(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月23日(23.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/186531 A1

(51) 国際特許分類:
C04B 35/64 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/011646

(22) 国際出願日： 2020年3月17日(17.03.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

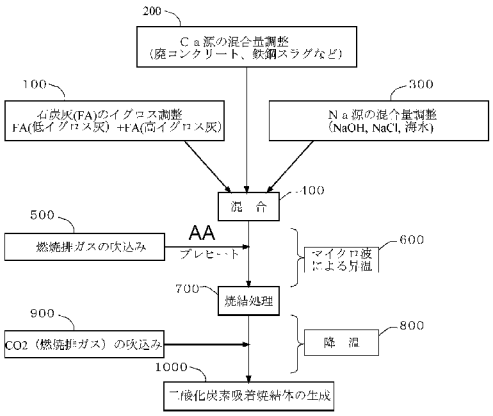
(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 中国電力株式会社 (**THE CHUGOKU ELECTRIC POWER CO., INC.**) [JP/JP]; 〒7308701 広島県広島市中区小町４番３３号 Hiroshima (JP). 中国高圧コンクリート工業株式会社 (**CHUGOKU KOUATSU CONCRETE INDUSTRIES CO.,LTD.**) [JP/JP]; 〒7300041 広島県広島市中区小町４番３３号 Hiroshima (JP). 学校法人中部大学 (**CHUBU UNIVERSITY EDUCATIONAL FOUNDATION**) [JP/JP]; 〒4878501 愛知県春日井市松本町１２００ Aichi (JP).

(72) 発明者: 中本 健二 (**NAKAMOTO, Kenji**); 〒7308701 広島県広島市中区小町４番３３号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 山田恭平 (**YAMADA, Kyouhei**); 〒7308701 広島県広島市中区小町４番３３号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 弘末佳奈子 (**HIROSUE, Kanako**); 〒7308701 広島県広島市中区小町４番３３号 中国電力株式会社内 Hiroshima (JP). 田中 等 (**TANAKA, Hitoshi**); 〒7300041 広島県広島市中区小町４番３３号 中国高圧コンクリート工業株式会社内 Hiroshima (JP). 大

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING CARBON-DIOXIDE-ADSORBED SINTERED BODY, AND CARBON-DIOXIDE-ADSORBED SINTERED BODY

(54) 発明の名称： 二酸化炭素吸着焼結体の製造方法、及び、二酸化炭素吸着焼結体



100... Adjust ignition loss amount of coal ash, FA (ash having low ignition loss) + FA (ash having high ignition loss)
200... Adjust mixing amount of Ca source (e.g., waste concrete, iron steel slag)
300... Adjust mixing amount of Na source (NaOH, NaCl, sea water)
400... Mix
500... Blow combustion exhaust gas
600... Rise temperature with microwaves
700... Sintering treatment
800... Lower temperature
900... Blow CO2 (combustion exhaust gas)
1000... Produce carbon-dioxide-adsorbed sintered body
AA... Preheat

(57) **Abstract:** [Problem] To provide: a method for producing a carbon-dioxide-adsorbed sintered body, in which carbon dioxide is not generated during the production and carbon dioxide in a combustion exhaust gas can be reduced; and a carbon-dioxide-adsorbed sintered body which is produced by the method. [Solution] The method comprises: an ignition loss amount adjusting step for adjusting the ignition loss amount of a coal ash; a Ca source adjusting step for adjusting the mixing amount of a Ca source (a concrete powder, an iron steel slag) to be mixed with the coal ash; a mixing step for

WO 2021/186531 A1

［続葉有］

本 尚樹(**OHMOTO, Naoki**); 〒7300041 広島県広島市中区小町４番３３号 中国高圧コンクリート工業株式会社内 Hiroshima (JP). 樫村 京一郎(**KASHIMURA, Keiichiro**); 〒4878501 愛知県春日井市松本町１２００ 学校法人中部大学内 Aichi (JP). 藤井 隆司(**FUJII, Takashi**); 〒4878501 愛知県春日井市松本町１２００ 学校法人中部大学内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人大貫小竹国際特許事務所 (**OHNUKI & KOTAKE**); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町二丁目２５番地 山崎須田町ビル５階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

mixing the coal ash of which the ignition loss amount has been adjusted in the ignition loss amount adjusting step with the calcium source of which the mixing amount has been adjusted in the calcium source adjusting step; a temperature rising step for irradiating a mixture that has been mixed in the mixing step with microwaves to rise the temperature of the mixture to a temperature equal to or higher than a sintering temperature, thereby sintering the mixture; and a temperature lowering step for blowing a combustion exhaust gas into a sintered body of the mixture which has been obtained in the temperature rising step during the process for lowering the temperature of the sintered body.

(57) 要約：【課題】製造時に、二酸化炭素を発生させることがなく、また、燃焼排ガス中の二酸化炭素を低減することが可能な二酸化炭素吸着焼結体の製造方法と、その方法により製造された二酸化炭素吸着焼結体を提供する。【解決手段】石炭灰のイグロス量を調整するイグロス量調整工程と、石炭灰に混合するＣａ源（コンクリート紛、鉄鋼スラグ）の混合量を調整するＣａ源調整工程と、イグロス量調整工程によってイグロス量が調整された石炭灰及び前記カルシウム源調整工程によって混合量が調整されたカルシウム源を混合させる混合工程と、混合工程によって混合された混合物にマイクロ波を照射して前記混合物を焼結温度以上に昇温させて焼結させる昇温工程と、昇温工程によって得られた前記混合物の焼結体を降温させる過程において、焼結体に燃焼排ガスを吹き込む降温工程と、を有する。

明　細　書

発明の名称 ：

二酸化炭素吸着焼結体の製造方法、及び、二酸化炭素吸着焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、石炭灰粉末を原料にすると共に二酸化炭素を吸着させた二酸化炭素吸着焼結体を製造する方法、及び、この方法により製造された二酸化炭素吸着焼結体に関する。

背景技術

[0002] 石炭を燃料として用いる火力発電所では、粉砕された石炭粉がボイラーで燃焼され、その熱エネルギーが電気に変換される。ボイラー中の石炭灰の大部分は燃焼ガスと共に煙道に送られ，電気集塵器で回収される。このような火力発電所で生じた石炭灰の多くは、コンクリート、コンクリート混和材、充填材、シールド材、土壌・地盤改良材等の製造に有効利用されるが、残りは、海域あるいは陸域で埋立処理されている。

[0003] このような石炭灰の利用は、石炭灰を単純に粉体として利用するものであるが，さらに付加価値をつけて多方面で有効利用することが求められている。そこで、石炭灰の新たな利用方法を確立するために、石炭灰を原料とした石炭灰焼結体を利用することが考えられており、従来においては、石炭灰を大気中で焼成させてセラミックス製品などの石炭灰焼結体を製造する方法（非特許文献１）や、真空中において短時間で高密度の焼結体を形成する方法（非特許文献２）等が考えられている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：小泉公志郎、石炭灰を利用した多孔質セラミックスの剛性とその特定、日本セラミックス協会学術論文誌、1998,第106巻第9号、p899-903
非特許文献2：金子玄洋、SPS法を用いた高密度石炭灰焼結体の試作および 機械的特性、日本金属学会誌、2008, 第72巻第10号、p797-799

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、前者の石炭灰焼結体の製造方法によれば、石炭灰を大気中で焼結するので、石炭灰中に残留する未燃カーボンの燃焼反応により二酸化炭素が放出され、これにより焼結体内部に多数の細孔が形成され、焼結体の強度が劣ることが報告されている。また、後者の製造方法によれば、真空加熱炉などの非酸化雰囲気で焼結させる方法となるので、焼結体を製造するまでに時間を要し生産効率が悪くなる不都合がある。

[0006] さらに、前者の製造方法においては、焼結体の形成時に二酸化炭素が放出されるので、二酸化炭素の排出量を少なくする取り組みに逆行するものとなる。火力発電所の燃焼排ガスから発生する二酸化炭素は、地球温暖化の原因の一端となっており、中でも石炭火力発電所から排出される二酸化炭素は最も多くなっている。このため、火力発電所から排出される二酸化炭素の排出量を少なくする取り組みは非常に重要な課題となっており、石炭灰を利用した焼結体を製造するに当たっても、二酸化炭素を排出させないだけでなく、さらには燃焼排ガス中の二酸化炭素を吸収することができれば、二酸化炭素の排出量の削減に大きく寄与することが可能となる。

[0007] 本発明は、係る事情に鑑みてなされたものであり、製造時において、二酸化炭素を発生させることがなく、また、燃焼排ガス中の二酸化炭素を低減することが可能な二酸化炭素吸着焼結体の製造方法と、その方法により製造された二酸化炭素吸着焼結体を提供することを主たる課題としている。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を達成するために、本発明に係る二酸化炭素吸着焼結体の製造方法は、石炭灰に対してＣａ源と必要に応じてＮａ源を混合させた混合物にマイクロ波を照射させて焼結温度以上に昇温させることで焼結させ、この混合物の焼結体を降温させる過程で前記焼結体に燃焼排ガスを吹き込むことで前記燃焼排ガス中の二酸化炭素を前記焼結体に吸着させたことを特徴としている。

[0009] より具体的には、石炭灰のイグロス量を調整するイグロス量調整工程と、石炭灰に混合するＣａ源の混合量を調整するＣａ源調整工程と、前記イグロス量調整工程によってイグロス量が調整された石炭灰及び前記カルシウム源調整工程によって混合量が調整されたカルシウム源を混合させる混合工程と、前記混合工程によって混合された混合物にマイクロ波を照射して前記混合物を焼結温度以上に昇温させて焼結させる昇温工程と、前記昇温工程によって得られた前記混合物の焼結体を降温させる過程において、前記焼結体に燃焼排ガスを吹き込む降温工程と、を有することを特徴としている。

ここで、Ｃａ源としては、コンクリート廃棄物（コンクリートスラッジ、廃コンクリート）や鉄鋼スラグ等が挙げられる。

[0010] したがって、上述の製造方法によれば、マイクロ波により混合物を焼結させるので、焼結体の製造時に二酸化炭素を排出させることがなく、また、混合物にＣａ源が含まれているので、焼結させた後の降温工程において、燃焼排ガスを焼結体に吹き込むと、燃焼排ガス中の二酸化炭素が炭酸カルシウムとして焼結体の表面に吸着固定される。よって、二酸化炭素吸着焼結体の製造時に、燃焼排ガス中の二酸化炭素の量を低減することが可能となる。

[0011] また、混合物が焼結温度以上に昇温する時間を短くするために、前記石炭灰に混合させるＮａ源の混合量を調整するＮａ源調整工程をさらに設け、前記混合工程において、前記Ｎａ源調整工程によって混合量が調整されたＮａ源をさらに混合させるようにしてもよい。

ここで、Ｎａ源としては、水酸化ナトリウム溶液を用いても、塩化ナトリウム溶液を用いてもよく、塩化ナトリウム溶液の代わりに海水を用いてもよい。

[0012] また、昇温工程での混合物の昇温を促進するために、前記昇温工程においても、前記混合物に燃焼排ガスを吹き込んで混合物をプレヒートしてもよい。

[0013] このプレヒートにおいても、燃焼排ガスを利用しているので、排ガス中の二酸化炭素が炭酸カルシウムとして混合物に吸着することが期待されるが、

炭酸カルシウムを吸着した混合物をマイクロ波を照射させて焼結させると、吸着していた炭酸カルシムが分解して二酸化炭素に戻ることが懸念される。そこで、昇温中に燃焼排ガスを吹き込む場合（排ガス中の二酸化炭素を炭酸カルシウムとして吸着固定させる場合）には、マイクロ波による加熱は、マイクロ波の磁界成分、電界成分、周波数を適宜調整して、炭酸カルシウムを避けて加熱する選択加熱を行うとよい。

[0014] なお、イグロス量調整工程による石炭灰のイグロス量の調整は、例えば、所定の発電所毎に生じるイグロス量（強熱減量）の異なる石炭灰を混合させることによって可能である。

また、石炭灰とＣａ源との混合割合は、重量比で９：１～７：３に設定することが好ましく、Ｎａ源は、石炭灰にＣａ源を加えた重量を基準として３重量％を限度として加えることが好ましい。

また、前記石炭灰としては、フライアッシュを用いるとよい。

[0015] 前記加熱工程で照射されるマイクロ波の周波数は、２．４５ＧＨｚ±０．５ＧＨｚであることが望ましく、混合物に照射される成分が電界成分であることが望ましい。また、この加熱工程では、マイクロ波を照射することにより、８００℃以上、特に１２００℃以上の温度まで加熱することが望ましい。なお、所定の温度までの到達時間は、前述したＮａ量によって調整可能である。

[0016] 前記降温工程の冷却方法は、最終生成物の用途によって異なるもので、焼結形状を保持した状態の最終生成物としたい場合には徐冷することが望ましく、クリンカ化した最終生成物としたい場合には急冷することが望ましい。

発明の効果

[0017] 以上述べたように、本発明によれば、石炭灰にＣａ源と必要に応じてＮａ源を混合させた混合物をマイクロ波で焼結させた後に、焼結体の降温過程で、燃焼排ガスを吹き込んで燃焼排ガス中の二酸化炭素を吸着させて二酸化炭素吸着焼結体を製造したので、二酸化炭素吸着焼結体の製造時に二酸化炭素の発生が抑制されるだけでなく、燃焼排ガス中の二酸化炭素を低減すること

が可能となる。したがって、得られた二酸化炭素吸着焼結体は、石炭灰の焼結体として有効利用することができると共に二酸化炭素の排出量の削減に寄与することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明に係る二酸化炭素吸着焼結体の製造方法の概要を示したブロック図である。

[図2]イグロス量が異なる組成に関するμ波照射時間と表面温度の関係を示した特性線図である。

[図3]イグロス量と目標温度に達するまでの昇温時間との関係を示したグラフである。

[図4]Ｎａ量が異なる石炭灰に関するμ波照射時間と表面温度との関係を示した特性線図である。

[図5]イグロス量とＮａＯＨの添加量との最適範囲を説明する図である。

[図6]石炭灰に混合させるＮａ量を変化させた場合のμ波照射時間と表面温度との関係を示す特性線図である。

[図7]廃コンクリートと石炭灰との比率と二酸化炭素の吸着量との関係を示す特性線図である。

[図8]焼結体に炭酸カルシウムが残留していることを示すＸ線回析の結果を示すデータである。

[図9]本発明に係る二酸化炭素吸着焼結体の他の製造方法の概要を示したブロック図である。

発明を実施するための最良の形態

[0019] 以下、本発明の実施形態について図面に基づき説明する。

石炭灰（フライアッシュ：ＦＡ）を用いて二酸化炭素吸着焼結体（二酸化炭素を炭酸カルシウムとして吸着固定させた焼結体）を生成するために、本発明においては、石炭灰（ＦＡ）にＣａ源の粉末とＮａ源を混合し、その上でこの混合物を焼結温度以上に昇温して焼結させ、焼結された混合物の焼結体を降温させる過程で二酸化炭素（ＣＯ２）を吸着させるようにしている。

[0020] 具体的には、図１に示されるように、石炭灰のイグロス量を所定値に調整するイグロス量調整工程（ステップ１００）と、前記石炭灰に混合するＣａ源の混合量を所定値に調整するＣａ源調整工程（ステップ２００）と、前記石炭灰に混合するＮａ源の混合量を所定値に調整するＮａ源調整工程（ステップ３００）と、前記イグロス量調整工程によってイグロス量が調整された石炭灰、前記Ｃａ源調整工程によって混合量が調整されたＣａ源、及び前記Ｎａ源調整工程によって混合量が調整されたＮａ源を混合する混合工程（ステップ４００）と、を備える。

その後、混合工程で混合された混合物をプレヒートするために発電所において石炭紛を燃焼して生じた燃焼排ガスを吹き込み（燃焼ガス吹込み工程：ステップ５００）、これと同時に混合物に対してマイクロ波を照射して混合物を焼結温度まで昇温させ（昇温工程：ステップ６００）、混合物を焼結させる処理を行う（ステップ７００）。昇温時において吹き込む燃焼排ガスにより混合物をプレヒートするので、混合物の昇温が促進され、焼結処理までの時間を短くすることが可能となる。

そして、焼結処理後にマイクロ波による照射を停止し、焼結体を降温させる降温工程に移行する（ステップ８００）。この降温工程においては、発電所から生じた前記燃焼排ガスを焼結体に吹込み（ステップ９００）、これにより燃焼排ガス中の二酸化炭素（CO_2）を炭酸カルシウムとして焼結体に吸着させ、二酸化炭素吸着焼結体を生成する（ステップ１０００）。

[0021] 前記イグロス量調整工程１００におけるイグロス量の調整は、例えば、イグロス量（強熱減量）が３％前後と低い発電所から生じる石炭灰（Ａ灰）と、イグロス量が１７％前後と高い発電所から生じる石炭灰（Ｂ灰）との混合比率を調整することによって可能である。下記の表１は、イグロス量の調整例を示すものである。

[0022]

[表1]

	試料１	試料２	試料３	試料４	試料５	試料６	試料７
Ａ：Ｂ	１：１	２：１	３：１	４：１	６：１	９：１	１１：１
イグロス量	10.0%	7.7%	6.5%	5.8%	5.0%	4.4%	4.2%

[0023] 石炭灰に配合されるべき最適なイグロス量を決定するために、表１に記載された各試料１乃至７のそれぞれを容器（陶製）に投入し、断熱容器で囲った状態で、電子レンジにてマイクロ波（μ波）を照射し加熱（５００Ｗ）を行った。μ波照射開始後、電子レンジから適宜取り出し、断熱容器の上部に設けられた穴から照射温度計にて試料の表面温度を計測した。目標温度は１２００℃とした。加熱終了後、試料を断熱材で囲った状態で室内にて冷却し、焼結・溶融状況（試料の噴上げ、焼結、溶融）を確認した。この結果を、図２に示す。

[0024] この図２において、試料１（点線＋）、試料２（点線△）、試料３（点線◇）、試料４（点線□）、試料５（点線○）、試料６（点線×）、試料７（点線■）、Ａ灰（実線×）の実験結果が特性線として示される。また、それぞれに記載されるラベルの凡例として（試料の噴上げ、焼結、溶融）が示される。噴き上げとしては、多、中、少、無が実験結果から選択され、焼結・溶融としては、○：全体、□：大部分、△：中～小部分、×：無しが実験結果から選択した。

[0025] 図２に示される実験結果から、イグロス量が低下するにつれて、昇温温度が小さくなる傾向が概ね認められた。また、μ波の照射時間と温度昇温時間、及び噴上げ、焼結・溶融の結果から、イグロス量を６％より大きくすると、試料３(イグロス量６．５％)に見られるように、焼結しにくくなる場合があり、上述した資料の中では、試料４（イグロス量５．８％）が最も適していることが判明した。

[0026] 以上のことから、昇温特性を高めるためには、イグロス量を大きくした方がいいが、イグロス量が６％を超えると、混合物が焼結しにくくなる（イグロスの高温域での燃焼により燃焼ガス量が増加するため細孔が増えて焼結が不

十分になることがある）。また、イグロス量が５．８％程度以上では、図３に示されるように、昇温速度に大差がなくなる。そこで、イグロス量は、６重量％を上限とすることが望ましい。本件においては、Ｃａ源（廃コンクリートや鉄鋼スラグ）をさらに混合するので、Ａ灰とＢ灰とＣａ源の合計に対して、６重量％以下にするとよい。

[0027] イグロス量調整工程（ステップ１００）で調整された石炭灰に混合させるＣａ源（Ｃａ源調整工程２００で混合量が調整されたＣａ源）としては、コンクリート廃棄物（コンクリートスラッジ、廃電柱などの廃コンクリート）や鉄鋼スラグなどのＣａ分を豊富に含んだ粉末が選定される。ここでは、Ｃａ源として廃コンクリート紛を用いた場合について説明する。

マイクロ波による昇温工程において、８００℃以上になると，石炭灰と廃コンクリート粉に含まれるＣａ分がＣａＯとなる。また、ＣａＯの存在により，石炭灰の融点が低下することが確認されており、融点降下(＝電気使用量＝コスト）を見据えてＣａ分の石炭灰への混合割合を検討する必要がある。さらに、石炭灰と廃コンクリートとの混合割合について，廃コンクリート粉の混合量が多い方がＣＯ２を多く吸着すると考えられるが、多量添加の場合には、石炭灰の処理に寄与しなくなる廃コンクリートが多くなるため、Ｃａ分による融点降下の効果が無くなるまでの廃コンクリート粉の添加量が限界となる。したがって、以上の点を考慮して、石炭灰と廃コンクリート粉との混合割合は重量比で９：１～７：３にすることが望ましい。

[0028] イグロス量調整工程（ステップ１００）で調整された石炭灰に混合させるＮａ源（Ｎａ源調整工程３００で混合量が調整されたＮａ源）としては、水酸化ナトリウム溶液を用いても、塩化ナトリウム溶液を用いてもよく、塩化ナトリウム溶液の代わりに海水を用いてもよい。

Ｎａ源は、二酸化炭素吸着焼結体を製造する上で、必ずしも必須となるものではないが、昇温特性を高めるために（短時間で焼結体を製造するために）、添加することが望ましい。

[0029] Ｎａ源として水酸化ナトリウム溶液を用いる場合、図４に示すように、イ

グロス量５．８％の石炭灰でＮａＯＨの添加量を１０％～１％まで変化させてマイクロ波で昇温させた結果から、添加量が１０％～３％までは昇温し易くなることが判明したが、３％以上に添加するとＮａ分の溶融とイグロスのガスの噴出の関係から噴き上がり現象が生じる場合があった。このため、Ｎａ源は３％を上限として添加するとよい。

[0030] したがって、石炭灰を焼結・溶融するためのイグロス量とＮａ源の添加量については、昇温特性を高めるためにはイグロス量を多くし、また、Ｎａ源を多く添加することが有効であるが、上述した理由から、図５に示すように、Ｎａ源は３％を上限とし、イグロス量は５．８％＝約６％を上限とする条件が最適であると推定される。

[0031] また、図６に示されるように、Ｎａ源（Ｎａ量添加物）として、塩化ナトリウム（ＮａＣｌ）溶液を使用した場合には、イグロス量５．８％の混合灰に対して、食塩のナトリウム量を１．７２５％Ｎａとした場合及び２．８７５％Ｎａとした場合について、噴上げはなく１２００℃到達まで３０分であった。また、塩化ナトリウム溶液の代わりに海水を使用した場合には、Ｎａ量を１．３３９％Ｎａとして実験した結果、噴上げは多く検出されたものの、昇温時間は約２０分と早かった（食塩よりも海水の方が昇温特性が高いことが判明した）。

[0032] 前記混合工程３００において所定量のＣａ源と所定量のＮａ源が混合された石炭灰混合物は、昇温工程４００において昇温される。この昇温工程においては、ボイラーから排出された３５０℃程度の燃焼排ガスを混合物に吹き込むことで、混合物をプレヒートし、昇温を促進させる。

この昇温工程６００で照射されるマイクロ波の周波数は、２．４５ＧＨｚ±０．５ＧＨｚであることが望ましく、混合物に照射される成分が電界成分であることが望ましい。これは、マイクロ波より石炭灰混合物が受け取るエネルギーは、（複素誘電率）×（マイクロ波電界強度の２乗）と（複素透磁率）×（マイクロ波磁界強度の２乗）の和に比例する。共振摂動法の結果より、石炭灰混合物のマイクロ波加熱は、マイクロ波の持つ電界による寄与が

大きいことが明らかになった。そのため、マイクロ波電界を照射することで、効率的な加熱が達成できると推察される。よって、昇温工程６００では、混合物に上述した条件を有するマイクロ波を例えば１２００℃まで昇温させるために照射する。

[0033] 昇温工程６００において焼結温度以上に加熱された石炭灰混合物は焼結され、その後、降温工程８００で冷却される。この降温工程８００での冷却方法は、最終生成物の用途によって異なるもので、焼結形状を保持した状態の最終生成物としたい場合には徐冷する。また、クリンカ化した最終生成物としたい場合には急冷する。これによって、要望された最終生成物を取得することが可能となる。

[0034] この降温工程の温度降下時（８００～３００℃）において、CO_2を吹き込み、吸着させる。CO_2の吹き込みは、火力発電所の燃料排ガスを吹き込むことで行われ、より具体的には、ボイラーから出てすぐの公害対策設備に流入後の燃焼排ガスを用いるとよい。廃コンクリート紛には中性化したＣａ分（ＣａＯ）と水和反応している中性化していないＣａ分（$Ca(OH)_2$）が含まれているので、排ガス中のＣＯ２が吹き込まれることで、下記の化学式のように炭酸カルシウム（$CaCO_3$）が生成される。すなわち、排ガス中のＣＯ２が炭酸カルシウムとして焼結体に固定される。

化学式

[0035]

$$CaO+CO_2 \Rightarrow CaCO_3$$

[0036] 廃コンクリートと石炭灰との比率（廃コンクリート／石炭灰）に対するCO_2吸着量を測定すると、図７に示されるようになり、比率が３０～４０％でCO_2の吸着量はピークとなるが、この比率は焼結体として利用する場合に適した比率を必ずしも示すものではない。実際の廃コンクリートと石炭灰との比率は、使用用途に適した性能が得られる焼結体を形成する観点から決定される。

[0037] なお、上述した方法によって得られた二酸化炭素吸着焼結体に炭酸カルシウムが残留しているか（ＣａＯに変化していないか）否かを確認するために、以下の実験を行った。

（１）焼結した石炭灰を異なる３つのエリア（上部、中部、下部）に分け、それぞれの試料を、乳鉢で粉砕して粉末にし、ＸＲＤ分析を行った。

図８から分かるように、ＣａＯ単体のＸＲＤと比較すると、資料のピークは、ＣａＯのピークからは外れ、$CaCO_3$のピークに近いことから、ＣａＯになっている可能性は低く、$CaCO_3$が残留していることが分かった。ただ、各試料は、$CaCO_3$単体と比べて、最大ピーク角が変化しているので、なんらかの物質に変化している可能性がある。

[0038] （２）炭酸カルシウムは、融点が８２５～８９８℃であり、この温度以上で酸化カルシウム（ＣａＯ）と二酸化炭素（CO_2）に分解される。そこで、焼結した石炭灰を異なる３つのエリア（上部、中部、下部）に分けて加熱し、それぞれに対して加熱中に発生したガスを石炭水に通し、石炭水が白濁するか否かで二酸化炭素（CO_2）の有無を確認した。その結果、加熱温度が高い中部および下部の試料で白濁が確認されたことから、焼結体に炭酸カルシウム（CaCO3）が残留していることが確認された。

したがって、上述した二酸化炭素吸着焼結体は、製造時に二酸化炭素の発生が抑制されるだけでなく、燃焼排ガス中の二酸化炭素を低減することが可能となる。

[0039] 以上の例では、マイクロ波により混合物を昇温させて焼結処理を施した後の降温時に燃焼排ガスを焼結体に吹き込んでCO_2を焼結体に炭酸カルシウムとして固定したものであるが、図９に示されるように、マイクロ波による昇温工程（６００）において、混合物に吹き込む燃焼排ガス中のCO_2を炭酸カルシウムとして吸着残留させるようにしてもよい。

昇温時に吹き込む燃料排ガスは、混合物の昇温を促進することで焼結処理までの時間を短くすることが可能となるが、燃焼排ガス中のCO_2が混合物に供給されるので、混合物にCO_2が炭酸カルシムとして吸着される。しかしな

がら、マイクロ波を調整することなく混合物に照射すると、吸着されている炭酸カルシウムが、酸化カルシウムと二酸化炭素に分解されてCO_2の吸着状態が解消される。そこで、この捕捉された炭酸カルシムをマイクロ波で直接加熱しないように、マイクロ波の電界、磁界、周波数を調節して、炭酸カルシウム以外を選択加熱して混合物を焼結させる。このような昇温手法を採用することで、昇温工程の３００～８００℃において廃コンクリートのＣａＯや$Ca(OH)_2$が二酸化炭素を炭酸カルシウムとして吸着した後は、マイクロ波の選択加熱により混合物を昇温させることで、内部に取り込まれた炭酸カルシウムを取り込まれたまま保持することが期待される。

[0040] なお、添加するＮａＣｌについても、CO_2（燃焼排ガス）を加えることで、Ｎａ２ＣＯ３（ソーダ灰）になるプロセスに類似しているので、Cl_2（塩素ガス）の排気効率を高めることが期待される。

また、以上の構成においては、Ｃａ源として廃コンクリート紛を用いた例について述べたが、Ｃａ成分を豊富に含んでいる鉄鋼スラグ等を廃コンクリート紛の代わりに、又は、廃コンクリート紛と併せて用いるようにしてもよい。

符号の説明

[0041] １００　イグロス量調整工程

２００　Ｃａ源調整工程

３００　Ｎａ源調整工程

４００　混合工程

６００　昇温工程

８００　降温工程

請求の範囲

[請求項1] 石炭灰に対してＣａ源と必要に応じてＮａ源を混合させた混合物にマイクロ波を照射させて焼結温度以上に昇温させることで焼結させ、この混合物の焼結体を降温させる過程で前記焼結体に燃焼排ガスを吹き込むことで前記燃焼排ガス中の二酸化炭素を前記焼結体に吸着させたことを特徴とする二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項2] 前記混合物を昇温させる過程で前記混合物に燃焼排ガスを吹き込むことを特徴とする請求項１記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項3] 石炭灰のイグロス量を調整するイグロス量調整工程と、

石炭灰に混合するＣａ源の混合量を調整するＣａ源調整工程と、

前記イグロス量調整工程によってイグロス量が調整された石炭灰及び前記カルシウム源調整工程によって混合量が調整されたカルシウム源を混合させる混合工程と、

前記混合工程によって混合された混合物にマイクロ波を照射して前記混合物を焼結温度以上に昇温させて焼結させる昇温工程と、

前記昇温工程によって得られた前記混合物の焼結体を降温させる過程において、前記焼結体に燃焼排ガスを吹き込む降温工程と、

を有することを特徴とする二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項4] 前記石炭灰に混合させるＮａ源の混合量を調整するＮａ源調整工程をさらに含み、

前記混合工程は、前記イグロス量調整工程によってイグロス量が調整された石炭灰及び前記Ｃａ源調整工程によって混合量が調整されたＣａ源に加え、前記Ｎａ源調整工程によって混合量が調整されたＮａ源を混合させるものであることを特徴とする請求項３に記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項5] 前記昇温工程においても、前記混合物に前記燃焼排ガスを吹き込むことを特徴とする請求項３又は４に記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項6] 前記マイクロ波による加熱は、生成される炭酸カルシウムを避けて加熱する選択加熱が行われることを特徴とする請求項２又は５記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項7] イグロス量調整工程は、発電所毎に生じるイグロス量の異なる石炭灰を混合させることによって石炭灰のイグロス量を調整することを特徴とする請求項３乃至５のいずれかに記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項8] 前記石炭灰と前記Ｃａ源との混合割合は、重量比で９：１～７：３に設定されることを特徴とする請求項１乃至７のいずれかに記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

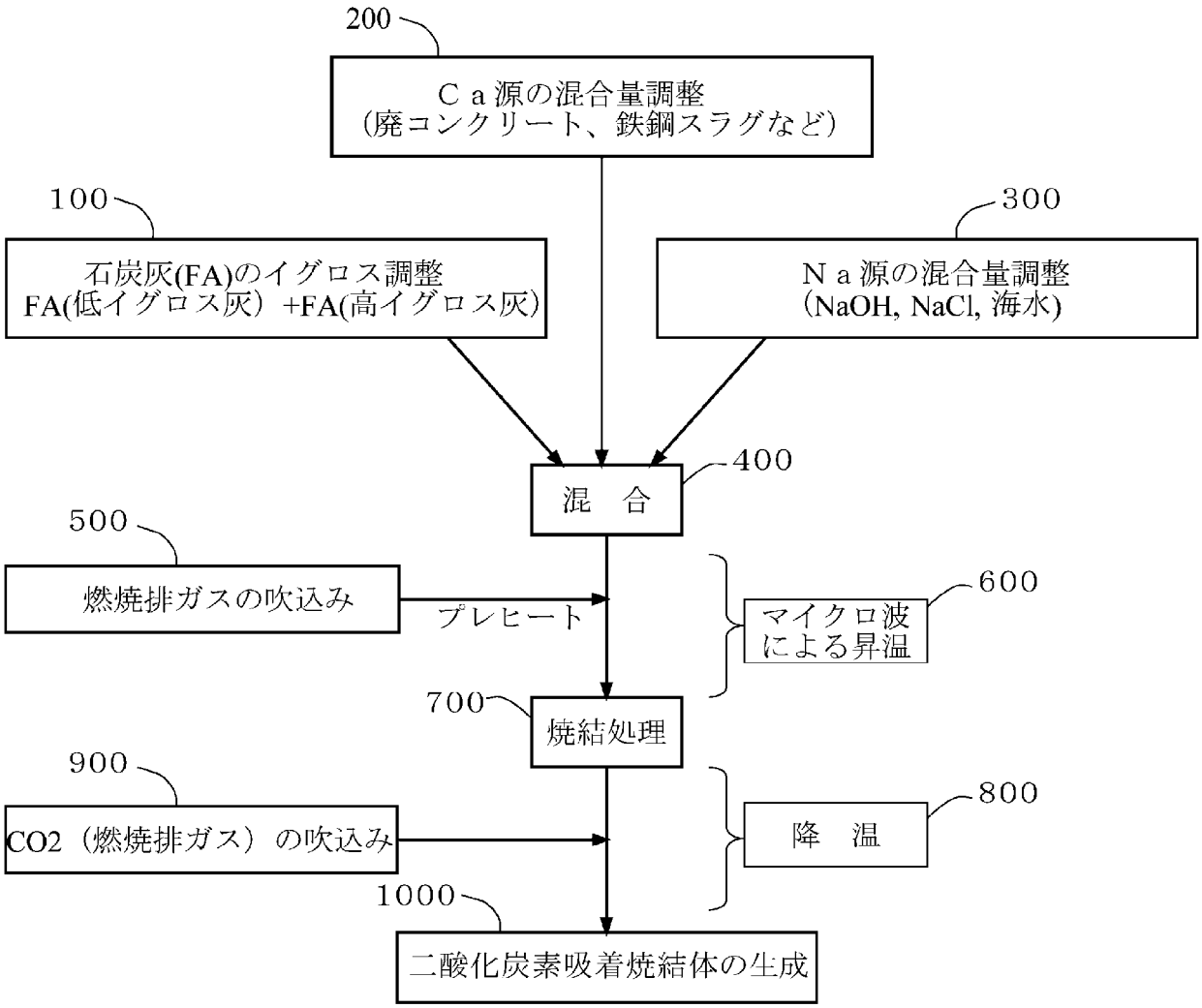
[請求項9] 前記Ｃａ源としては、コンクリート廃棄物若しくは鉄鋼スラグであることを特徴とする請求項１乃至８のいずれかに記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項10] 前記Ｎａ源としては、水酸化ナトリウム溶液若しくは塩化ナトリウム溶液であること、又は、前記塩化ナトリウム溶液の代わりとして海水を用いることを特徴とする請求項１乃至９のいずれかに記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

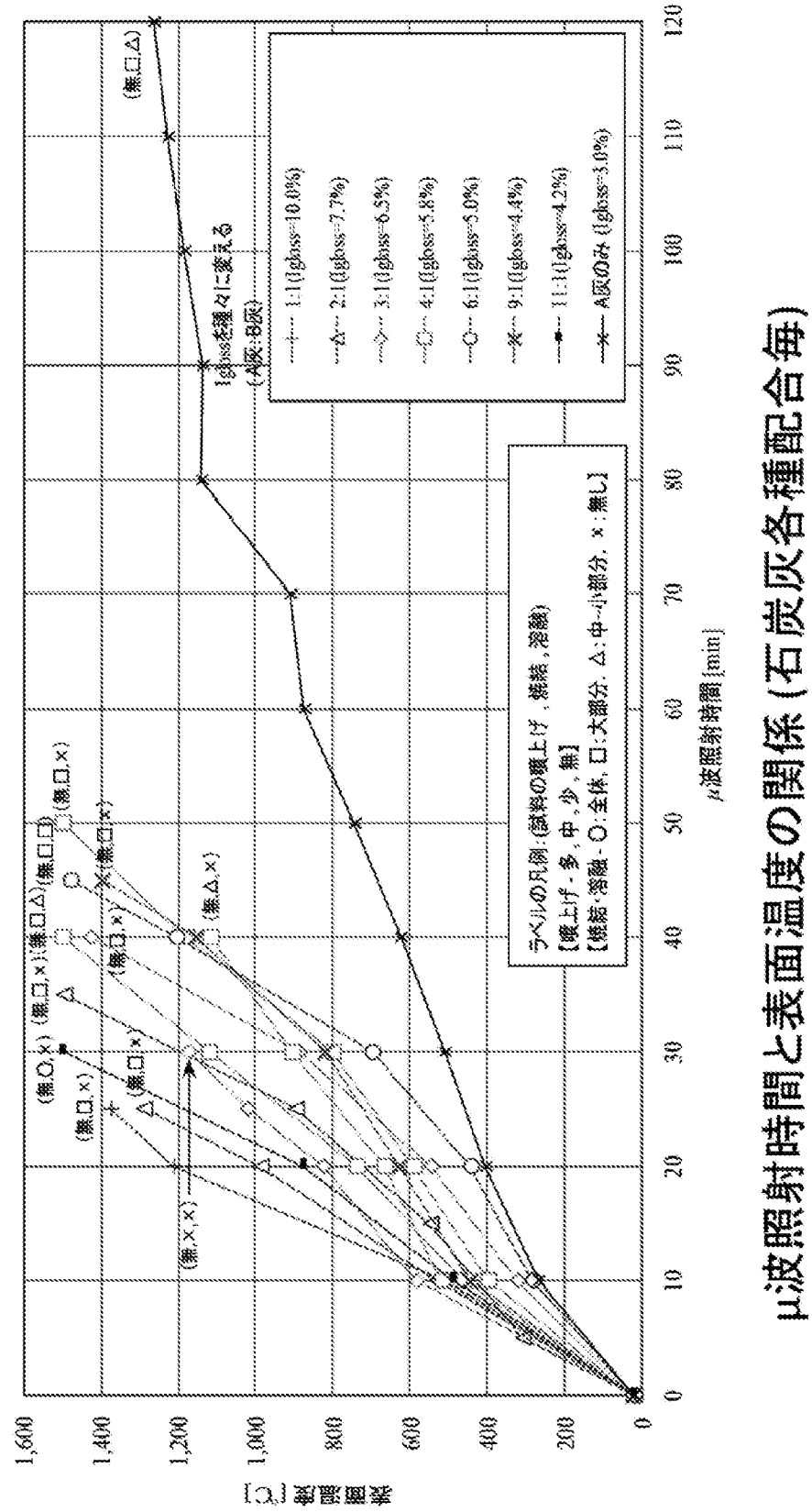
[請求項11] 前記石炭灰は、フライアッシュであることを特徴とする請求項１乃至１０のいずれかに記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法。

[請求項12] 請求項１乃至１１のいずれかに記載の二酸化炭素吸着焼結体の製造方法によって製造されたことを特徴とする二酸化炭素吸着焼結体。

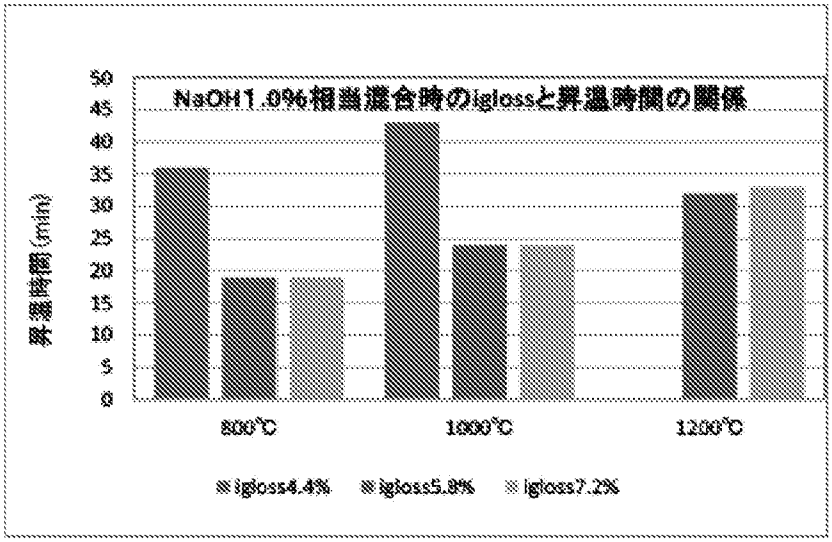
[図1]


200
Ｃａ源の混合量調整
（廃コンクリート、鉄鋼スラグなど）
100
石炭灰(FA)のイグロス調整
FA(低イグロス灰）+FA(高イグロス灰)
300
Ｎａ源の混合量調整
（NaOH, NaCl, 海水)
400
混　合
500
燃焼排ガスの吹込み
プレヒート
600
マイクロ波
による昇温
700
焼結処理
900
CO2（燃焼排ガス）の吹込み
800
降　温
1000
二酸化炭素吸着焼結体の生成

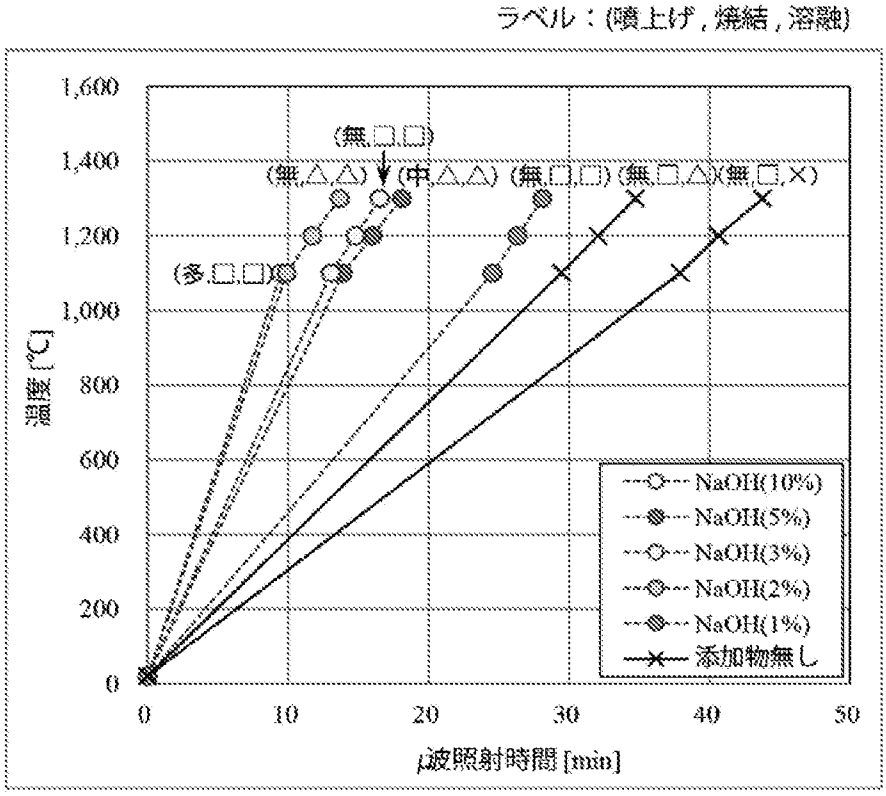
[図2]


μ波照射時間と表面温度の関係（石炭灰各種配合毎）
表面温度 [℃]
μ波照射時間 [min]
0
200
400
600
800
1,000
1,200
1,400
1,600
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
ラベルの凡例：(資料の積上げ，焼結，溶融)
【積上げ：多，中，少，無】
【焼結・溶融：○：全体，□：大部分，△：中～小部分，×：無し】
1:1(Igloss=10.0%)
2:1(Igloss=7.7%)
3:1(Igloss=6.5%)
4:1(Igloss=5.8%)
6:1(Igloss=5.0%)
9:1(Igloss=4.4%)
11:1(Igloss=4.2%)
A灰のみ(Igloss=3.0%)
Igloss各種々に変える
（A灰：B灰）
(無,○,×) (無,□,×) (無,□,△) (無,□,□)
(無,□,×)
(無,□,×)
(無,□,×)
(無,□,×)
(無,□,×)
(無,△,×)
(無,△)
(無,×,×)

[図3]



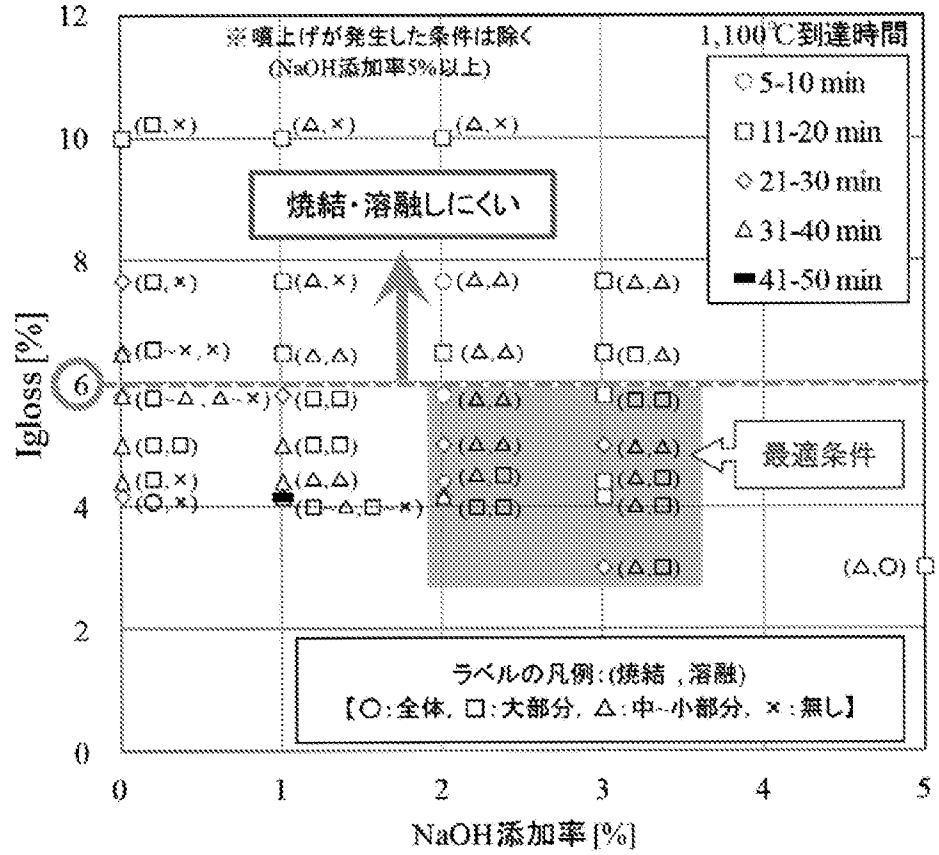
[図4]



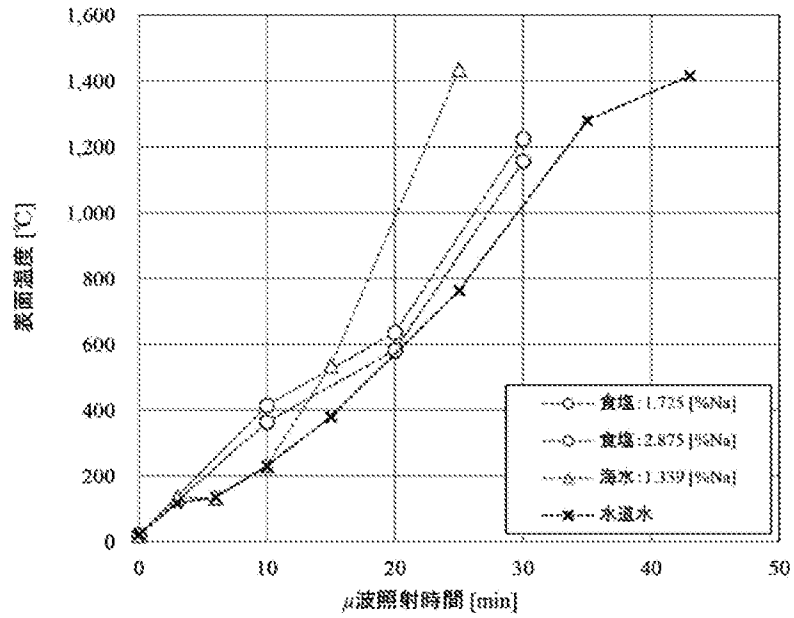
(b) 1,100_1,200_1,300℃到達時間

μ波照射時間と温度の関係(NaOH添加率毎) (A灰：B灰＝4：1)igloss5.8%

[図5]

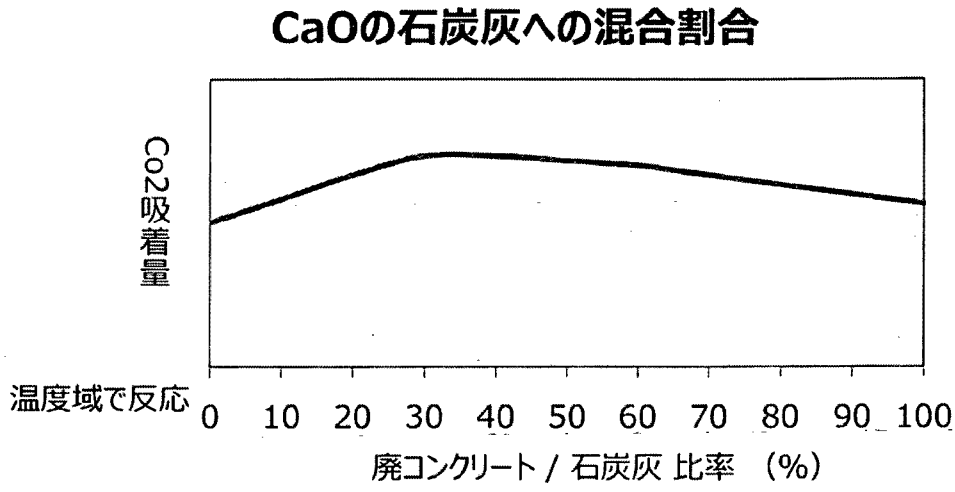


[図6]

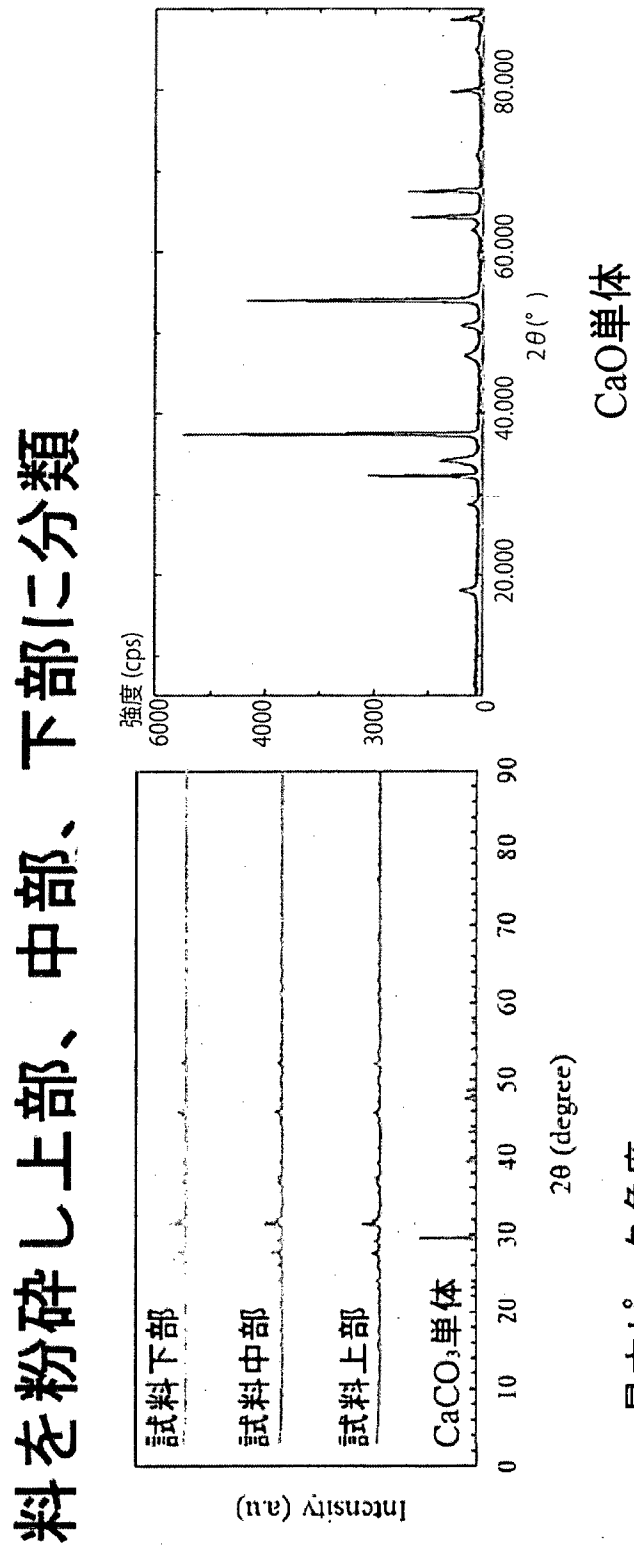


μ波照射時間と温度の関係（A灰：B灰＝４：１）

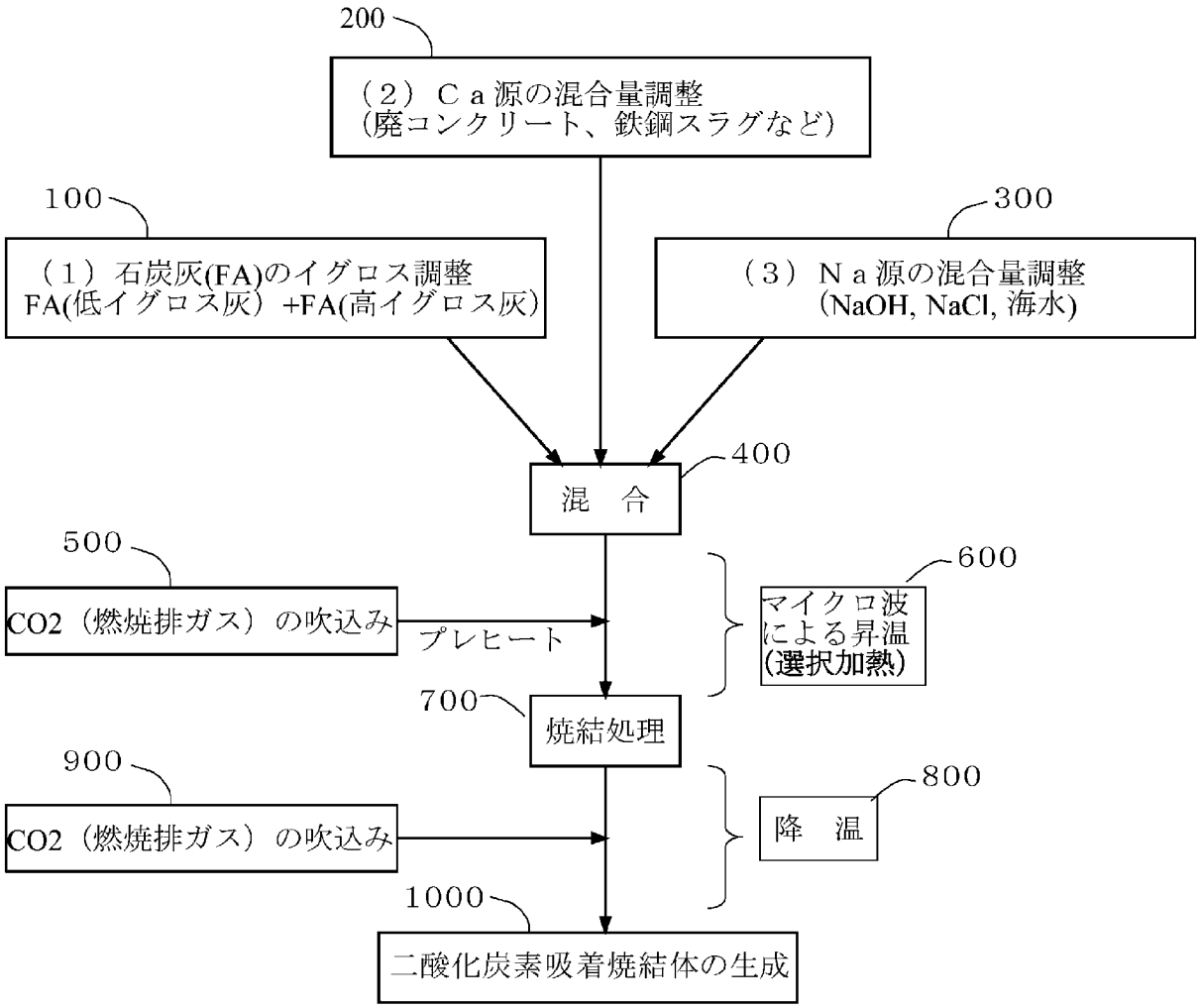
[図 7]


CaOの石炭灰への混合割合
Co2吸着量
温度域で反応
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
廃コンクリート / 石炭灰 比率 (%)

[図 8]


試料を粉砕し上部、中部、下部に分類
試料下部
試料中部
試料上部
CaCO3単体
Intensity (a.u)
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90
2θ (degree)
強度 (cps)
6000
4000
3000
0
20.000
40.000
60.000
80.000
2θ(°)
CaO単体
最大ピーク角度
試料下部 : 31.42°
試料中部 : 31.44°
試料上部 : 31.32°
CaCO3単体 : 29.44°

[図9]


200
（２）Ｃａ源の混合量調整
（廃コンクリート、鉄鋼スラグなど）
100
（１）石炭灰(FA)のイグロス調整
FA(低イグロス灰）+FA(高イグロス灰)
300
（３）Ｎａ源の混合量調整
（NaOH, NaCl, 海水）
400
混　合
500
CO2（燃焼排ガス）の吹込み
プレヒート
600
マイクロ波
による昇温
(選択加熱)
700
焼結処理
900
CO2（燃焼排ガス）の吹込み
800
降　温
1000
二酸化炭素吸着焼結体の生成

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/011646

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C04B35/64(2006.01)i
FI: C04B35/64

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. C04B35/64

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020
Registered utility model specifications of Japan 1996-2020
Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
A	JP 2006-219348 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 24 August 2006, entire text	1-12
A	JP 2005-60741 A (NIPPON STEEL CORP.) 10 March 2005, entire text	1-12
A	JP 2006-255705 A (JFE STEEL CORP.) 28 September 2006, entire text	1-12

☐ 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	Date of mailing of the international search report
22.05.2020	02.06.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/011646

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2006-219348 A	24.08.2006	(Family: none)	
JP 2005-60741 A	10.03.2005	(Family: none)	
JP 2006-255705 A	28.09.2006	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/011646

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C04B 35/64(2006.01)i
FI: C04B35/64

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））

C04B35/64

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	関連する請求項の番号
A	JP 2006-219348 A (宇部興産株式会社) 24.08.2006 (2006-08-24) 全文	1-12
A	JP 2005-60741 A (新日本製鐵株式会社) 10.03.2005 (2005-03-10) 全文	1-12
A	JP 2006-255705 A (ＪＦＥスチール株式会社) 28.09.2006 (2006-09-28) 全文	1-12

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
22.05.2020	02.06.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
手島　理 4T 5083
電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/011646

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-219348 A	24.08.2006	（ファミリーなし）	
JP 2005-60741 A	10.03.2005	（ファミリーなし）	
JP 2006-255705 A	28.09.2006	（ファミリーなし）	