水質浄化体が充填された籠や枠を設置現場に搬送し、これを所定箇所に順次設置してもよく、設置

現場にて竈や枠を組み立て、これを所定箇所に設置後、水質浄化体を充填してもよく、特に限定されないが、作業効率を考慮すると後者が好ましい。植生させる植物についても、あらかじめ水質浄化体に植生されていてもよく、設置現場にて、水質浄化体充填後、その隙間に植物を差込み、植生させてもよい。図6には、図3の水制構造物5を河川6の河岸に多段的に積み上げ護岸した状態の一実施形態を示す。

[0070] 本発明の水制工によれば、水制構造物や水制工用コンクリートブロックに充填または固着された特定組成のゼオライト含有水質浄化体が、水質汚濁の原因であるアンモニア性窒素を効率よく吸着し、当該浄化体に担持された微生物の硝化・脱着による再生メカニズムにより、水質浄化機能が長期に維持され、メンテナンスフリーで河川や湖沼の水質を著しく改善することができる。また、上記水質浄化体に植物を植生させれば、該植物と微生物の共生作用、ならびに該植物の窒素とリンの吸収作用により、さらに水質浄化機能を高め、なおかつ水辺空間の緑化、生物多様性空間の創出を実現させることが可能となる。

[0071] 以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例

[0072] (水質浄化体の特性評価)

実施例1

蛙目粘土35重量%、陶石5重量%、および藻珪60重量%を配合したバインダー95重量%と、工業X型ゼオライト(ユニオン昭和(株)製、商品名13Xpowder、比表面積 $430\text{m}^2/\text{g}$)5重量%と、バインダーと当量の水を混合して泥しょうを作成し、これを石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{hr}$ 、 600°C で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。表1には、上記バインダーに使用した蛙目粘土、陶石、および藻珪の各成分の組成を示す。

[0073] [表1]

バインダー 組成	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	その他
蛙目粘土	48.3%	34.67%	1.06%	0.47%	0.16%	0.22%	1.05%	0.17%	6.0%
陶石	79.7%	13.66%	0.30%	—	0.16%	0.03%	3.06%	0.08%	2.74%
藻井	78.6%	11.68%	0.08%	0.02%	0.60%	0.01%	6.24%	2.30%	0.34%

[0074] 実施例2

バインダーを90重量%、工業X型ゼオライトを10重量%とした以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0075] 実施例3

バインダーを70重量%、工業X型ゼオライトを30重量%とした以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0076] 実施例4

バインダーを70重量%、工業X型ゼオライトを5重量%とし、さらに石炭灰((株)テクノ中部製)を25重量%配合した以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。なお、上記石炭灰の組成(%)を表2に示す。

[0077] [表2]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	その他
石炭灰	50.3	24.8	1.86	1.61	1.26	0.68	0.67	0.67	14.7

[0078] 実施例5

バインダーを70重量%、工業X型ゼオライトを10重量%とし、さらに石炭灰を20重量%配合した以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0079] 実施例6

バインダーを70重量%、工業X型ゼオライトを20重量%とし、さらに石炭灰を10重量%配合した以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0080] 実施例7

バインダーを60重量%、ゼオライトとしてクリノプチロライト(三井金属資源開発製、商品名イワミライト200mesh、比表面積45.6m²/g、ゼオライト成分45.3%)を40

重量%用いた以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0081] 比較例1

バインダーを70重量%とし、工業X型ゼオライトを配合せずに石炭灰を30重量%配合した以外は、実施例1と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0082] 上記実施例1～7および比較例1の各サンプルについて、気孔率、嵩比重、細孔容積、比表面積、曲げ強度を下記に示す方法により測定した。結果を表3に示す。

[0083] 気孔率: サンプルを110℃で乾燥し、恒量になったときの重量をW1とする。次いで、サンプルを水中に入れ、3時間以上煮沸し、完全に気孔中の空気を放出させ、水中で冷却し、サンプルを水中につるしたときの重量をW2とする。さらに、サンプルを水中から取り出し、湿布で手早く表面だけを拭って水滴を取り、手早く重量を測定し、これをW3とする。以上W1、W2、およびW3と次式を用いて気孔率を算出する。

$$\text{気孔率} = \{(W3 - W1) / (W3 - W2)\} \times 100$$

[0084] 細孔容積: 水銀ポロシメーター(ユアサイオニクス製、poremaster60)を用い、1～600 00psiの圧力範囲で測定した(水銀圧入法)。

[0085] 比表面積: 比表面積測定装置(ユアサイオニクス製、オートソープ1)を用い、気体吸着BET法による定溶法で平衡相対圧(P/P_0)が0.05～0.35の測定範囲で5点測定した(JIS Z 8830)。

[0086] 曲げ強度: オリエンテック製UCT-5Tを用い、スパン30mmに配置された2支点上にサンプルを置き、支点間の中央の1点にクロスヘッド速度0.5mm/minの荷重を加えて3点曲げを行い、サンプルが破壊されるまでの最大荷重を測定した。曲げ強度 T_r は次式で求めた。

$$T_r = 3WL / 2bd^2 \text{ (式中、W: 最大荷重(N)、L: 下部支点間距離(mm)、b: 試験片の幅(mm)、d: 試験片の厚さ(mm)を表す)}$$

[0087] [表3]

	組成			気孔率 (%)	細孔容積 (cc/g)	比表面積 (m ² /g)	曲げ強度 (MPa)
	バインダー (wt%)	ゼオライト (wt%)	石炭灰 (wt%)				
実施例 1	95	5	0	31.2	0.175	36.9	6.76
実施例 2	90	10	0	31.3	0.195	59.3	5.80
実施例 3	70	30	0	47.5	0.231	159.1	4.04
実施例 4	70	5	25	36.8	0.181	37.6	4.45
実施例 5	70	10	20	38.5	0.236	55.2	4.24
実施例 6	70	20	10	44.5	0.244	123.4	3.68
実施例 7	60	40	0	34.5	—	30.8	3.84
比較例 1	70	0	30	37.4	0.208	12.5	3.20

※天然ゼオライトを用いた実施例 7 のサンプルのゼオライト成分は、18.1 wt% である。

[0088] 表3に示すように、実施例1～7の水質浄化体サンプルは、ゼオライト含有量がバインダーの含有量より低いにもかかわらず、比較例1の水質浄化体サンプルの3～10数倍の比表面積を有している。また、実施例1～7の水質浄化体サンプルの曲げ強度は、3～7MPaとコンクリート以上の強度特性を示した。さらに、その他の特性についても比較例と同等以上の値を示した。このような実施例のサンプルの多孔質特性は、既存の高度な触媒用水質浄化体（例えば、日本国特開11-246282、日本国特開11-314913など）と比べても遜色のない値である。したがって、実施例1～7のサンプルは、ゼオライトのもつ細孔構造を損なわずに製造された、良好な水質浄化体であることが分かる。

[0089] 次に、石炭灰合成X型ゼオライトを用いて、水質浄化体を調合し、その特性評価を実施した。

[0090] 実施例8

蛙目粘土35重量%、陶石5重量%、および藻珪60重量%含まれるバインダー85重量%と、石炭灰合成X型ゼオライト15重量%と、バインダーと当量の水を混合して泥しょうを作成し、これを石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度100℃/hr、600℃で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。なお、上記石炭灰合成X型ゼオライトは、表2の石炭灰((株)テクノ中部製)から特開2002-187715号公報に開示された連続製造装置を用いて生成したものであ

る。

[0091] 実施例9

石炭灰合成X型ゼオライトを30重量%とした以外は、実施例8と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0092] 実施例10

石炭灰合成X型ゼオライトを30重量%とし、焼成時の温度を700℃とした以外は、実施例8と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0093] 実施例11

石炭灰合成X型ゼオライトを30重量%とし、焼成時の温度を800℃とした以外は、実施例8と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0094] 比較例2

ゼオライト成分を配合せずに実施例8のバインダー成分を100重量%とし、焼成時の温度を700℃とした以外は、実施例8と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0095] 比較例3

ゼオライト成分を配合せずに実施例8のバインダー成分を100重量%とし、焼成時の温度を800℃とした以外は、実施例8と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0096] 実施例8～11および比較例2と3の各サンプルについて、気孔率、吸水率、嵩比重、比表面積、細孔容積および曲げ強度を測定した。結果を表4に示す。なお、吸水率の測定方法は下記の通りであり、それ以外の測定は前述の方法と同様である。

[0097] 吸水率: 前述の気孔率の測定方法において測定したW1、W2、およびW3と次式を用いて算出した。

$$\text{吸水率} = \{(W3 - W1) / W1\} \times 100$$

[0098] [表4]

	石炭灰合成 X 型 ゼオライト配合量 (wt%)	焼成 温度 (°C)	気孔率 (%)	吸水率 (%)	嵩比重 (g/m ³)	比表 面積 (m ² /g)	細孔 容積 (cc/g)	曲げ 強度 (MPa)
実施例 8	15	600	44.7	32.5	1.37	40.7	0.335	2.42
実施例 9	30	600	43.4	32.5	1.33	41.2	0.369	1.85
実施例 10	30	700	46.4	35.8	1.30	34.6	0.385	1.97
実施例 11	30	800	49.1	37.8	1.30	10.2	0.395	5.29
比較例 2	0	700	23.3	12.1	1.92	11.4	0.246	5.62
比較例 3	0	800	24.1	12.7	1.91	10.9	0.123	5.79

※石炭灰合成 X 型ゼオライトの配合量が 15 wt % および 30 wt % の時、ゼオライト成分はそれぞれ 2.3 wt %、4.6 wt % となる。

[0099] 表4に示すように実施例8～10の水質浄化体は、一般的な多孔質セラミックスである比較例2および3の約4倍の比表面積を有し、優れた多孔質特性を示している。また、曲げ強度も1.5MPa以上を示し、コンクリートに相当する強度特性を示している。また、実施例11が示すように、焼成温度を800℃とすると水質浄化体の曲げ強度は向上するものの、比表面積は大きく減少し、比較例2および3と差がなくなってしまった。これは、ゼオライトの非晶質化により比表面積が大きく減少したためであると考えられる。

[0100] 次に、天然ゼオライトを主成分として含む水質浄化体を調合し、その特性評価を実施した。

[0101] 実施例12

バインダーとしてドロマイト(上田石炭製造株式会社製)20重量%と、天然ゼオライトとしてクリノプチロライト(三井金属資源開発製、商品名イワミライト200mesh、比表面積45.6m²/g、ゼオライト成分45.3%)80重量%と、バインダーと当量の水を混合して泥しょうを作成し、これを石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度100℃/hr、600℃で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。

[0102] 実施例13

ドロマイトに代えて、蛙目粘土75重量%およびマグネサイト(神島化学工業製)25重量%を含むバインダー20重量%を用いた以外は、実施例12と同様にして水質浄

化体サンプルを作成した。

[0103] 実施例14

ドロマイトに代えて、新島長石(丸美陶料製)をバインダーとして用いた以外は、実施例12と同様にして水質浄化体サンプルを作成した。

[0104] 比較例4

クリノプチロライト100重量%を水質浄化体サンプルとして用いた。

[0105] 実施例12～14および比較例4の各サンプルについて、気孔率、嵩比重、比表面積、曲げ強度を測定した。結果を表6に示す。なお、測定方法は前述の方法と同様である。また、上記ドロマイト、マグネサイト、新島長石の組成を表5に示す。

[0106] [表5]

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	FeO	その他
ドロマイト	0.74%	—	—	—	36.2%	16.3%	—	—	—	—
マグネサイト	—	8ppm	—	—	0.2%	43.6%	—	—	28ppm	—
新島長石	77.1%	11.1%	0.99%	0.13%	0.95%	0.09%	3.62%	4.81%	—	0.66%

[0107] [表6]

	組成		気孔率 (%)	嵩比重 (g/m ³)	比表面積 (m ² /g)	曲げ強度 (MPa)
	バインダー	ゼオライト				
実施例 12	ドロマイト	クリノプチロライト	43.49	1.28	29.82	4.78
実施例 13	蛙目粘土/ マグネサイト	クリノプチロライト	37.59	1.33	33.04	6.94
実施例 14	新島長石	クリノプチロライト	40.95	1.24	30.08	3.01
比較例 4	—	クリノプチロライト	43.70	1.23	39.99	1.78

※実施例12～14のサンプルのゼオライト成分は36.2wt%となる。

[0108] 次に、ゼオライトの配合量と比表面積の関係について検討した。

[0109] 実施例15

蛙目粘土35重量%、陶石5重量%、および藻珪60重量%を配合したバインダー97重量%と、工業X型ゼオライト(ユニオン昭和(株)製、商品名13Xpowder、比表面積430m²/g)3重量%とをミキサー(宮崎鉄工株式会社製、MHS-100)で2分間

混合後、水を前記混合原料に対して外割で20重量%添加し、再度ミキサーにて2分間混合した。次に、混合物を石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度100℃/hr、600℃で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。このサンプルについて、前述と同様の方法により比表面積を測定した。結果を表7に示す。

[0110] 実施例16

蛙目粘土35重量%、陶石5重量%、および藻珪60重量%を配合したバインダー95重量%と、工業X型ゼオライト(ユニオン昭和(株)製)5重量%とをミキサー(宮崎鉄工株式会社製、MHS-100)で2分間混合後、水を前記混合原料に対して外割で22重量%添加し、再度ミキサーにて2分間混合した。次に、混合物を石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度100℃/hr、600℃で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。このサンプルについて、前述と同様の方法により比表面積を測定した。結果を表7に示す。

[0111] 実施例17

蛙目粘土35重量%、陶石5重量%、および藻珪60重量%を配合したバインダー90重量%と、工業X型ゼオライト(ユニオン昭和(株)製)10重量%とをミキサー(宮崎鉄工株式会社製、MHS-100)で2分間混合後、水を前記混合原料に対して外割で25重量%添加し、再度ミキサーにて2分間混合した。次に、混合物を石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度100℃/hr、600℃で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。このサンプルについて、前述と同様の方法により比表面積を測定した。結果を表7に示す。

[0112] 実施例18

蛙目粘土35重量%、陶石5重量%、および藻珪60重量%を配合したバインダー50.5重量%と、工業X型ゼオライト(ユニオン昭和(株)製)49.5重量%とをミキサー(宮崎鉄工株式会社製、MHS-100)で2分間混合後、水を前記混合原料に対して

外割で48重量%添加し、再度ミキサーにて2分間混合した。次に、混合物を石膏型(断面幅10mm、厚み10mm、長さ70mm)に充填し、約10分間の脱水後脱型し、室内で1日乾燥した。ついで、これを電気炉にて昇温速度100℃/hr、600℃で1時間保持して焼成を行い、水質浄化体サンプルを作成した。このサンプルについて、前述と同様の方法により比表面積を測定した。結果を表7に示す。

[0113] [表7]

	ゼオライト含有量	比表面積 (m ² /g)
実施例 1 5	3 重量%	3 1 . 1
実施例 1 6	5 重量%	4 0 . 1
実施例 1 7	1 0 重量%	6 6 . 6
実施例 1 8	49.5 重量%	2 1 6 . 2

[0114] 図7に実施例1～6および実施例15～18の結果から得たX型ゼオライト添加量と比表面積との関係を示す。図7からX型ゼオライト添加量と比表面積の関係は線形の相関を示し、比表面積増加はX型ゼオライト添加量による増加値とほぼ同一の値である。この結果は、実施例1～6および実施例15～18のサンプルが、ゼオライトのもつ細孔構造を損なわずに製造された良好な水質浄化体であることを示す。

[0115] (吸着特性)

次に、本発明に用いる水質浄化体の吸着性能を評価するため、実施例8、9、および比較例3で作成したサンプル、ならびに市販の活性炭(比表面積847m²/g)を用い、アンモニア吸着試験を行った。

[0116] 試験方法は、500ml三角フラスコにアンモニア濃度20～400mg/Lの範囲でNH₄Cl溶液を500ml調整し、各サンプル(粒径1.5～2.0cm)および活性炭をそれぞれ40～60cm³投入し、恒温振とう機にて30℃、70rpmで吸着平衡に達するまで振とうした後、各サンプルおよび活性炭のアンモニア吸着量を測定した。結果を図8に示す。なお、吸着量の測定に使用した機器および測定条件は以下の通りである。

[0117] ・測定機器

東ソー製イオンクロマトグラフ TOSOH CO-8011(検出器 TOSOH UV-8

011、ポンプ TOSOH CCPD)

・測定条件

吸収波長:230nm

カラム:TSKgelIC-Anion-PW

カラム恒温槽:40℃

溶離液:アニオン標準液

溶離液流量:1.2ml/min

[0118] 図8に示すように、実施例8および9の水質浄化体は、ゼオライト成分が2～5%程度であるにもかかわらず、良好なアンモニア吸着特性を示し、活性炭を上回る吸着性能を発揮した。

[0119] 次に、実施例2のサンプル、実施例2のサンプルにおけるゼオライトをA型ゼオライト(ユニオン昭和(株)製、商品名A4powder)としたサンプル(実施例19)、実施例7のサンプル、実施例7のサンプルにおけるゼオライトをモルデナイト(三井金属資源開発製、MGイワミライト、比表面積 $16.0\text{m}^2/\text{g}$)としたサンプル(実施例20)、の4サンプルについて上記と多少条件の異なるアンモニア吸着試験を行った。

[0120] すなわち、500ml三角フラスコにアンモニア濃度20～2000mg/Lの範囲で NH_4Cl 溶液を450ml調整し、各サンプル(粒径1.5～2.0cm)をそれぞれ50g投入し、恒温振とう機にて20℃、100rpmで吸着平衡に達するまで振とうした後、各サンプルのアンモニア吸着量を測定した。結果を図9に示す。なお、吸着量の測定に使用した機器および測定条件は上記と同じである。

[0121] 図9に示すように、各実施例の水質浄化体は、良好なアンモニア吸着特性を示した。

[0122] (微生物付着性)

次に、水質浄化体の微生物付着性を評価するため、実施例15および16で作成したサンプル、ならびに活性炭(比表面積 $847\text{m}^2/\text{g}$)を用い、回分式微生物付着試験を行った。

[0123] 試験方法は、0.05M PBS(リン酸緩衝溶液)に微生物(汚泥)を懸濁させた後、両サンプルおよび活性炭をそれぞれ懸濁液100mlあたり 7.5cm^3 投入し、135rpm

で約5時間振とうした後、上澄み液の全有機炭素(TOC)を測定し、振とう開始前のTOCから差し引くことで、両サンプルおよび活性炭7.5cm³あたりに付着したTOC(微生物)量を評価した。結果を図10に示す。

[0124] 図10に示すように、実施例15および16の水質浄化体は、活性炭と同レベルの微生物付着率を示した。

[0125] (水質浄化機能評価)

次に、本発明に用いる水質浄化体サンプルに植物を植生させた系における水質浄化機能を以下のように評価した。

[0126] まず、押し出し成型法により図1(a)に示した形状(内径1.3cm、最大外径4.2cm、長さ6cm)に成型加工された実施例2と同一組成の水質浄化体を屋外にある人工水路(幅0.5m、深さ0.6m、長さ27.6m)の、流入部分から2.4mの地点から水路終了部までの長さ25.2mに渡り充填し、水質浄化体の隙間にヨシを植生させた系(実施例21)、ならびに上記実施例2の水質浄化体の代わりに、これとほぼ等寸法の河川礫(φ50~60mm、利根川で採取)を上記と同様の人工水路に充填し、ヨシを植生させた系(比較例5)を準備した。表8に各人工水路における各種条件をまとめて示した。

[0127] [表8]

	充填水質浄化体 平均体積	植生ヨシ 株数	充填水質浄化 体個数	充填率※ %
実施例 2 1	46.5 cm ³ /個	336 株	25217 個	15.5%
比較例 5	122 cm ³ /個	336 株	24311 個	39.2%

※充填率＝(充填水質浄化体平均体積×充填水質浄化体個数/水路有効容積)×100

[0128] ついで、上記各人工水路に表9に示す成分を有する人工汚濁水と水道水(以下、これらを流入基質という)をそれぞれ5mL/minおよび10L/minの流入速度で約50日間連続的に流入させた。流入開始時期は、2003年9月5日であり、これは水質浄化体の充填とヨシの植栽を完了した2003年8月4日の1ヶ月後である。その後、流入開始から数日おきに水質浄化体充填部入口と出口でサンプリングを行い、そのT

—N、 $\text{NH}_4\text{—N}$ 、 $\text{NO}_x\text{—N}$ 、T—P、 $\text{PO}_4\text{—P}$ 濃度を測定した。なお、T—N、T—P濃度以外の測定は0.45 μm フィルターでろ過した後に測定した。また、この条件では実施例21の系における流入基質の滞留時間は6時間であり、比較例5の系における流入基質の滞留時間は3時間であった。図11には、サンプリング時の気温と実施例21の系の流入部における水温のデータを示す。

[0129] [表9]

成分	濃度 (g / L)
魚肉エキス	20.0
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	0.5
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	3.5
NH_4Cl	15.5
NH_4NO_3	10.5

[0130] 図12および13に窒素およびリン濃度の各系における経時変化を示した。測定開始直後には、実施例21の系においては NO_x の生成は見られなかったが、比較例5の系では NO_x の生成が認められた。これは元々礫に付着していた土壌などに硝化細菌が存在し、さらにヨシの根圏が微生物の棲家となることで実施例21の系よりも早く系が安定したためと考えられる。また、実施例21の系に関しては、実験開始後29日後に流入 NO_x 濃度を流出 NO_x 濃度が上回り、この時期から硝化細菌のはたらきが活発になったことが認められ、ヨシの根圏が微生物の棲家として機能することが示唆された。一方、各系のリンの経時変化を見てみると、評価期間を通して、どの系でも除去が行われていることが分かる。一般に接触酸化法式でのリン除去率は低く、数%程度の例が多いが、植生浄化と接触酸化を組み合わせた方式では、70—80%と高い除去率を示すことも多く、本評価でもヨシがリンを栄養塩として取り込んだものと考えられる。

[0131] 評価期間中における各系のT—N、 $\text{NH}_4\text{—N}$ およびT—Pの平均除去率を図14に示す。実施例21の系のT—N、 $\text{NH}_4\text{—N}$ およびT—Pの平均除去率は、比較例5の系のそれをすべて上回っていることがわかる。詳細には、特にT—Nおよび $\text{NH}_4\text{—N}$

平均除去率に関しては2倍以上、T-P平均除去率に関しては1.3倍の開きがあった。したがって、実施例21の系に充填された水質浄化体は、従来と比較して優れた水質浄化機能を有することが実証された。

[0132] (ヨシの成長データ)

上記水質浄化機能評価終了後も流入基質を流入させ続け、2003年12月10日に各系の水質浄化体または礫に植生しているヨシを刈り取り、各系のヨシの総本数、総重量、含有窒素、含有リンを測定し、ヨシの成長量の比較検討を行った。表10に結果を示す。また、図15にヨシ刈り取り時の流下方向の重量分布を示す。

[0133] [表10]

	ヨシの総本数 (本)	ヨシの総重量 (kg)	含有窒素 (重量%/本)	含有リン (重量%/本)
実施例 21	2068	1.60	1.7	0.10
比較例 5	1511	1.15	2.1	0.19

[0134] 評価期間中においても目視で実施例21の系のヨシの成長が著しいことが確認出来たが、表8からは、実施例21の系のヨシが比較例5の系のヨシに比べて生育が良いことが明らかであり、実施例21の系に充填された水質浄化体サンプルが優れた水質浄化機能を有することが実証された。また、図15からは、比較例5の系に生育したヨシが各地点において平均的に重量が増加しているのに比べ、実施例21の系に生育したヨシは、水路下流よりも水路上流～中流域において大きく重量が増加していることがわかる。これは上流から基質を投入するため、アンモニア吸着量が上流～中流域において卓越し、微生物による硝化、植物への吸収が活発に行われた結果であると考えられる。なお、上記水質浄化機能評価期間はわずか2ヶ月間であり、さらに長期の評価を継続すれば、時間の経過と共に上下流の差は解消され、系全体として水質浄化機能が高まるものと考えられる。

[0135] (生物再生評価)

ここでは、実施例2および実施例7の水質浄化体サンプルのアンモニア脱着促進効果、すなわち生物再生に関する評価を行った。

- [0136] 濃度 $10\text{mg-NH}_4^+/\text{L}$ の水溶液 1L 中に、実施例2および実施例7のサンプルをそれぞれ 200g 投入して 48 時間攪拌し、ついでこれを純水洗浄、 60°C で 42 時間乾燥することで、それぞれのサンプルにアンモニアを飽和させた。つぎに、それぞれのアンモニア飽和サンプル 40g を希釈水と汚泥($\text{MLSS } 1000\text{mg}/\text{L}$)を混合したもの 480mL 中に浸漬し、 20°C 、 120rpm で振とうし(振とう器: (株)東京理化器械製MMS-300)、それぞれの NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 濃度の経時変化を測定した。結果を図16に示す。なお、希釈水には埼玉県環境科学国際センター生態園内人工水路の流入水を $0.2\mu\text{m}$ フィルターでろ過したものを使用し、汚泥は埼玉県騎西町内の上種足地区農業集落排水処理場の曝気槽のものを純水で遠心分離洗浄したものを使用した。
- [0137] 図16に示すように、実施例2および7のサンプルは、微生物の働きと飽和ゼオライト成形体からの NH_4^+ 供給の下、 NO_3^- の生成が認められ、硝化による NH_4^+ の脱着反応の促進およびその除去、すなわち生物再生が行われていることがわかる。したがって、本発明の水質浄化体は、担体の交換・処理などのメンテナンスを半永久的に必要としないものであることがわかる。
- [0138] 前述したところが、この発明の好ましい実施態様であること、多くの変更及び修正をこの発明の精神と範囲とにそむくことなく実行できることは当業者によって了承されよう。

請求の範囲

- [1] バインダーとゼオライトとを必須原料として混合、焼成してなり、かつ組成中のゼオライト成分が50重量%未満である水質浄化体を水制工に用いる竈または枠に充填してなることを特徴とする水制構造物。
- [2] 前記バインダーが、可塑性粘土原料および／または釉原料を含むことを特徴とする請求項1記載の水制構造物。
- [3] 前記可塑性粘土原料が木節粘土、蛙目粘土、カオリン、頁岩粘土、陶石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項2に記載の水制構造物。
- [4] 前記可塑性粘土原料の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴する請求項2または3記載の水制構造物。
- [5] 前記釉原料が、長石、マグネサイト、ドロマイト、石灰石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項2に記載の水制構造物。
- [6] 前記ゼオライトが天然ゼオライト、合成A型ゼオライト、合成X型ゼオライト、合成Y型ゼオライト、石炭灰合成A型ゼオライト、石炭灰合成X型ゼオライト、石炭灰合成Y型ゼオライトからなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の水制構造物。
- [7] 前記水質浄化体の焼成時の温度が $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の水制構造物。
- [8] 前記水質浄化体の比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ曲げ強度が 2MPa 以上であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の水制構造物。
- [9] 前記水質浄化体の形状が中空形状であることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の水制構造物。
- [10] 前記水質浄化体に植物が植生していることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の水制構造物。
- [11] 前記植物がヨシ、ガマ、マコモからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする請求項10に記載の水制構造物。
- [12] バインダーとゼオライトとを必須原料として混合、焼成してなり、かつ組成中のゼオラ

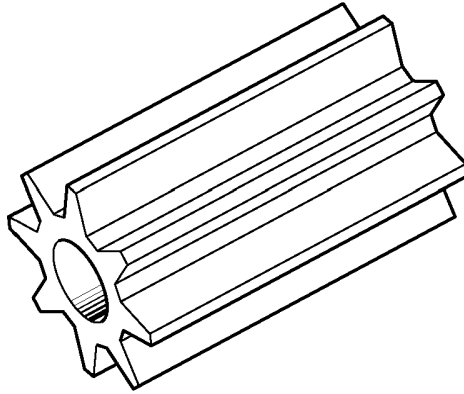
イト成分が50重量%未満である水質浄化体がコンクリートブロック表面上に固着されていること、および／またはコンクリートブロック表面部に配したポーラスコンクリート内部に含まれていることを特徴とする水制工用コンクリートブロック。

- [13] 前記バインダーが、可塑性粘土原料および／または釉原料を含むことを特徴とする請求項12記載の水制工用コンクリートブロック。
- [14] 前記可塑性粘土原料が木節粘土、蛙目粘土、カオリン、頁岩粘土、陶石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項13に記載の水制工用コンクリートブロック。
- [15] 前記可塑性粘土原料の粒径が $5\mu\text{m}$ 以下であることを特徴する請求項13または14記載の水制工用コンクリートブロック。
- [16] 前記釉原料が、長石、マグネサイト、ドロマイト、石灰石からなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項13に記載の水制工用コンクリートブロック。
- [17] 前記ゼオライトが天然ゼオライト、合成A型ゼオライト、合成X型ゼオライト、合成Y型ゼオライト、石炭灰合成A型ゼオライト、石炭灰合成X型ゼオライト、石炭灰合成Y型ゼオライトからなる群から選択される1種または2種以上であることを特徴とする請求項12～16のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [18] 前記水質浄化体の焼成時の温度が $500\sim 700^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項12～17のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [19] 前記水質浄化体の比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、かつ曲げ強度が 2MPa 以上であることを特徴とする請求項12～18のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [20] 前記水質浄化体の形状が中空形状であることを特徴とする請求項12～19のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [21] 前記水質浄化体に植物が植生していることを特徴とする請求項12～20のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロック。
- [22] 前記植物がヨシ、ガマ、マコモからなる群から選択される1種以上であることを特徴とする請求項21に記載の水制工用コンクリートブロック。

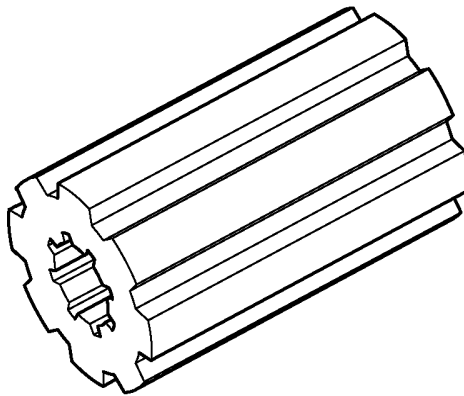
- [23] 請求項1～11のいずれかに記載の水制構造物および／または請求項12～22のいずれかに記載の水制工用コンクリートブロックを河川や湖沼の岸または底に設置することを特徴とする水制工法。

[図1]

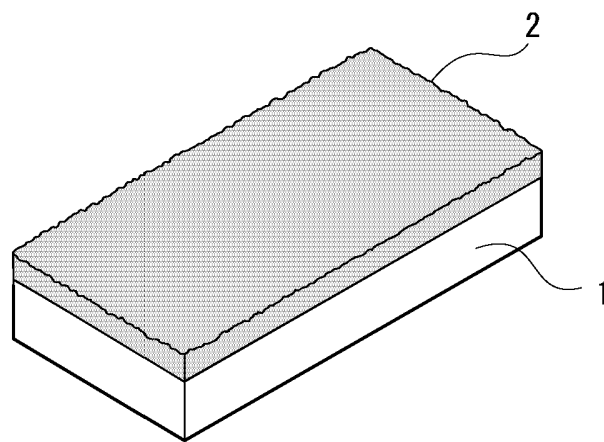
(a)



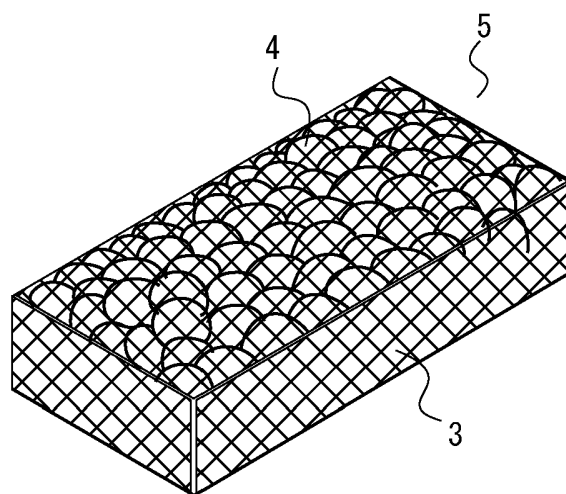
(b)



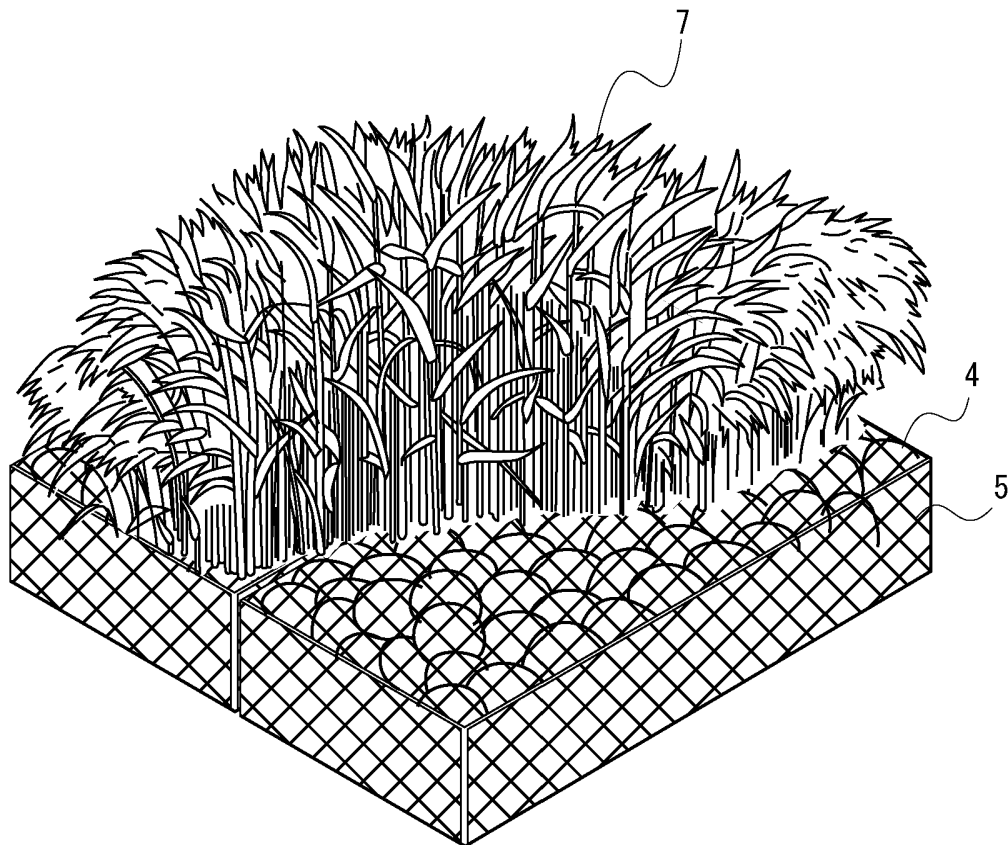
[図2]



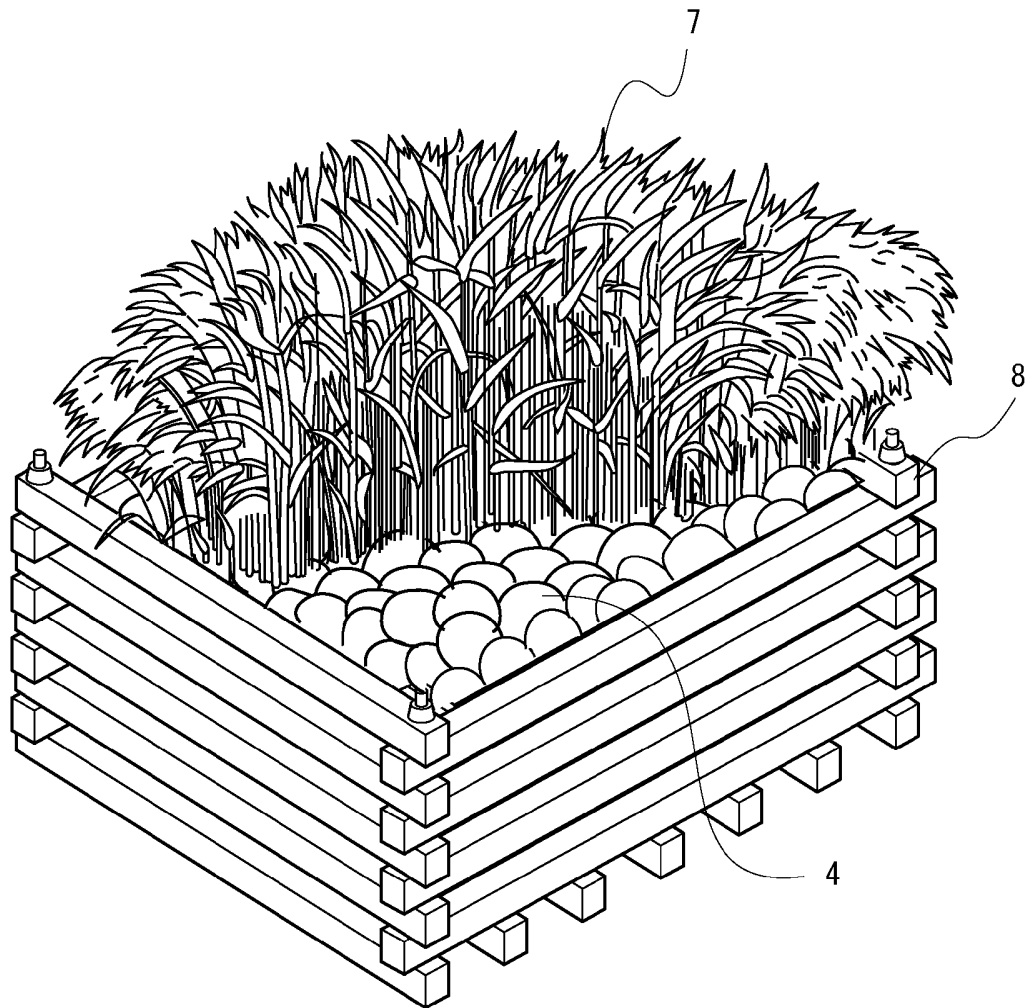
[図3]



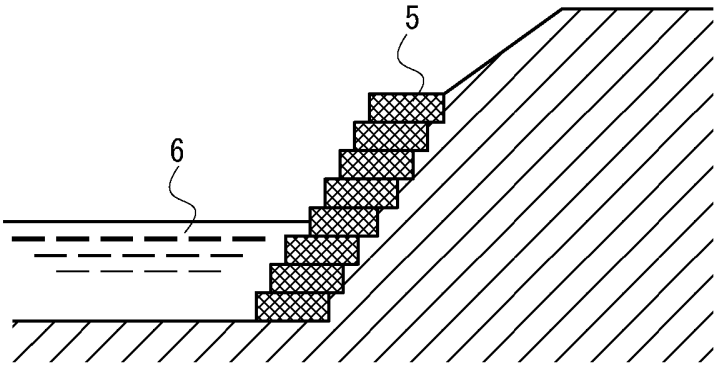
[図4]



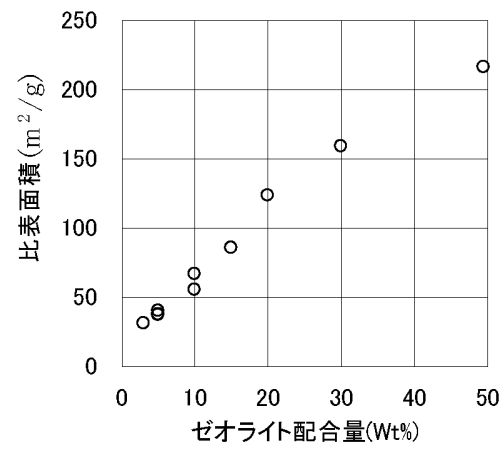
[図5]



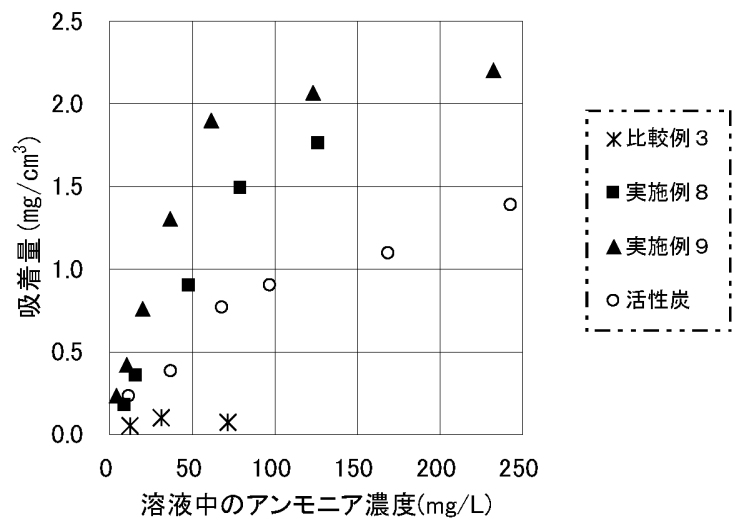
[図6]



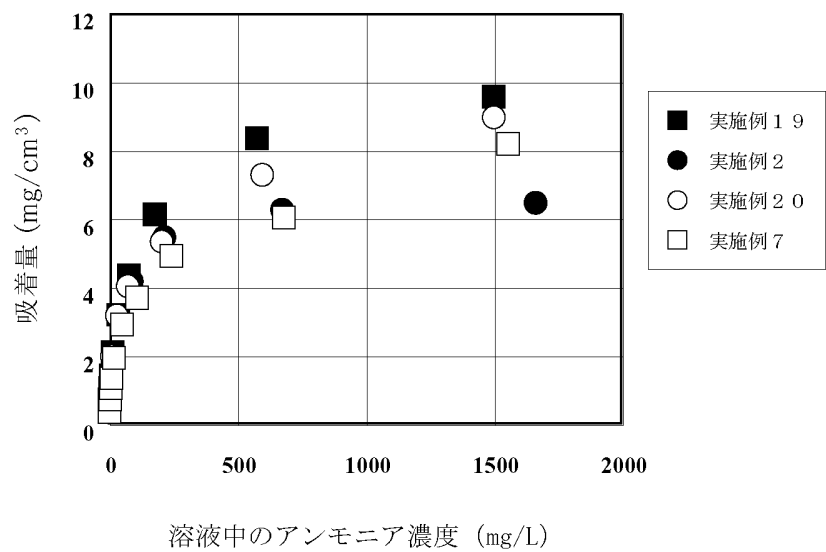
[図7]



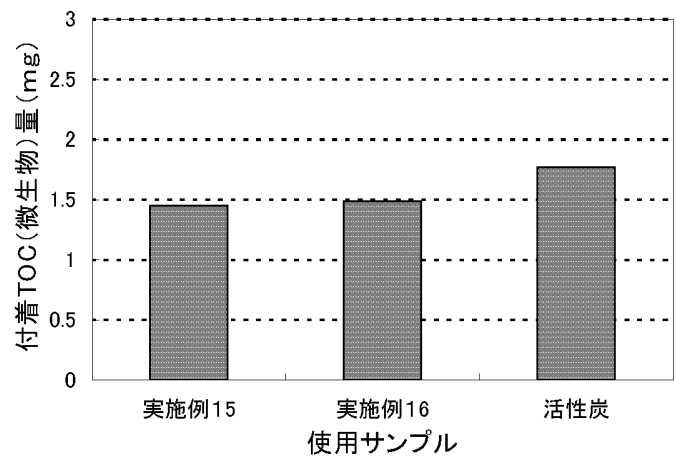
[図8]



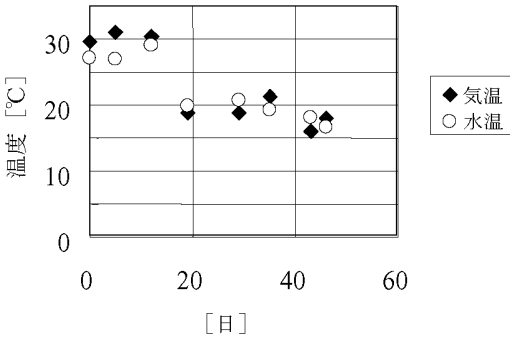
[図9]



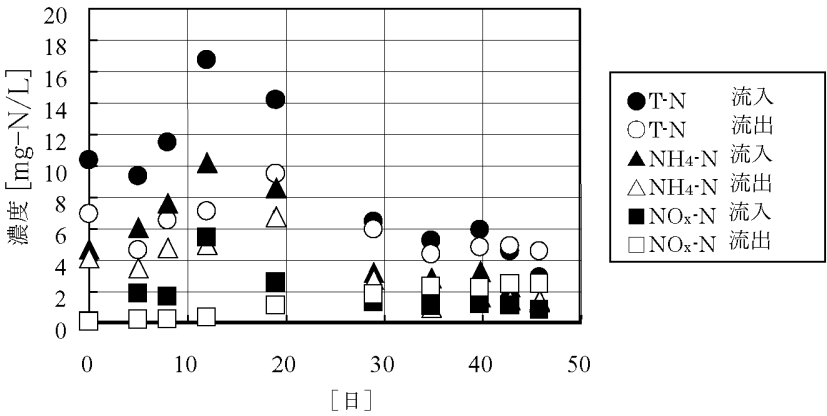
[図10]



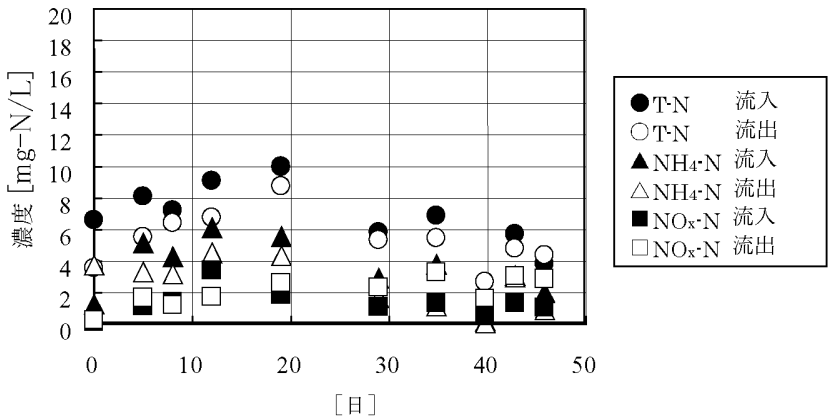
[図11]



[図12]

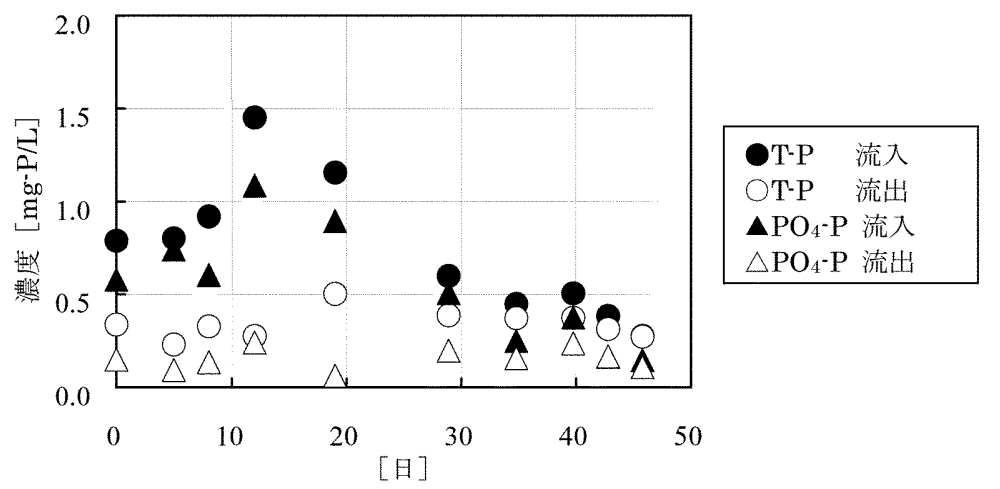


(a) 実施例 2 1

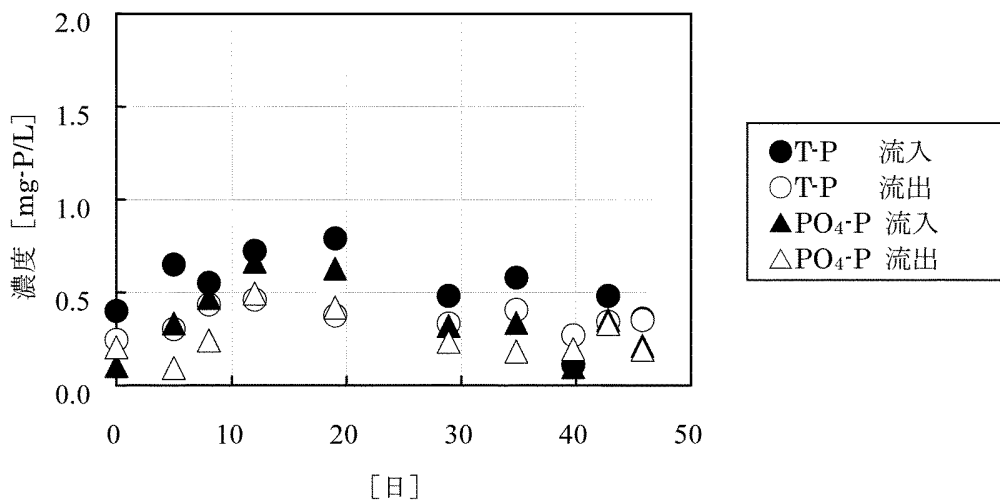


(b) 比較例 5

[図13]

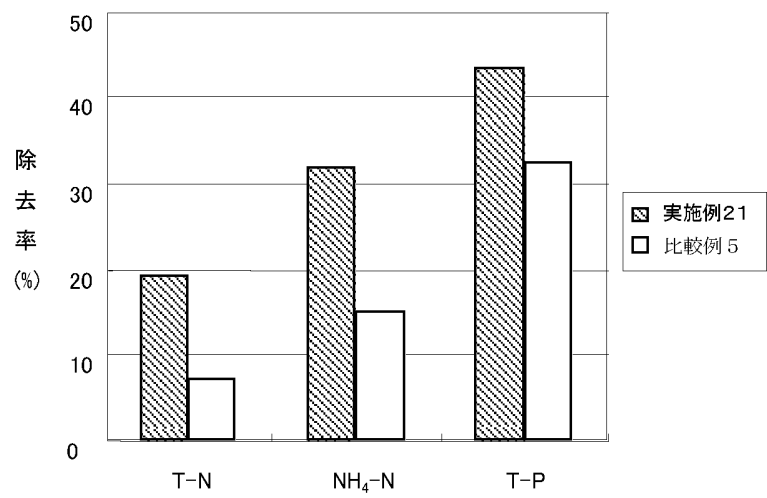


(a) 実施例 2 1

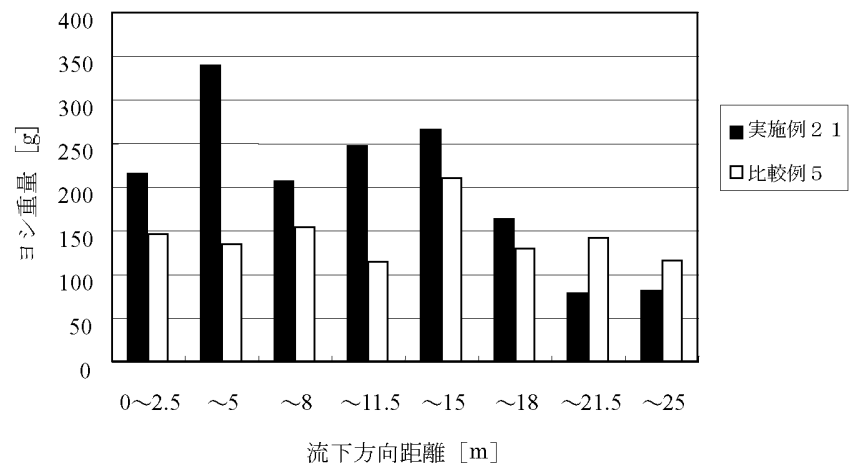


(b) 比較例 5

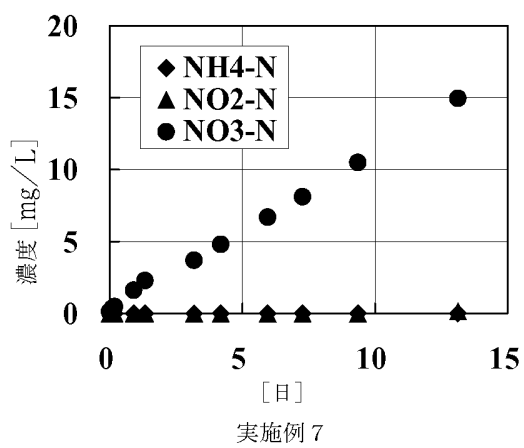
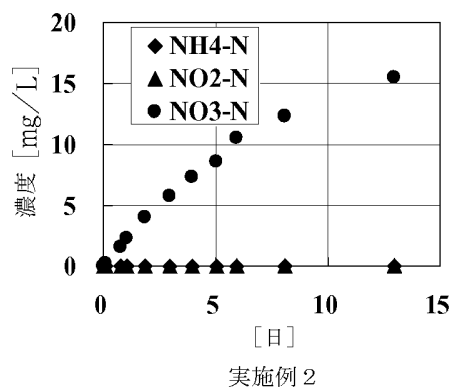
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ E02B3/08, 3/14, C02F1/28, 3/10, 3/32, 3/34		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ E02B3/08, 3/14, C02F1/28, 3/10, 3/32, 3/34		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-226939 A (U-Shin Co., Ltd., Masaki FURUKAWA), 24 August, 2001 (24.08.01), Column 1, line 43 to column 2, line 21; all drawings (Family: none)	1, 2, 6, 10, 23
Y	JP 2002-250022 A (Kabushiki Kaisha Esupishi Tekuno Kyushu, Bosai Kogyo Kabushiki Kaisha, Myodo Kinzoku Kabushiki Kaisha), 06 September, 2002 (06.09.02), Column 4, line 8 to column 6, line 41; Figs. 1 to 4 (Family: none)	12, 13, 17, 21, 23
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 August, 2005 (09.08.05)		Date of mailing of the international search report 23 August, 2005 (23.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-10473 A (Michio KATAMI), 15 January, 2004 (15.01.04), Par. No. [0019] (Family: none)	1, 2, 6, 10, 12, 13, 17, 21, 23
A	JP 2001-261426 A (Daiwa Seramikku Kabushiki Kaisha, Yugen Kaisha Zeneraru), 26 September, 2001 (26.09.01), Full text; all drawings (Family: none)	1-23
A	JP 11-314913 A (Tosoh Corp.), 16 November, 1999 (16.11.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-23
A	JP 3-146414 A (Tosoh Corp.), 21 June, 1991 (21.06.91), Full text; all drawings (Family: none)	1-23

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ E02B3/08, 3/14, C02F1/28, 3/10, 3/32, 3/34

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ E02B3/08, 3/14, C02F1/28, 3/10, 3/32, 3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 2001-226939 A (有信株式会社, 古川公規) 2001.08.24, 第1欄第43行-第2欄21行, 全図 (ファミリー無し)	1, 2, 6, 10, 23
Y	J P 2002-250022 A (株式会社エスピーシーテクノ 九州, 防災工業株式会社, 明道金属株式会社) 2002.09.0 6, 第4欄第8行-第6欄第41行, 第1-4図 (ファミリー無し)	12, 13, 17, 21, 23
Y	J P 2004-10473 A (片見通夫) 2004.01.1 5, 段落【0019】 (ファミリー無し)	1, 2, 6, 10, 12, 13, 17, 21, 23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
09.08.2005

国際調査報告の発送日
23.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
西田 秀彦
電話番号 03-3581-1101 内線 3241

2D 9126

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 2001-261426 A (大和セラミック株式会社、有限会社ゼネラル) 2001. 09. 26, 全文, 全図 (ファミリー無し)	1-23
A	J P 11-314913 A (東ソー株式会社) 1999. 11. 16, 全文, 全図 (ファミリー無し)	1-23
A	J P 3-146414 A (東ソー株式会社) 1991. 06. 21, 全文, 全図 (ファミリー無し)	1-23