(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2004-249263
(P2004-249263A)
(43)公開日　平成16年9月9日(2004.9.9)

(51)Int.Cl.[7]		F I			テーマコード（参考）
C02F	1/28	C02F	1/28	P	4D024
B01J	20/10	B01J	20/10	B	4D038
C02F	1/58	C02F	1/58	R	4G066

審査請求 未請求　請求項の数 6　OL　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2003-45077(P2003-45077)
(22)出願日　平成15年2月21日(2003.2.21)

(71)出願人　000006264
三菱マテリアル株式会社
東京都千代田区大手町１丁目５番１号
(74)代理人　100093447
弁理士　中島　幹雄
(72)発明者　松本　忠司
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬２２７０番地　株式会社宇部三菱セメント研究所埼玉センター内
(72)発明者　福島　祐一
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬２２７０番地　株式会社宇部三菱セメント研究所埼玉センター内

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】常温養生時間が短く、リン回収性能が増大し、造粒物の崩壊が殆どない優れたリン回収材及びその製造方法の提供
【解決手段】本発明のりん回収材は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は常温養生およびオートクレーブ養生がなされており、速硬性材料がアルミナセメント、消石灰および石膏から選択され、該速硬性材料の組成がアルミナセメント４０～６０重量％、消石灰３０～５重量％、石膏３０～３５重量％である。石灰質原料と珪酸質原料の全体に対する速硬性材料の添加割合は、１０～４０重量％である。また造粒物のカルシウム分（ＣａＯ）とシリカ分（SiO_2）がＣａＯ／SiO_2 のモル比で０．５～１．０である。本発明の製造方法は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料を混合した後、造粒し、ついで１５分～１時間常温養生した後、オートクレーブ養生することからなる。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は常温養生およびオートクレーブ養生がなされていることを特徴とするリン回収材。
【請求項２】
速硬性材料がアルミナセメント、消石灰および石膏からなることを特徴とする請求項１に記載のリン回収材。
【請求項３】
速硬性材料の組成がアルミナセメント４０～６０重量％、消石灰３０～５重量％、石膏３０～３５重量％であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載のリン回収材。
【請求項４】
石灰質原料と珪酸質原料の全体に対する速硬性材料の添加割合は、１０～４０重量％であることを特徴とする請求項１乃至請求項３のいずれかに記載のリン回収材。
【請求項５】
造粒物のカルシウム分（ＣａＯ）とシリカ分（SiO_2 ）がCaO/SiO_2 のモル比で０．５～１．０であることを特徴とする請求項１乃至請求項４のいずれかに記載のリン回収材。
【請求項６】
石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料を混合した後、造粒し、ついで１５分～１時間常温養生した後、オートクレーブ養生することを特徴とする請求項１乃至請求項５のいずれかに記載のリン回収材の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】本発明は、リン回収材およびその製造方法に関するものであり、更に詳しくは本発明は、リン回収性能が低下することなく常温養生時間を短くすることができ、大規模な造粒物貯蔵場所を必要としないばかりでなくリン回収材の製造工程中における移送による造粒物の崩壊が殆どない優れたリン回収材およびその製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】従来、湖、沼、貯水池、河川水、生活排水、家畜屎尿排水、下水等からリン酸イオン態リンを効果的に除去する方法として、特にリン吸着材による脱リン処理は、管理者が常駐できない場合に有効な手段であり、しかも、凝集沈降分離のようなスラッジの回収処理を必要としない点で、近年注目されている。この吸着材（以下、脱リン材又はリン回収材のいずれかで呼ぶ。）としては、珪酸カルシウム水和物を主たる構成物とする脱リン材であって、この脱リン材は珪酸質原料からなる粉体と石灰質原料からなる粉体を用いて転動造粒し、造粒後、これを高温高圧養生して製造することが開示されている。この造粒物は、略球形状や中空パイプ状であって、全表面にアパタイトの析出サイトである珪酸カルシウム水和物が成長しており、この珪酸カルシウム水和物とリン含有水との接触面積が増大し、リンの吸着効率が極めて高くなっていることが示されている（例えば、特許文献１参照）。また石灰質原料と珪酸質原料とをオートクレーブ養生して得られた脱リン材と珪酸カルシウム水和物の常温硬化物とを組み合わせて用いて脱リンする方法が開示されている（例えば、特許文献２参照）。
【０００３】
【特許文献１】
特開平１０－２３５３４４号公報（段落００１６、段落００１７参照）
【特許文献２】
特開平１１－２１６３０２号公報（段落０００９、段落００１０参照）
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述の公報に記載されているリン回収材は、石灰質原料と珪酸質原料とを混合した後、造粒し、常温養生し、更にオートクレーブ

養生してリン回収材を製造するが、造粒後の工程として、常温養生１８時間以上を必要とするため、これらの工程中、特に常温養生において造粒物の破壊が大きく、またオートクレーブ養生するために移送するなどで造粒物が破壊されたりし、製品の歩留まりが低下するという問題があった。

【０００５】

そこで、本発明者等は、上記問題点につき種々検討し、造粒物の硬化を促進させるために速硬性材料を添加してみたところ、硬化が促進され、常温養生時間を短縮することができるばかりでなくリン回収材の構成成分であるトバモライトの生成を阻害することなく、むしろその生成を促進することができることを見出し、この知見に基づいて本発明はなされたものである。したがって、本発明が解決しようとする第１の課題は、リン回収性能が増大し、造粒物の崩壊が殆どない優れたリン回収材を提供することにある。本発明が解決しようとする第２の課題は、常温養生時間を短くすることができるばかりでなくリン回収性能が増大することができ、大規模な造粒物貯蔵場所を必要としないと共にリン回収材の製造工程中における移送による造粒物の崩壊が殆どない優れたリン回収材の製造方法を提供することにある。

【０００６】

【課題を解決するための手段】本発明の上記の各課題は、以下の各発明によってそれぞれ達成される。

（１）石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は常温養生およびオートクレーブ養生がなされていることを特徴とするリン回収材。

（２）速硬性材料がアルミナセメント、消石灰および石膏からなることを特徴とする前記第１項に記載のリン回収材。

（３）速硬性材料の組成がアルミナセメント４０～６０重量％、消石灰３０～５重量％、石膏３０～３５重量％であることを特徴とする前記第１項又は第２項に記載のリン回収材。

（４）石灰質原料と珪酸質原料の全体に対する速硬性材料の添加割合は、１０～４０重量％であることを特徴とする前記第１項乃至第３項のいずれかに記載のリン回収材。

（５）造粒物のカルシウム分（ＣａＯ）とシリカ分（SiO_2）がCaO/SiO_2のモル比で０．５～１．０であることを特徴とする前記第１項乃至第４項のいずれかに記載のリン回収材。

（６）石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料を混合した後、造粒し、ついで１５分～１時間常温養生した後、オートクレーブ養生することを特徴とする前記第１項乃至第５項のいずれかに記載のリン回収材の製造方法。

【０００７】

前記第１項に記載の発明のリン回収材は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は常温養生およびオートクレーブ養生がなされていることを特徴とするもので、速硬性材料を添加した造粒物が常温養生およびオートクレーブ養生されていることにより、りん回収材に悪影響を与えないばかりか、むしろ、リン回収性能が増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏すると共に、常温養生時間を短くすることができ、大規模な造粒物貯蔵場所を必要としないという優れた効果を奏するものである。また前記第２項に記載の発明のリン回収材は、前記第１項の記載において、速硬性材料がアルミナセメント、消石灰および石膏からなることにより、リン回収性能が増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた硬化造粒物が得られるという効果を奏するものである。

【０００８】

前記第３項に記載の発明のリン回収材は、前記第１項又は第２項において、速硬性材料の組成がアルミナセメント４０～６０重量％、消石灰３０～５重量％、石膏３０～３５重量％であることにより、リン回収性能がいっそう増大し、造粒物の崩壊が殆どないといういっそう優れた硬化造粒物が得られるという効果を奏するものである。前記第４項に記載の発明のリン回収材は、前記第１項乃至第３項のいずれかの記載において、石灰質原料と珪

酸質原料の全体に対する速硬性材料の添加割合は、１０～４０重量％であることにより、常温養生時間を短縮することができると共に、リン回収性能がいっそう増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏するものである。更に前記第５項に記載の発明のリン回収材は、前記第１項乃至第４項のいずれかの記載において、造粒物のカルシウム分（ＣａＯ）とシリカ分（SiO_2）がCaO/SiO_2のモル比で０．５～１．０であることにより、リン回収性能がいっそう増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏するものである。

【０００９】

前記第６項に記載の発明のリン回収材の製造方法は、前記第１項乃至第５項のいずれかの記載において、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料を混合した後、造粒し、ついで１５分～１時間常温養生した後、オートクレーブ養生することを特徴とするもので、速硬性材料を混合したことにより常温養生時間を１５分～１時間とすることができると共に、リン回収性能が増大することができ、大規模な造粒物貯蔵場所を必要としないばかりでなくリン回収材の製造工程中における移送による造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏するものである。

【００１０】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態を説明するが、本発明は、これのみによって限定されるものではない。

【００１１】

本発明のりん回収材は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は常温養生およびオートクレーブ養生がなされていることを特徴とするものであり、石灰質原料は、通常、りん回収材を構成する成分を含むが、セメント、生石灰などが好適である。また同様に珪酸質原料としては、好ましくは珪石、珪藻土、珪酸白土、高炉スラグ、フライアッシュ等が挙げられる。また速硬性材料は、前記の石灰質原料と珪酸質原料からなる造粒物の常温養生時間を短縮するために添加されるものであり、この速硬性材料を添加することにより常温養生時間が１５分～１時間に短縮される。したがって、本発明のりん回収材は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は１５分～１時間の常温養生およびオートクレーブ養生がなされているものである。通常のりん回収材は、石灰質原料と珪酸質原料を主成分とするものであるが、本発明では、石灰質原料と珪酸質原料を主成分とするりん回収材に速硬性材料を添加したもので、速硬性材料としては、アルミナセメント、消石灰および石膏を混合したものが好ましいが、これに限定されるものではない。本発明において、石灰質原料、珪酸質原料及び速硬性材料からなる混合物は、造粒された後、常温養生されるが、この常温養生時間は、好ましくは１５分～１時間である。

【００１２】

本発明に用いられる速硬性材料の組成はアルミナセメント４０～６０重量％、消石灰３０～５重量％、石膏３０～３５重量％の範囲で特に好ましい効果、即ちりん回収性能の向上及び造粒物が短時間で硬化する等の効果を奏するものである。更に本発明のリン回収材は、石灰質原料と珪酸質原料の全体に対する速硬性材料の添加割合は、１０～４０重量％である。好ましくはこの割合は、２０～４０重量％である。速硬性材料の添加割合が、１０重量％未満のときは、短時間常温養生では造粒物の崩壊率が多く、したがって造粒物の収率が十分とは言えない。また速硬性材料の添加割合が、４０重量％を越えると、トバモライトが生成しないばかりか造粒物の崩壊率は少なくなるが、造粒物の収率が極めて少なくなる。

【００１３】

本発明に用いられる造粒物のカルシウム分（ＣａＯ）とシリカ分（SiO_2）がCaO/SiO_2のモル比で０．５～１．０であるときに特に好ましい効果を奏する。

【００１４】

本発明において、前記の第１項乃至第５項のいずれかに記載のリン回収材の製造方法は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料を混合した後、造粒し、ついで１５分～１時間

常温養生した後、オートクレーブ養生することを特徴とするものである。造粒して得られる造粒物は、任意の形状でよいが、好ましくは略球形状又は中空パイプ状に形成されている。この中空パイプ状とは、断面円形の環状に限らず、各断面が楕円形、三角形、四角形、五角形などの多角形状、または、任意形の環状でもよい。本発明に用いられる脱リン材の大きさは、特に限定されるものではないが、略球形状の場合には直径が１～１５ｍｍ程度の球体とするのがよい。また押し出し成形の場合、例えば外径３～２０ｍｍ、内径１～１５ｍｍ、長さ０．１～２ｍ程度の中空パイプとするのがよい。

【００１５】

本発明に用いられる造粒物は、湿空中（相対湿度８０％以上）にて養生する工程と、この後、オートクレーブ養生する工程とを備えており、まず珪酸質原料からなる粉体および石灰質原料からなる粉体とを混合し混合材料を軟化する工程と、軟化した混合材料を略球状に形成するか又は中空パイプ状に押し出し成形する工程と、得られた成形物を高温高圧養生することにより製造する。粉体の押し出し成形には、周知の押し出し成形機を使用することができる。本発明の製造方法において、石灰質原料と珪酸質原料と速硬性材料との混合物からなる造粒物は、常温養生及び高温高圧養生により硬化させると珪酸カルシウム水和物が得られる。この珪酸カルシウム水和物は、主としてトバモライトであるが、トバモライト、ゾノトライト、ヒレブランダイトの中の１種類または２種類以上の組み合わせであってもよい。

【００１６】

本発明に用いられる造粒物は、常温養生により１５分～１時間で硬化する。常温養生時間が、１５分未満のときは、２０％以上の崩壊率となり本発明の目的外となる。また常温養生時間が１時間を越える場合には、十分の硬化が得られ、それ以上の常温養生時間は必要でない。更に本発明の製造方法では、常温養生した後、オートクレーブ養生（高温高圧養生）を行う。このオートクレーブ養生は通常、気圧１０～１５ａｔｍ、温度１８０～２００℃で２時間～１０時間が費やされる。したがって、従来のりん回収材の製造方法では、常温養生時間とオートクレーブ養生時間とを合わせると、約２６時間という長時間を要するが、本発明のりん回収材の製造方法では、常温養生時間１５分～１時間であり、オートクレーブ養生は約８時間としても合わせて８時間１５分～９時間であり、即ち１０時間以下となり、全体的に極めて短時間で養生することができ、しかも常温養生が短時間でも造粒物の崩壊率は、通常の場合と殆ど変わらないものが得られるばかりでなくりん回収性能も向上する。

【００１７】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらに限定されるものではない。

【００１８】

〔参考例〕速硬性材料の製造　アルミナセメント６０重量部、無水石こう３０重量部、消石灰１０重量部を混合して、速硬性材料を製造した。ついで普通ポルトランドセメント、珪石粉末及び上記で製造した速硬性材料を混合した後、造粒した。造粒にはパン型ペレタイザーを用いて行った。その際、普通ポルトランドセメントと珪石粉末の配合割合は、アルミナセメント、無水石こう及び消石灰を含む全ての原料中のＣａＯ分とＳｉＯ$_2$　分とから、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$　のモル比が０．７５になるように設定した。珪石粉末は、純度９３％、ブレーン法で粉末度３５００ｇ／ｍ^3　のものを用いた。上記で得られた造粒物を温度２０℃で１８時間常温養生を行い、その後水中に浸漬し、水切り後オートクレーブ養生を気圧１０ａｔｍ、１８０℃で８時間行ってりん回収材を得た。

【００１９】

〔実施例１〕　普通ポルトランドセメントと珪石粉末に、参考例で製造した速硬性材料５重量部～５０重量部を表１に示される量、それぞれ添加した後、混合を行い、パン型ペレタイザーを用いて造粒した。珪石粉末及び普通ポルトランドセメントの量は、モル比が０．７５となるように設定した。即ち、普通ポルトランドセメント、珪石粉末及び速硬性材料の量は、表１の如くである。得られた造粒物を温度２０℃で１８時間常温養生を行い、

その後水中に浸漬し、水切り後オートクレーブ養生を気圧１０ａｔｍ、１８０℃で８時間行ってりん回収材（以下、製品という。）を得た。その際、造粒物の収率とオートクレーブ養生で得られた製品について、単位容積質量、ｐＨ値、Ｘ線回折により反応生成物を同定した。それらの結果から、速硬性材料の無添加時の製品と添加時の製品の性状を比較した。試験結果を表１に示す。なお、「水切り」とは、水中浸漬後、水中から取り出した状態で、材料内部は水を保ち、表面には若干水分がある状態をいう。

【００２０】

【表１】

試料No.	種別	石灰質原料	珪酸質原料	速硬性材料添加率（％）	試験結果			
		普通ポルトランドセメント（％）	珪石粉末（％）		造粒物収率（％）[1]	基本物性値		
						単位容積質量（kg/m³）[2]	pH値[3]	生成物[4]（XRD）
1	比較例1	57	43	0	80.5	0.668	10.2	To
2	比較例2	51	44	5	81.7	0.668	10.0	To
3	本発明1	48	42	10	90.2	0.672	9.8	To
4	本発明2	39	41	20	93.4	0.671	9.4	To,CS
5	本発明3	21	39	40	91.6	0.667	9.2	To,CS
6	比較例3	12	38	50	56.4[5]	0.664	9.0	CSH,CS,HG

1）造粒後の材料約２０ｋｇを正確に計量し、１８時間養生した。養生後の材料を０．５ｍｍ篩で分級し、篩残分を計り、全材料に対する篩残分の割合を算出した。
2）製品（粒径１．０～１．７ｍｍ）を１Ｌ容器に充填した後の質量
3）試料１ｇを水道水１００ｍＬに１時間浸漬した時のｐＨ値
4）粉末Ｘ線回折法による生成物の確認
Ｔｏ：トバモライト（$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$）
ＣＳ：ＩＩ型無水石こう（$CaSO_4$）

ＣＳＨ：ＣＳＨＧｅｌ（$CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$）
ＨＧ：ハイドロガーネット（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$）
５）原料がパン型ペレタイザー内で硬化し、造粒物が球状にならず、肥大化する。
【００２１】
表１から明らかなように、造粒物の収率は、速硬性材料は４０％まで添加することによって向上する。製品の単位容積質量は、速硬性材料を添加してもほとんど変わらない。また製品のｐＨ値は、速硬性材料を添加すると低くなる。更にＸ線回折によると、速硬性材料の添加率４０％までは、無添加の製品と同様にトバモライトが生成することがわかる。
【００２２】
〔実施例２〕　普通ポルトランドセメントと珪石粉末に速硬性材料５重量部～５０重量部添加した後、混合を行い、実施例１の表１に示される組成の造粒物をパン型ペレタイザーを用いて造粒した。得られた造粒物の常温養生時間を１５分、３０分、１時間及び１８時間とし、各養生時間後の造粒物について水中浸漬時の崩壊率を測定した。崩壊率は、造粒物（粒径１．０～１．７ｍｍ）２００ｇを１．０ｍｍ篩に入れ、その篩を水中に浸漬する。約１分後、篩を軽く揺すった後、水中から引上げ、篩残分をバットに移し、乾燥後の重量を測定する。最初の重量と乾燥後の重量との差を取り、これを最初の重量で割って崩壊率を算出する。得られた結果を表２に示す。
【００２３】
【表２】

試料No.	種　別	速硬性材料（％）	常温養生時間（hr）	測定結果	
				造粒時の気温（℃）	崩壊率（％）
1	比較例１	0	１８	２４	５．１
1-1	比較例２		０．２５		１００
1-2			０．５		１００
1-3			１．０		９９．２
2	比較例３	5	１８	２５	５．８
2-1			０．２５		７５．４
2-2			０．５		７０．６
2-3			１．０		６３．５
3	本発明４	１０	１８	２４	６．６
3-1			０．２５		２０．０
3-2			０．５		１２．７
3-3			１．０		１０．４
4	本発明５	２０	１８	２４	６．８
4-1			０．２５		６．５
4-2			０．５		６．６
4-3			１．０		６．１
5	本発明６	４０	１８	２４	５．９
5-1			０．２５		５．４
5-2			０．５		６．０
5-3			１．０		５．９
6	比較例４	５０	１８	２５	５．８
6-1			０．２５		５．９
6-2			０．５		５．３
6-3			１．０		５．５

【００２４】

表２から明らかなように、製品は、速硬性材料を１０％添加することによって、常温養生時間１５分で崩壊率２０％になった。また速硬性材料を２０％～４０％添加することで、常温養生時間を１５分における崩壊率が無添加の製品の常温養生時間１８時間の場合と同

程度となった。したがって、速硬性材料を添加することによって、常温養生時間を大幅に短縮することができた。

【００２５】

〔実施例３〕　速硬性材料を表３に示す混合割合で製造し、これらの速硬性材料を普通ポルトランドセメントと珪石粉末にそれぞれ１０重量部添加した後、混合し、パン型ペレタイザーを用いて造粒した。その際、ＣａＯ／ＳｉＯ$_2$　のモル比が０．７５になるように普通ポルトランドセメントと珪石粉末の配合割合を調整した。この時の普通ポルトランドセメントの量は、４８重量部であり、珪石粉末の量は、４２重量部である。得られた造粒物の常温養生時間を１５分とし、水中浸漬時の崩壊率を測定した。得られた結果を表３に示す。

【００２６】

【表３】

試料No.	種　別	速硬性材料の混合割合（質量％）			崩壊率（％）	りん回収率％	
		アルミナセメント	無水石膏	消石灰		回収率１＊	回収率２＊＊
１	比較例１	０	０	０	100	０	０
３－１	本発明４	６０	３０	１０	20.0	86.4	67.7
７	比較例７	６７．５	３０	２．５	83.6	42.4	7.0
８	本発明８	６５	３０	５	35.4	83.3	53.8
９	本発明９	５０	３０	２０	10.3	82.5	74.0
１０	本発明１０	４０	３０	３０	25.2	81.7	61.1
１１	比較例１１	３５	３０	３０	64.2	72.9	26.0

＊回収率１：製品の回収率
＊＊回収率２：崩壊率を考慮した数値（残存率×回収率１）

【００２７】

表３から明らかなように、速硬性材料における無水石こうの添加率を一定にして消石灰の添加率を増加させると、添加率２０％で崩壊率が最低となった。

【００２８】

〔実施例４〕アルミナセメント６０重量部、無水石膏３０重量部及び消石灰１０重量部を混合して速硬性材料を作製した。この速硬性材料を普通ポルトランドセメントと珪石粉末に１０重量部添加した後、混合し、製造用原料とした。その際、表４に示すようにＣａＯ／ＳｉＯ$_2$　のモル比が０．４～１．２まで変化させてりん回収材を製造した。造粒後の常温養生時間を１５分とし、水中浸漬時の崩壊率を測定した。またオートクレーブ養生後の製品について、小型カラムを用いた室内試験でりん回収率を測定した。得られた結果を表４に示す。

【００２９】

〔りん回収率の測定方法〕

１．試験方法　原水には、りん酸二水素カリウム（試験、KH_2PO_4）、水酸化ナトリウム（試薬、ＮａＯＨ）及び水道水を用いてPO_4・Ｐ＊：５０ｍｇ／Ｌに調整した模擬汚水を使用した。かさ容積１５０ｍＬのりん回収材をカラムに充填し、原水を１５０ｍＬ／ｈの流速（ＳＶ＝１ｈｒ$^{-1}$）で連続通水し、７日後の処理水の水質を分析した。また反応部の循環速度をりん回収材の膨張率が約２０～２５％となるように随時調整した。分析項目は、溶液中に溶解しているりん分（PO_4・Ｐ）および浮遊物質（ここではりんを含む凝集沈澱物：ＳＳ）の量とした。

【００３０】
２．りん回収率の定義
（１）PO_4・Ｐ除去率（％）
＝（原水PO_4・Ｐ濃度－処理水PO_4・Ｐ濃度）／原水PO_4・Ｐ濃度×１００
（２）凝集沈澱率（５）
＝〔（洗浄水全りん濃度[1]－洗浄水PO_4・Ｐ濃度）×洗浄水量〕／
（原水PO_4・Ｐ濃度×原水通水量）×１００
１）全りん濃度：ＳＳ中のＰ濃度＋PO_4・Ｐ濃度
（３）りん回収率（％）＝PO_4・Ｐ除去率－凝集沈澱率
【００３１】
【表４】

試料No.	種　別	石灰質原料	珪酸質原料	CaO／SiO_2モル比	崩壊率（％）	りん回収率％	
		普通ポルトランドセメント	珪石粉末			回収率１＊	回収率２＊＊
１２	比較例12	30	60	0.4	62.8	45.4	16.9
１３	本発明13	36.5	53.5	0.5	30.3	77.2	53.8
１４	本発明１	48	42	0.75	20.2	84.6	67.7
１５	本発明15	52	38	0.85	16.4	82.6	69.1
１６	本発明16	58	32	1.0	15.5	80.5	68.0
１７	比較例17	63	27	1.2	13.7	42.9	37.0

＊回収率１：製品の回収率
＊＊回収率２：崩壊率を考慮した数値（残存率×回収率１）

【００３２】
表４から明らかなように、試料Ｎｏ．１２の比較例では、崩壊率が高く、またりん回収率も低い。試料Ｎｏ．１７の比較例では、崩壊率は悪くないが、小型カラム実験では、凝集沈澱を起こし、りん回収材にりんが晶析されず、したがってりん回収率が低いことがわかる。
【００３３】
【発明の効果】本願発明の請求項１に記載の発明のリン回収材は、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料の造粒物であって、該造粒物は常温養生およびオートクレーブ養生がなされていることにより、速硬性材料を添加した造粒物が常温養生およびオートクレーブ養生されていることにより、りん回収材に悪影響を与えないばかりか、むしろ、リン回収性能が増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏すると共に、常温養生時間を短くすることができ、大規模な造粒物貯蔵場所を必要としないという優れた効果を奏するものである。また請求項２に記載の発明のリン回収材は、前記請求項１の記載において、速硬性材料がアルミナセメント、消石灰および石膏からなることにより、リン回収性能が増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた硬化造粒物が得られるという効果を奏するものである。
【００３４】
本願発明の請求項３に記載の発明のリン回収材は、請求項１又は請求項２において、速硬性材料の組成がアルミナセメント４０～６０重量％、消石灰３０～５重量％、石膏３０～３５重量％であることにより、リン回収性能がいっそう増大し、造粒物の崩壊が殆どないといういっそう優れた硬化造粒物が得られるという効果を奏するものである。本願発明の請求項４に記載の発明のリン回収材は、請求項１乃至請求項３のいずれかの記載において、石灰質原料と珪酸質原料の全体に対する速硬性材料の添加割合は、１０～４０重量％で

あることにより、常温養生時間を短縮することができると共に、リン回収性能がいっそう増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏するものである。更に本願発明の請求項５に記載の発明のリン回収材は、請求項１乃至請求項４のいずれかの記載において、造粒物のカルシウム分（ＣａＯ）とシリカ分（SiO_2）がCaO/SiO_2のモル比で０．５～１．０であることにより、リン回収性能がいっそう増大し、造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏するものである。

【００３５】

本願発明の請求項６に記載の発明のリン回収材の製造方法は、請求項１乃至請求項５のいずれかの記載において、石灰質原料、珪酸質原料および速硬性材料を混合した後、造粒し、ついで１５分～１時間常温養生した後、オートクレーブ養生することを特徴とするもので、速硬性材料を混合したことにより常温養生機関を１５分～１時間とすることができると共に、リン回収性能が増大することができ、大規模な造粒物貯蔵場所を必要としないばかりでなくリン回収材の製造工程中における移送による造粒物の崩壊が殆どないという優れた効果を奏するものである。

フロントページの続き

(72)発明者　末永　博茂
埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬２２７０番地　株式会社宇部三菱セメント研究所埼玉センター内
(72)発明者　花岡　晴雄
東京都千代田区大手町一丁目５番１号　三菱マテリアル株式会社セメントカンパニー製造技術部内

Ｆターム(参考) 4D024 AA04 AB12 BA11 BA14 BB05 BC01
4D038 AA02 AA08 AB52
4G066 AA17B AA17D AA22B AA47D AA73D BA09 CA41 DA08 FA02 FA12
FA21 FA26 FA37