

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-192397

(P2012-192397A)

(43) 公開日 平成24年10月11日(2012. 10. 11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 0 1 J 20/10 (2006.01)	B 0 1 J 20/10 C	4 D 6 2 4
C 0 2 F 1/28 (2006.01)	C 0 2 F 1/28 P	4 G 0 6 6
B 0 1 J 20/30 (2006.01)	B 0 1 J 20/30	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/12 (2006.01)	C 0 1 B 33/12 A	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2011-167630 (P2011-167630)	(71) 出願人	592012384 小野田化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番2号
(22) 出願日	平成23年7月29日 (2011. 7. 29)	(71) 出願人	000000240 太平洋セメント株式会社 東京都港区台場二丁目3番5号
(31) 優先権主張番号	特願2011-42264 (P2011-42264)	(74) 代理人	100088719 弁理士 千葉 博史
(32) 優先日	平成23年2月28日 (2011. 2. 28)	(72) 発明者	明戸 剛 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋 セメント株式会社中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	天本 優作 千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋 セメント株式会社中央研究所内

最終頁に続く

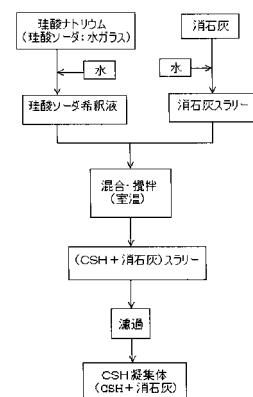
(54) 【発明の名称】 リン回収材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 リンとの反応性が良く、かつリンを吸着して形成した凝集体の沈降性に優れているリン回収材とその製造方法を提供する。

【解決手段】 珪酸ナトリウム水溶液に石灰を加え、好ましくは非加熱下で生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなり、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 1.0$ であり、好ましくは Ca/Si モル比が $1.5 \sim 5.5$ であって、リン含有水溶液に添加したときに、凝集体形成から2分後の沈降部分の高さが、同量の消石灰を用いた場合の沈降部分の高さの $1/2$ 以下であり、 $0.5\text{wt}\%$ 以上の添加量でリン回収率が 60% 以上であって、上記凝集体を回収した乾燥体、あるいは該凝集体を含むスラリーの何れの状態でも使用できるリン回収材。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

珪酸ナトリウム水溶液に消石灰を加えて生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなり、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 10$ であることを特徴とするリン回収材。

【請求項 2】

珪酸ナトリウム水溶液に消石灰を加え、非加熱下で生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなる請求項 1 に記載するリン回収材。

【請求項 3】

Ca/Si モル比が $1.5 \sim 5.5$ であって、リン含有水溶液に添加したときに、凝集物形成から 2 分後の沈降部分の界面高さが、同一沈降条件下において同量の消石灰を用いた場合の沈降部分の界面高さの $1/2$ 以下である請求項 1 または請求項 2 に記載するリン回収材。

10

【請求項 4】

リン含有水溶液に添加したときに、 $0.5\text{wt}\%$ 以上の添加量でリン回収率が 60% 以上である請求項 1 ～請求項 3 の何れかに記載するリン回収材。

【請求項 5】

珪酸ナトリウム水溶液に、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 10$ になるように、消石灰を加え、非加熱下で、非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体を生成させ、該凝集体を固液分離して回収し乾燥する、あるいは該凝集体を含むスラリーとして使用するリン回収材の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リンを吸着する性能に優れ、かつ、リンを吸着して形成した凝集体の沈降性に優れているリン回収材とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

珪酸カルシウムを主成分とする脱リン剤が従来から知られている。例えば、特開昭 61-263636 号公報（特許文献 1）には CaO/SiO_2 モル比が $1.5 \sim 5$ の珪酸カルシウム水和物を主成分とする水処理剤が記載されている。また、特公平 02-20315 号公報（特許文献 2）には空隙率 $50 \sim 90\%$ の独立気泡を有する珪酸カルシウム水和物からなる脱リン材が記載されている。さらに、特開平 10-235344 号公報（特許文献 3）には珪酸カルシウム水和物を主成分とした直径数ミリ程度の球状または中空状に成形した脱リン材が記載されている。特開 2000-135493 号公報（特許文献 4）には珪灰石を用いた脱リン方法が提案されている。

30

【0003】

従来の珪酸カルシウムを主成分とする脱リン材を用いる処理方法は、回収物の脱水性や有機物混入の問題をある程度回避できるものの、リンとの反応速度が遅いため、回収物のリン濃度を上げるためには長い反応時間を必要とする。また、回収物に含まれるリン含有量が少ないため、リン酸肥料として有効に利用できないなどの問題がある。

40

【0004】

この問題を解決するリン回収資材として、平均粒子径（メジアン径） $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下の微粉末であって細孔容積 $0.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の多孔質珪酸カルシウム水和物からなるリン回収資材（特許文献 5）、あるいは BET 比表面積 $80\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、細孔容積 $0.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の多孔質の珪酸カルシウム水和物からなるリン回収資材が知られている（特許文献 6）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 特開昭 61-263636 号公報

50

【特許文献2】特公平02-020315号公報
【特許文献3】特開平10-235344号公報
【特許文献4】特開2000-135493号公報
【特許文献5】特開2009-285635号公報
【特許文献6】特開2009-285636号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献5および特許文献6に記載されているリン回収資材は、リンとの反応性が高く、ヒドロキシアパタイトを生成し、排水中のリン濃度を急激に低減することができ、消石灰など他の石灰質資材よりもリンの回収率が高い利点を有している。 10

【0007】

本発明は、上記リン回収資材の利点を有し、リンとの反応性が良く、かつリンを吸着して形成した凝集体の沈降性に優れているリン回収材とその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、以下の構成によって上記課題を解決したリン回収材およびその製造方法に関する。

〔1〕珪酸ナトリウム水溶液に石灰を加えて生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなり、 Ca/Si モル比が1.5～10であることを特徴とするリン回収材。 20

〔2〕珪酸ナトリウム水溶液に石灰を加え、非加熱下で生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなる上記〔1〕に記載するリン回収材。

〔3〕 Ca/Si モル比が1.5～5.5であって、リン含有水溶液に添加したときに、凝集物形成から2分後の沈降部分の界面高さが、同一沈降条件下において同量の消石灰を用いたときの沈降部分の高さに比較してその1/2以下である上記〔1〕または上記〔2〕に記載するリン回収材。

〔4〕リン含有水溶液に添加したときに、0.5wt%以上の添加量でリン回収率が60%以上である上記〔1〕～上記〔3〕の何れかに記載するリン回収材。

〔5〕珪酸ナトリウム水溶液に、 Ca/Si モル比が1.5～10になるように、石灰を加え、非加熱下で、非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体を生成させ、該凝集体を固液分離して回収し乾燥する、あるいは該凝集体を含むスラリーとして使用するリン回収材の製造方法。 30

【発明の効果】

【0009】

本発明のリン回収材は、珪酸ナトリウム水溶液に石灰を加えて生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなり、リンを吸着する性能に優れており、かつリンを吸着して形成した凝集体の沈降性が良いので、リンの除去効果が高く、かつ処理時間を短縮することができる。

【0010】

本発明のリン回収材は、珪酸ナトリウム水溶液（水ガラス）を原料に用いるので、生成した非晶質珪酸カルシウム水和物とこれに取り込まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の不溶解物が少なく、かつ高温で水熱合成を行わせる必要がなく、常温で生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなるので、製造が容易であり、かつ経済的にリン回収材を製造することができる。 40

【0011】

本発明のリン回収材は、原料として珪酸ナトリウム水溶液を用いるので、石灰を加えて非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体を生成する工程において、非晶質珪酸カルシウム水和物とこれに取り込まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の不溶解物を殆ど生じないので、この凝集体を回収するときに上記以外の不溶解物を分離する工程が不要である。また 50

、上記凝集体を含むスラリーのまま使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明の製造例を示す工程図

【図2】実施例1の珪酸カルシウム水和物凝集体のXRDチャート

【図3】実施例2のリン回収率を示すグラフ

【図4】実施例3の沈降性を示すグラフ

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を実施形態に基づいて具体的に説明する。

10

〔珪酸カルシウム水和物凝集体：リン回収材〕

本発明のリン回収材は、珪酸ナトリウム水溶液に石灰を加えて生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなり、 Ca/Si モル比が1.5～10であることを特徴とし、好ましくは、 Ca/Si モル比が1.5～5.5であり、非加熱下で生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体からなるものである。

【0014】

珪酸ナトリウム水溶液に加える石灰は消石灰および生石灰の何れも用いることができる。石灰は、非晶質珪酸カルシウム水和物を生成する石灰量を上回る量を使用し、未反応の消石灰や生石灰から生じた消石灰を非晶質珪酸カルシウム水和物が取り込むことによって、凝集体内部に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分散した凝集体が形成される。

20

【0015】

なお、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含まない非晶質珪酸カルシウム水和物を生成させた後に、この非晶質珪酸カルシウム水和物に石灰の粉末を混合しても、内部に石灰粉末が分散した凝集体にはならず、本発明の凝集体を得ることはできない。反応後に回収した非晶質珪酸カルシウム水和物に石灰粉末を混合したものはリン回収材として使用したときに、本発明のリン回収材より沈降性が劣る。

【0016】

〔製造方法〕

本発明のリン回収材は、珪酸ナトリウム水溶液に、 Ca/Si モル比が1.5～10になるように、好ましくは Ca/Si モル比が1.5～5.5になるように、石灰（消石灰または生石灰）を加え、非加熱下で、非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体を生成させることによって製造される。この製造工程例を図1に示す。

30

【0017】

本発明のリン回収材は、原料として珪酸ナトリウム水溶液（ Na_2SiO_3 ：水ガラス）を用いる。原料の珪酸ナトリウム水溶液は市販品を使用することができる。珪酸ナトリウム水溶液は不純物が少ないので、製造工程において生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と消石灰以外の不溶解物が殆ど生じない。従って、非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体を回収するときに、上記以外の不溶解物を分離する工程が不要であり、製造工程が簡単になる。また、生成した非晶質珪酸カルシウム水和物とこれに取り込まれる $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以外の不溶解物を殆ど生じないので上記凝集体を含むスラリーのまま使用することができる。

40

【0018】

珪酸ナトリウム水溶液に石灰（消石灰または生石灰）を加え、非晶質珪酸カルシウム水和物を生成させる。珪酸ナトリウム水溶液は粘性が高いので、水を加えて水溶液にし、また石灰も水を加えてスラリーにし、両者を混合すればよい。均一に反応するように、混合後に攪拌するのが好ましい。加熱する必要はなく、室温下で、珪酸ナトリウム水溶液と石灰が反応して非晶質珪酸カルシウム水和物が生成する。原料として珪酸ナトリウム水溶液を用いているので、この非晶質珪酸カルシウム水和物の生成工程において不純物となる不溶解物が殆ど生じない。

【0019】

50

珪酸ナトリウム水溶液に加える石灰の添加量は、非晶質珪酸カルシウム水和物が生成し、かつスラリー中に未溶解の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が残り、非晶質珪酸カルシウム水和物と未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含む凝集体になる量である。具体的には、非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体において、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 10$ になる量が適当であり、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 5.5$ になる量が好ましく、 Ca/Si モル比 $= 2.0 \sim 3.5$ になる量がより好ましい。

【0020】

上記凝集体の Ca/Si モル比が 1.0 程度であると、凝集体のリン回収性能が不十分である。また、凝集体の Ca/Si モル比が 10 より大きいと、凝集体を用いたときの沈降性が低下する。一方、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 5.5$ の凝集体はリン回収性能に優れており、沈降性もよい。また、 Ca/Si モル比 $= 2.0 \sim 3.5$ の凝集体は沈降性がさらに優れている。

10

【0021】

上記凝集体には、 Ca/Si モル比が 1.5 において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が約 $10\text{wt}\%$ 含まれており、 Ca/Si モル比が 5.5 において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が約 $50\text{wt}\%$ 含まれており、 Ca/Si モル比が 10 において $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が約 $62\text{wt}\%$ 含まれている。凝集体にこれらの量の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれるように、石灰の配合量として、珪酸ナトリウム水溶液との反応によって消費される量よりも多く、反応後に上記含有量に相当する未反応分が残る量を用いる。

【0022】

非晶質珪酸カルシウム水和物と未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含むスラリーを固液分離して固形分を回収し、回収物を乾燥することによって、 BET 比表面積 $30 \sim 80\text{m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 $0.1 \sim 0.3\text{cm}^3/\text{g}$ の乾燥凝集体を得ることができる。乾燥は約 100°C の温度下に 24 時間程度曝せばよい。この乾燥凝集体をリン回収材として用いることができる。

20

【0023】

また、非晶質珪酸カルシウム水和物と未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含むスラリーには、この凝集体の他には不溶解物が殆ど含まれていないので、これを固液分離せずに、スラリーの状態でリン回収材として用いることができる。

【0024】

非加熱下で生成した非晶質珪酸カルシウム水和物と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ とを含む凝集体からなる本発明のリン回収材は、 Ca/Si モル比が $1.5 \sim 10$ において、リン含有水溶液に添加したときに、例えば $0.5\text{wt}\%$ 以上の添加量でリン回収率が 60% 以上であり、リン回収性能に優れている。また、リン含有水溶液に添加したときに、凝集物形成から 2 分後の沈降部分の高さ（沈降部分とその上側の液との界面の高さ）が、同一沈降条件下において同量の消石灰を用いたときの沈降部分の高さに比較してその $1/2$ 以下あり、格段に優れた沈降性を有している。

30

【実施例】

【0025】

以下、本発明の実施例を比較例と共に示す。なお、非晶質珪酸カルシウム水和物をC-S-Hと云い、回収した $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を含むC-S-HをC-S-H凝集体と云う。また、 Ca/Si 配合比とは、原料として添加する消石灰または生石灰の Ca 量と、珪酸ナトリウム水溶液の Si 量のモル比である。

40

【0026】

〔実施例1：C-S-H凝集体の生成〕

表1に示す Ca/Si 配合比になるような珪酸ナトリウム水溶液（水ガラス）と消石灰に対し、所定量の水道水を半分の量に分け、常温にて珪酸ナトリウム水溶液および消石灰にそれぞれ投入して攪拌した。攪拌後、消石灰スラリーに珪酸ナトリウム水溶液を加え、常温で 1 時間攪拌して、非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）を生成させた。C-S-H生成後、C-S-Hと未反応の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ との凝集体を吸引濾過して回収した。回収物（C-S-H凝集体）は 105°C に加熱して 24 時間乾燥した。

50

【0027】

乾燥したC-S-H凝集体について、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含有量を示差熱分析(TG-DTA)によって定量した。Ca/Siモル比(実測比)を規格(JIS R5202「ポルトランドセメントの化学分析方法」)に準拠して測定した。これらの結果を表1に示した。また、試料No 2 (Ca/Siモル比1.5)、試料No 7 (Ca/Siモル比5.5)のC-S-H凝集体の乾燥粉末について、XRDチャートを図2に示す。図2のXRDチャートにはC-S-Hのピークと消石灰のピークが現れており、回収物はC-S-Hと消石灰の凝集体であることがわかる。

【0028】

【表1】

No	原料の配合				C-S-H凝集体	
	Ca/Si 配合モル比	珪酸ソーダ 水溶液量 (g)	消石灰量 (g)	水量 (g)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 濃度 (wt%)	Ca/Siモル比
1	1.0	27.9	10	272	0	1.1
2	1.5	18.6	10	281	10	1.5
3	2.0	14.0	10	286	16.3	2.2
4	2.5	11.2	10	189	22.0	2.6
5	3.0	9.3	10	290	29.7	3.2
6	3.5	8.0	10	292	39.1	3.5
7	5.5	5.1	10	294	49.8	5.5
8	10	2.8	10	297	62.2	10.1

【0029】

【実施例2：リン吸着試験】

リン酸水素ニナトリウム水溶液(リン濃度100mg/L)を調製した。この試験液50gに、表1のC-S-H凝集体(No.1~No.8)を外割りで0.1wt%、0.5wt%、1.0wt%添加して1時間攪拌した。この試験液を濾過して沈澱部分を分離し、濾液中のリン濃度を規格(JIS K 0102「工場排水試験法」)のモリブデン青吸光光度法に従って測定した。この結果(リン回収率)を表2および図3に示した。また、比較試料として消石灰を単独に用いた結果を表2に示した。リン回収率は試験液のリン濃度[A]に対するリン濃度[A]と濾液のリン濃度[B]の差の割合 $[(A - B) / A \times 100]$ である。

【0030】

表2、図3に示すように、Ca/Siモル比が高いほどリン吸着効果が向上する。具体的には、Ca/Siモル比1.5以上のC-S-H凝集体(試料No.4~8)は、0.5wt%の使用量で、リン回収率が80%以上であり、優れたリン吸着効果を示している。なお、Ca/Siモル比1.0のC-S-H凝集体(試料No.1)は使用量0.1wt%程度ではリン吸着効果が不十分である。

【0031】

10

20

30

40

【表 2】

No	Ca/Si モル比	使用量 (wt%)		
		0.1wt%	0.5wt%	1.0wt%
1	1.1	26.1	63.3	80.2
2	1.5	45.0	84.6	99.1
3	2.2	56.5	99.2	99.9
4	2.6	82.1	100.0	100.0
5	3.2	96.2	100.0	100.0
6	3.5	99.9	100.0	100.0
7	5.5	100.0	100.0	100.0
8	10.1	100.0	100.0	100.0
消石灰	—	100.0	100.0	100.0

(注) リン回収率 $[(A-B)/A \times 100]$ 、試料No. 1～8は表1と同じ

【0032】

〔実施例3：沈降試験〕

リン酸水素二ナトリウムを用い、リン濃度100mg/Lの水溶液（試験液）を調製した。この試験液100mlに表1の試料（No. 1～No. 8）を0.2g（外割りで0.2wt%）投入し、1分間攪拌する。その後、メスシリンダー（容量100ml）に懸濁した状態の試験液を移し、所定時間毎に沈降部分の高さを測定した。また、比較試料として消石灰を単独に用いて同様に沈降部分の高さを測定した。これらの結果を表3および図4に示した。

【0033】

Ca/Siモル比1.1の試料No. 1を用いた場合には、液全体が濁った状態になり、界面の判定ができない。一方、Ca/Siモル比1.5以上の試料No. 2～No. 8、および消石灰を用いた場合には、フロックが形成され、沈降部分の界面が判別できる。この沈降部分は時間の経過に従って、次第に沈降する。

【0034】

表3および図4に示すように、本発明のC-S-H凝集体は2分経過後に沈降部分の高さが急激に減少し、短時間に優れた沈降性を示している。具体的には、消石灰を単独に用いた場合には、2分経過後の沈降部分の高さは15cmであるのに対して、Ca/Siモル比1.5～3.5のC-S-H凝集体は、2分経過後の沈降部分の高さは1.9cm～3.5cmであり、短時間に急激に沈降している。なお、Ca/Siモル比5.5以上のC-S-H凝集体も短時間に急激に沈降部分の高さが減少するが、Ca/Siモル比1.5～3.5の場合よりも沈降部分の高さがやや高く、C-S-H凝集体はCa/Siモル比が小さいほど沈降性に優れる傾向があることを示している。

【0035】

Ca/Siモル比1.5～5.5のC-S-H凝集体は2分経過後の沈降部分の高さは6.9cm以下であり、一方、消石灰を単独に用いた場合には2分経過後の沈降部分の高さは15cmであり、従って、本発明のC-S-H凝集体は、同量の消石灰を用いた場合の沈降部分の高さに比較してその1/2以下である。

【0036】

なお、上記C-S-H凝集体について、Ca/Siモル比1.1の試料No. 1は凝集作用が不十分であり液全体が濁った状態になり、またリン回収率も低い。従って、リン回収材としてはCa/Siモル比1.5以上のものが好ましく、かつ沈降性の良いものとしてはCa/Siモル比1.1～5.5のC-S-H凝集体が好ましい。

【 0 0 3 7 】

【表 3】

No	Ca/Si モル比	沈降部分の高さ (cm)					
		1分	2分	3分	4分	5分	10分
1	1.1	—	—	—	—	—	—
2	1.5	10	1.9	1.6	1.4	1.4	1.28
3	2.2	11	2.2	1.8	1.6	1.4	1.44
4	2.6	12	2.4	2.1	1.9	1.6	1.44
5	3.2	13	3.0	2.4	2.2	1.9	1.6
6	3.5	14	3.5	2.9	2.6	2.4	2.08
7	5.5	14	6.9	4.8	4.2	3.8	3.04
8	10.1	14	9.6	6.4	5.3	4.6	4.0
消石灰	—	16	15	14	11	8.5	1.92

(注) 試料No. 1～8は表1と同じ、

試料No. 1は沈降部分の高さが判定できず測定不可

【 0 0 3 8 】

〔実施例 4〕

表4に示すCa/Si配合比になるような珪酸ナトリウム水溶液（水ガラス）と生石灰（CaO）に対し、所定量の水道水を半分の量に分け、常温にて珪酸ナトリウム水溶液および生石灰にそれぞれ投入して攪拌した。攪拌後、消石灰スラリーに珪酸ナトリウム水溶液を加え、常温で1時間攪拌して、非晶質珪酸カルシウム水和物（C-S-H）を生成させた。C-S-H生成後、C-S-Hと未反応のCa(OH)₂との凝集体を吸引濾過して回収した。回収物（C-S-H凝集体）は105℃に加熱して24時間乾燥した。

【 0 0 3 9 】

乾燥したC-S-H凝集体について、Ca(OH)₂含有量を示差熱分析（TG-DTA）によって定量した。Ca/Siモル比（実測比）を規格（JIS R5202「ポルトランドセメントの化学分析方法」）に準拠して測定した。これらの結果を表4に示した。

【 0 0 4 0 】

【表 4】

No	原料の配合				C-S-H凝集体	
	Ca/Si 配合モル比	珪酸ソーダ 水溶液量 (g)	生石灰量 (g)	水量 (g)	Ca(OH) ₂ 濃度 (wt%)	Ca/Siモル比
9	1.0	21.1	10	279	0	1.2
10	3.0	7.3	10	293	30.3	3.4
11	5.5	3.9	10	296	51.4	5.6
12	10	2.1	10	298 298	64.2	10.2

【 0 0 4 1 】

〔実施例 5：リン吸着試験〕

リン酸水素ニナトリウム水溶液（リン濃度100mg/L）を調製した。この試験液50gに、表4のC-S-H凝集体（No.9～No.12）を外割りで0.1wt%、0.5wt%、1.0wt%添加

して1時間攪拌した。この試験液を濾過して沈澱部分を分離し、濾液中のリン濃度を規格（JIS K 0102「工場排水試験法」）のモリブデン青吸光光度法に従って測定した。この結果（リン回収率）を表5に示した。リン回収率は試験液のリン濃度[A]に対するリン濃度[B]と濾液のリン濃度[B]の差の割合 $[(A-B)/A \times 100]$ である。

【0042】

表5に示すように、Ca/Siモル比が高いほどリン吸着効果が向上する。具体的には、Ca/Siモル比1.5以上のC-S-H凝集体（試料No.10～12）は、0.5wt%の使用量で、リン回収率が100%であり、優れたリン吸収効果を示している。なお、Ca/Siモル比1.2のC-S-H凝集体（試料No.9）は使用量0.1wt%程度ではリン吸収効果が不十分である。

【0043】

【表5】

No	Ca/Si モル比	使用量 (wt%)		
		0.1wt%	0.5wt%	1.0wt%
9	1.2	28.9	67.4	83.6
10	3.4	98.3	100	100
11	5.6	100	100	100
12	10.2	100	100	100

（注）リン回収率 $[(A-B)/A \times 100]$ 、試料No. 1～8は表1と同じ

【0044】

〔実施例6：沈降試験〕

リン酸水素二ナトリウムを用い、リン濃度100mg/Lの水溶液（試験液）を調製した。この試験液100mlに表4の試料（No.9～No.12）を0.2g（外割りで0.2wt%）を投入し、1分間攪拌する。その後、メスシリンダー（容量100ml）に懸濁した状態の試験液を移し、所定時間毎に沈降部分の高さを測定した。これらの結果を表6に示した。

【0045】

Ca/Siモル比1.2の試料No.9を用いた場合には、液全体が濁った状態になり、沈降部分の高さを判定できない。一方、Ca/Siモル比3.4以上の試料No.10～No.12を用いた場合にはフロックが形成され、沈降部分の高さが判別できる。

【0046】

試料No.10～No.12では、2分経過後に沈降部分の高さが急激に減少し、短時間に優れた沈降性を示している。なお、Ca/Siモル比10.2のC-S-H凝集体を用いた場合には、2分経過後の沈降部分の高さが、Ca/Siモル比3.4～5.6の場合よりもやや高く、Ca/Siモル比が小さいほど沈降性に優れる傾向がある。

【0047】

【表 6】

No	Ca/Si モル比	沈降部分の高さ (cm)					
		1分	2分	3分	4分	5分	10分
9	1.2	—	—	—	—	—	—
10	3.4	14	4.1	3.1	2.9	2.1	1.7
11	5.6	15	7.2	5.6	4.8	4.2	3.4
12	10.2	15	9.9	6.7	5.9	4.7	4.3

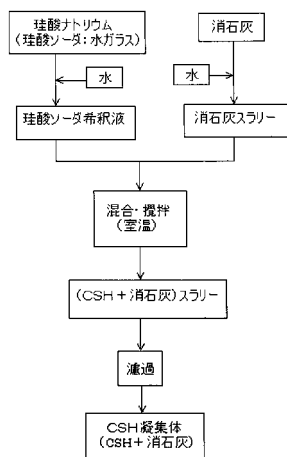
(注) 試料No. 9～12は表 4 と同じ、
試料No. 9は沈降部分の高さが判定できず測定不可

【符号の説明】

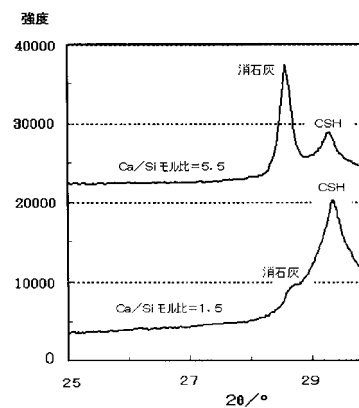
【0048】

図 2 の C S H は非晶質珪酸カルシウム水和物、図 3 および図 4 の C a / S i 比は C a / S i
モル比。

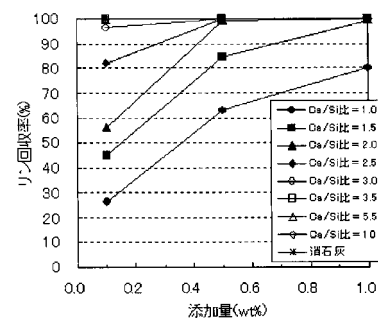
【図 1】



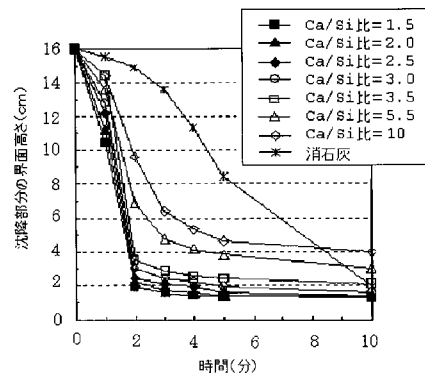
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 一坪 幸輝

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 鈴木 務

千葉県佐倉市大作2丁目4番2号 太平洋セメント株式会社中央研究所内

(72)発明者 美濃和 信孝

東京都板橋区宮本町39番13号 小野田化学工業株式会社研究開発本部研究所内

(72)発明者 荻部 創

東京都板橋区宮本町39番13号 小野田化学工業株式会社研究開発本部研究所内

Fターム(参考) 4D624 AA04 AB12 BA05 BA11 BB01 BC04 DB03 DB21

4G066 AA17B AA30A AA30B BA36 CA41 DA07 FA03 FA05 FA21 FA37

4G072 AA38 BB05 GG02 GG03 HH21 JJ26 MM01 MM22 MM31 RR07

RR12 TT01 TT06 TT09 UU11