

(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
2025年1月9日(09.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/009604 A1

(51) 国際特許分類:

C01F 11/18 (2006.01) B09B 101/45 (2022.01)
B09B 3/70 (2022.01) B09B 101/55 (2022.01)
B09B 101/30 (2022.01)

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.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/024364

(22) 国際出願日: 2024年7月5日(05.07.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-110785 2023年7月5日(05.07.2023) JP

(71) 出願人: 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN
CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1008321 東京都千代田区
大手町一丁目2番1号 Tokyo (JP).

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(72) 発明者: 宗宮 穰(SOMIYA Minoru); 〒1008321
東京都千代田区大手町一丁目2番1号 出光
興産株式会社内 Tokyo (JP). 隠田 圭典(INDA
Keisuke); 〒1008321 東京都千代田区大手町
一丁目2番1号 出光興産株式会社内 Tokyo
(JP). 池田 耕己(IKEDA Koki); 〒1008321 東
京都千代田区大手町一丁目2番1号 出
光興産株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI
PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎
ノ門三丁目2番2号 虎ノ門E S
ビル7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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CALCIUM CARBONATE PARTICLES

(54) 発明の名称: 炭酸カルシウム粒子の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing calcium carbonate particles, whereby calcium carbonate particles having high whiteness (high purity) can be produced in a few steps. Specifically, the method for producing calcium carbonate particles comprises mixing a Ca-containing waste, a carbonate ion-containing compound, and an organic acid.

(57) 要約: 高白色度(高純度)の炭酸カルシウム粒子を少工程で製造することができる炭酸カルシウム粒子の製造方法を提供する。具体的には、Ca含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合する炭酸カルシウム粒子の製造方法とした。



WO 2025/009604 A1

明 細 書

発明の名称：炭酸カルシウム粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本開示の技術は、炭酸カルシウム粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般的に、Ca含有固体廃棄物を原料とした高白色度（高純度）の炭酸カルシウムの製造は、多段階のプロセスより行われる。

例えば、1工程目として、Ca含有固体廃棄物から、無機の強酸によりCaを抽出した後に不純物を除去するプロセス（例えば、特許文献1参照）、又は、無機の弱酸により選択的にCaを抽出するプロセス（例えば、特許文献2参照）により、高純度のCaイオン溶液を得た後に、次工程として、Caイオン溶液を炭酸又は炭酸イオンと反応させることで、高白色度（高純度）の炭酸カルシウムを製造することが知られている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2008-143765号公報

特許文献2：特開2005-097072号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、特許文献1及び2のような従来のプロセスで高白色度（高純度）の炭酸カルシウムを得る場合、2工程以上の多工程を経る必要があるため、製造コスト及び設備コストがかかる。

[0005] 本開示の技術は以上の事情に鑑みてなされたものであり、本開示技術の課題は、高白色度（高純度）の炭酸カルシウム粒子を少工程で製造することができる炭酸カルシウム粒子の製造方法に関する技術を提供することであり、該課題を解決することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] <1> C a 含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合する炭酸カルシウム粒子の製造方法。

[0007] <2> 前記有機酸が、カルボキシ基及びスルホ基からなる群より選択される1つ以上を有する<1>に記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。

<3> 前記有機酸が、クエン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、ステアリン酸、グルタミン酸、及びポリアクリル酸からなる群より選択される1つ以上である<1>又は<2>に記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。

[0008] <4> 前記C a 含有廃棄物が、カーバイドスラグを含む<1>～<3>のいずれか1つに記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。

<5> 前記C a 含有廃棄物が、C a 含有固体廃棄物である<1>～<4>のいずれか1つに記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。

発明の効果

[0009] 本開示の技術によれば、高白色度（高純度）の炭酸カルシウム粒子を少工程で製造することができる炭酸カルシウム粒子の製造方法に関する技術を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]実施例4で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターンである。

[図2]実施例4で得られた炭酸カルシウム粒子のSEM像である。

[図3]比較例1で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターンである。

[図4]比較例1で得られた炭酸カルシウム粒子のSEM像である。

[図5]実施例8で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターンである。

[図6]実施例8で得られた炭酸カルシウム粒子のSEM像である。

[図7]比較例2で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターンである。

[図8]比較例2で得られた炭酸カルシウム粒子のSEM像である。

[図9]実施例9で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターンである。

[図10]実施例9で得られた炭酸カルシウム粒子のSEM像である。

[図11]比較例3で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターンである。

[図12]比較例3で得られた炭酸カルシウム粒子のSEM像である。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書に記載された数値範囲の上限値および下限値は任意に組み合わせることができる。例えば、数値範囲として「A～B」及び「C～D」が記載されている場合、「A～D」及び「C～B」の数値範囲も、本開示の範囲に含まれる。

また、本明細書に記載された数値範囲「下限値～上限値」は、特に断りのない限り、下限値以上、上限値以下であることを意味する。

[0012] <炭酸カルシウム粒子の製造方法>

本開示の炭酸カルシウム粒子の製造方法は、Ca含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合する製造工程を有する。

本開示の炭酸カルシウム粒子の製造方法は、更に、製造工程で得られた炭酸カルシウム粒子をろ材により固液分離して回収する回収工程、回収したろ物を洗浄する洗浄工程、ろ物を乾燥する乾燥工程等を更に有していてもよい。

[0013] 本開示の炭酸カルシウム粒子の製造方法において、「少工程」とは、Ca含有廃棄物から炭酸カルシウム粒子を製造するまでの製造工程のみを意味し、炭酸カルシウム粒子を製造した後に任意に行う回収工程、洗浄工程等は含まない。

本開示の炭酸カルシウム粒子の製造方法によれば、Ca含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合する1工程で炭酸カルシウム粒子を製造することができ、製造コスト及び設備コストを抑制することができる。

Ca含有廃棄物と炭酸イオン含有化合物とを水中で反応させると、低純度の炭酸カルシウムが得られる。しかしながら、有機酸が存在することで、（a）炭酸カルシウムの結晶成長が抑制され、かつCa含有廃棄物中の水溶性金属イオンに有機酸が配位し、炭酸カルシウムとの共沈が抑制されるため、また（b）炭酸カルシウムの結晶成長が抑制され、粒径の小さい炭酸カルシウム粒子が得られ、粒径の大きな非水溶性固体不純物と簡単に分離できるようになるため、高白色度（高純度）の炭酸カルシウムが得られると考えられ

る。

[0014] 例えば、モデル廃棄物として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と FeCl_3 の混合物の懸濁液を用い、該懸濁液と Na_2CO_3 水溶液を反応させると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が共沈し、低純度の炭酸カルシウムが得られる。その反応下に、有機酸が存在すると、有機酸が Fe^{3+} イオンを捕捉し、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ との共沈を抑制するため、1工程で比較的高白色度（高純度）の炭酸カルシウム粒子を製造することができると考えられる。

[0015] [Ca含有廃棄物]

Ca含有廃棄物としては、廃コンクリートが良く知られているが、廃コンクリートに限定されず、石炭灰、バイオマス燃焼灰、廃棄物焼却灰や残コンクリート、戻りコンクリート等を用いることもできる。なお、残コンクリートは、現場で荷下ろしされた後、アジテータ車に残ったコンクリートを意味する。戻りコンクリートは、アジテータ車から荷降ろしされずに出荷元の生コンクリート工場に戻されるコンクリートを意味するが、戻りコンクリートを含め、工事現場で使用されずに余ったり残ったりしたレディーミクストコンクリートを残コンクリートと称することがある。

また、Ca含有廃棄物の形態は、固体状、液状、泥状等、様々な形態がありうるが、通常、固体状の廃棄物が流通しやすい。以下、固体状のCa含有廃棄物を、Ca含有固体廃棄物と称することがある。

[0016] 本開示の炭酸カルシウム粒子の製造方法は、Ca含有固体廃棄物を用いることが好ましい。

Ca含有固体廃棄物は、廃コンクリート、廃セメント、セメントスラッジ、石炭灰、バイオマス燃焼灰、廃棄物燃焼灰、カーバイドスラグ、脱硫スラグ、転炉スラグ、電気炉スラグ等が挙げられ、水酸化カルシウム及び酸化カルシウムの含有量の観点から、カーバイドスラグ、脱硫スラグ、石炭灰、バイオマス燃焼灰、及び廃棄物燃焼灰が好ましく、カーバイドスラグがより好ましい。

カーバイドスラグとは、カルシウムカーバイドと水との反応によるアセチ

レン生成の副産物であり、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を主成分とする固体をいう。一般に、カーバイドスラグ中に70質量%以上の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が含まれる。

[0017] 〔炭酸イオン含有化合物〕

炭酸イオン含有化合物は、炭酸ガス(CO_2 ガス)、炭酸ガス(CO_2 ガス)溶解水溶液、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム等の炭酸金属塩等が挙げられる。

炭酸ガスを用いる場合は、 Ca 含有廃棄物と有機酸とを水に加えた後、液中に炭酸ガスをバブリングすることで実質的に炭酸ガス水溶液として、 Ca 含有廃棄物と炭酸イオン含有化合物と直接反応させても構わないし、炭酸ガスを水や NaOH 水溶液などのアルカリ水溶液にバブリングし調製し、炭酸イオン溶解水溶液とした後に、 Ca 含有廃棄物と反応させてもよい。

また、炭酸金属塩を用いる場合は、炭酸金属塩を水溶液に調製し、 Ca 含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合してもよい。

炭酸イオン含有化合物は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

[0018] 炭酸イオン含有化合物の配合量は、 Ca 含有廃棄物中の Ca 含有量によって異なるが、通常、 Ca 含有廃棄物中の Ca 含有量と、炭酸イオン含有化合物中の炭酸イオンとのモル比($\text{Ca}/\text{CO}_3^{2-}$)が、0.6~2.0であることが好ましく、0.7~1.3であることがより好ましい。

[0019] 〔有機酸〕

有機酸は、カルボキシ基、スルホ基、ヒドロキシ基等を有し、酸性を示す有機化合物であれば、特に制限されないが、中でも、カルボキシ基及びスルホ基からなる群より選択される1つ以上を有する有機酸を用いることが好ましい。

[0020] カルボキシ基を有する有機酸(カルボン酸)としては、クエン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、ステアリン酸、グルタミン酸、ポリアクリル酸、乳酸、安息香酸、フタル酸、フマル酸、マレイン酸、サリチル酸、アスパラギン酸等が挙げられ、中でも、クエン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、ステアリン酸、グ

ルタミン酸、及びポリアクリル酸（PAA）が好ましい。

ポリアクリル酸（PAA）は、重量平均分子量（Mw）が、2,000～10,000であることが好ましく、3,000～7,000であることがより好ましい。

[0021] スルホ基を有する有機酸（スルホン酸）としては、トルエンスルホン酸、プロピルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ナフィオン等が挙げられ、中でも、トルエンスルホン酸及びポリスチレンスルホン酸が好ましい。

トルエンスルホン酸は、オルト（o-）体、メタ（m-）体、パラ（p-）体のいずれでもよいが、p-トルエンスルホン酸が好ましい。

ポリスチレンスルホン酸は、重量平均分子量（Mw）が、50,000～1,000,000であることが好ましく、70,000～200,000であることがより好ましい。

[0022] 有機酸は、1種のみを用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

上記の中でも、有機酸は、カルシウムイオンとの相互作用の強さの観点から、カルボン酸を用いることが好ましく、クエン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、ステアリン酸、グルタミン酸、及びポリアクリル酸からなる群より選択される1つ以上を用いることがより好ましい。

[0023] 有機酸の配合量は、Ca含有廃棄物中のCa含有量によって異なるが、通常、Ca含有廃棄物100質量部に対し、50～160質量部であることが好ましく、60～100質量部であることがより好ましく、80～90質量部であることがさらに好ましい。

また、有機酸としてカルボン酸を用いる場合、Ca含有廃棄物中のCa含有量と、有機酸中のカルボキシ基含有量とのモル比（Ca／COOH）が、0.5～2.0であることが好ましく、0.6～1.7であることがより好ましい。

Ca含有廃棄物中のCa含有量は、Ca含有廃棄物から作製したガラスビ

ードの蛍光X線分析（XRF）や、Ca含有廃棄物を強酸等で溶解した溶液の誘導結合プラズマ（ICP）発光分光分析等により測定することができる。

[0024] （他の成分）

Ca含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸との混合を、水存在下で行う場合は、NaOH水溶液等のpH調整剤を反応液に添加してpH調整を行ってもよい。

[0025] 不純物の発生を抑制する観点から、Ca含有廃棄物と有機酸を混合してから、炭酸イオン含有化合物を混合することが好ましい。

3成分の混合は、大気圧下（0.1MPa）、室温下（25℃）で行うことができる。

[0026] 本開示の炭酸カルシウム粒子の製造方法により得られる炭酸カルシウム粒子は、通常、一次粒子径が10nm～2μmであり、二次粒子径は100nm以上であることから、孔径0.1μmのフィルターを用いて反応液をろ過することより、固液分離により炭酸カルシウム粒子のみを回収することができる。

炭酸カルシウム粒子の粒子径は、走査電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた写真観察により評価してもよいし、レーザー回折式粒度分計等により評価してもよい。

なお、本開示の製造方法により得られる炭酸カルシウム粒子は、通常、カルサイトを含む。

実施例

[0027] 次に実施例により本開示の技術を具体的に説明するが、本開示の技術はこれらの例によって何ら制限されるものではない。

[0028] <炭酸カルシウム粒子の製造に用いた成分>

（Ca含有廃棄物）

Ca含有廃棄物1：Ca(OH)₂とFeCl₃とH₂Oを、表2の「Ca含有廃棄物1」に示す量比で混合した懸濁液

C a 含有廃棄物 2 : カーバイドスラグと H_2O を、表 3 の「C a 含有廃棄物 2」に示す量比で混合した懸濁液

なお、カーバイドスラグは、キシダ化学社製カルシウムカーバイドを水につけ、アセチレンを発生させた後の残渣を用いた。用いたカーバイドスラグの化学組成を表 1 に示す。化学組成は、ガラスビードを作製し、蛍光 X 線分析 (XRF) により測定した。

[0029] [表1]

表 1

元素	Na	Mg	Al	Si	P
wt%	0.00	0.01	0.39	2.07	0.00
元素	S	K	Ca	Ti	Fe
wt%	0.06	0.02	52.67	0.08	0.48

[0030] (炭酸イオン含有化合物)

炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と H_2O を、表 2 ~ 3 の「炭酸イオン含有化合物」に示す量比で混合した炭酸ナトリウム水溶液

[0031] (有機酸)

表 2 ~ 3 の「添加剤」欄に示す化合物

なお、PAA (ポリアクリル酸) は、重量平均分子量 (Mw) が 5000 である。

[0032] <炭酸カルシウム粒子の製造>

[実施例 1]

$Ca(OH)_2$ と $FeCl_3$ と H_2O を、表 2 の「C a 含有廃棄物 1」に示す量比で混合し、懸濁液 1 を得た。また、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と H_2O を、表 2 の「炭酸イオン含有化合物」に示す量比で混合し、炭酸ナトリウム水溶液を得た。

懸濁液 1 と、添加物 (酢酸) とを、表 2 に示す割合で混合し、更に、炭酸ナトリウム水溶液を混合して、攪拌翼を用いて 300 rpm で攪拌しながら 120 分間反応を進め、実施例 1 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0033] [実施例 2 ～ 5 及び 7]

実施例 1 の炭酸カルシウム粒子の製造において、酢酸 2.7 g に代えて、有機酸として表 2 に示す種類及び配合量の添加剤を混合したほかは同様にして、実施例 2 ～ 5 及び 7 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0034] [実施例 6]

実施例 5 の炭酸カルシウム粒子の製造において、pH 調整のために、10 mol/L の NaOH 水溶液を 2 mL 混合したほかは同様にして、実施例 6 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0035] [実施例 8]

カーバイドスラグと H_2O を、表 3 の「Ca 含有廃棄物 2」に示す量比で混合し、懸濁液 2 を得た。また、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と H_2O を、表 3 の「炭酸イオン含有化合物」に示す量比で混合し、炭酸ナトリウム水溶液を得た。

懸濁液 2 と、添加物（クエン酸）とを、表 3 に示す割合で混合し、更に、炭酸ナトリウム水溶液を混合して、攪拌翼を用いて 300 rpm で攪拌しながら 120 分間反応を進め、実施例 8 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0036] [実施例 9]

カーバイドスラグと H_2O を、表 3 の「Ca 含有廃棄物 2」に示す量比で混合し、懸濁液 3 を得た。また、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と H_2O を、表 3 の「炭酸イオン含有化合物」に示す量比で混合し、炭酸ナトリウム水溶液を得た。

懸濁液 3 と、添加物（クエン酸）とを、表 3 に示す割合で混合し、更に、炭酸ナトリウム水溶液を混合して、攪拌翼を用いて 300 rpm で攪拌しながら 120 分間反応を進め、実施例 9 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0037] [比較例 1]

実施例 1 の炭酸カルシウム粒子の製造において、添加剤を混合しなかったほかは同様にして、比較例 1 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0038] [比較例 2]

実施例 8 の炭酸カルシウム粒子の製造において、添加剤を混合しなかったほかは同様に、比較例 2 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0039] 〔比較例 3〕

実施例 9 の炭酸カルシウム粒子の製造において、添加剤を混合しなかったほかは同様に、比較例 3 の炭酸カルシウム粒子を製造した。

[0040] <評価>

(回収時 pH)

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 3 の炭酸カルシウム粒子の製造で得られた反応液の pH を、表 2 ～ 3 の「回収時 pH」に示した。

[0041] (粉末 X 線解析 (XRD) 測定)

実施例 4、8 ～ 9 及び比較例 1 ～ 3 の試料を、粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (「AERIS」、スペクトリス (株) 社製) を用いて粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。

[0042] (白色度)

実施例 1 ～ 9 及び比較例 1 ～ 3 において得られた固体分について、日本分光 (株) 社製、紫外可視分光光度計「V770」および積分球ユニット「ISV-923」を用いて、JIS Z 8715 (1999) に準じた手法にて白色度を測定した。結果を表 2 ～ 3 に示す。

[0043] (走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察)

実施例 4、8 ～ 9 及び比較例 1 ～ 3 の試料を、走査型電子顕微鏡 (SEM) 装置 (「JCM-6000」、日本電子株式会社製) を用いて走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察を行った。試料の前処理はスパッタリング装置 (「Smart Coater」、日本電子株式会社製) を用いて金蒸着を 1 分間行った後、観察した。

[0044]

[表2]

			実施例							比較例
			1	2	3	4	5	6	7	1
C a 含有 廃棄物 1	Ca(OH) ₂	g	2.79	2.79	2.79	2.79	2.79	2.79	2.79	2.79
	H ₂ O	g	91.9	91.9	91.9	91.9	91.9	91.9	91.9	91.9
	FeCl ₃	mg	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
炭酸イオン 含有化合物	Na ₂ CO ₃	g	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80	4.80
添加剤	H ₂ O	g	90.7	90.7	90.7	90.7	90.7	90.7	90.7	90.7
	クエン酸	g	—	—	2.41	2.88	3.13	3.13	—	—
	酢酸	g	2.7	—	—	—	—	—	—	—
	グルタミン酸	g	—	4.41	—	—	—	—	—	—
	PAA	g	—	—	—	—	—	—	—	—
Ca/COOH(添加剤mol比)	p-トルエン スルホン酸 一水和物	g	—	—	—	—	—	—	1.81	—
		—	0.84	0.67	1	0.84	0.77	0.77	—	—
Ca/SO ₃ H(添加剤mol比)		—	—	—	—	—	—	—	3.96	—
pH調整	10 mol/L NaOH	mL	—	—	—	—	—	2.00	—	—
評価結果	回収時pH	—	13.2	12.9	12.5	12.4	12.4	13.2	13.4	13.3
	白色度	—	12.92	11.53	31.01	44.25	40.01	40.1	12.18	6.74

[表3]

表 3

			実施例		比較例	
			8	9	2	3
C a 含有 廃棄物 2	カーバイドスラグ	g	4.94	3.28	4.94	3.28
	H ₂ O	g	91.9	91.9	91.9	91.9
炭酸イオン 含有化合物	Na ₂ CO ₃	g	4.80	4.80	4.80	4.80
	H ₂ O	g	90.7	90.7	90.7	90.7
添加剤	クエン酸	g	2.88	2.88	—	—
Ca/COOH(添加剤mol比)		—	1.27	0.84	—	—
pH調整	10 mol/L NaOH	mL	—	—	—	—
評価結果	回収時pH	—	12.8	13	13.3	13.3
	白色度	—	81.6	86.39	61.5	60.92

[0046] C a 含有廃棄物 1 を原料とし、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合した実施例 1 ～ 7、及び有機酸を混合しなかった比較例 1 について、表 2 に記載した結果からわかるように、有機酸とを混合することで、1 工程で高白色度の炭酸カルシウム粒子を製造することができる。

また、C a 含有廃棄物 2 を原料とし、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合した実施例 8 及び 9、並びに、有機酸を混合しなかった比較例 2 及び 3 についても、表 3 に記載した結果からわかるように、有機酸とを混合することで、1 工程で高白色度の炭酸カルシウム粒子を製造することができる。

[0047] 表 2 の実施例 1 ～ 6 および比較例 1 の結果から分かるように、カルボキシ基を有する有機酸（カルボン酸）を混合することで、白色度の向上がみられた。本実施例での実験条件では、クエン酸を加えた場合が最も高い白色度の炭酸カルシウムが得られた。

しかしながら、どの有機酸を用いると最も高い白色度の炭酸カルシウムが得られるかについては、実験条件に依存し、他の有機酸の方が適切な場合もありうる。

[0048] 表 2 の実施例 3 ～ 5 は、クエン酸の混合量が異なるほかは同じ条件で炭酸カルシウムの製造を行った例である。本実験条件では、クエン酸混合量が 2 . 8 8 g の実施例 4 の場合に最も高い白色度の炭酸カルシウムが得られた。

しかしながら、どの程度の混合量が最も高い白色度の炭酸カルシウムが得られるかについては、実験条件に依存し、適切な混合量は異なる場合もある。

[0049] 表2の実施例6は、NaOH水溶液を添加することでpH調整を行ったものである。pHを調整した実施例6の場合の方が、実施例5（pH調整を行っていない他は実施例6と同じ）に比べ、若干高い白色度を示した。

[0050] 表2の実施例7は、有機酸としてp-トルエンスルホン酸を混合したものであり、混合により比較例1よりも高い白色度の炭酸カルシウムが得られた。

[0051] 表3の実施例8、9および比較例2、3は、Ca含有廃棄物2を原料した場合で、かつカーバイドスラグの混合量が異なる例である。クエン酸の混合により、高い白色度の炭酸カルシウムが得られることに加え、カーバイドスラグ添加量が少ない実施例9ではより、高い白色度の炭酸カルシウムが得られた。これは、クエン酸混合量が多いことにより、より炭酸カルシウムの結晶成長が抑えられ、かつカーバイドスラグ中の水溶性金属イオンにクエン酸が配位し、炭酸カルシウムとの共沈が抑制されたため、また、炭酸カルシウムの結晶成長が抑制され、粒径の小さい炭酸カルシウム粒子が得られ、粒径の大きな非水溶性固体不純物と簡単に分離できたためであると考えられる。

しかしながら、適切なカーバイドスラグ混合量は、実験条件に依存し、他の混合比の場合の方が高い白色度の炭酸カルシウムを得られる場合もある。

[0052] 図1及び2に実施例4で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターン及びSEM像を；

図3及び4に比較例1で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターン及びSEM像を；

図5及び6に実施例8で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターン及びSEM像を；

図7及び8に比較例2で得られた炭酸カルシウム粒子のXRDパターン及び

S E M像を；

図 9 及び 1 0 に実施例 9 で得られた炭酸カルシウム粒子の X R D パターン及び S E M 像を；

図 1 1 及び 1 2 に比較例 3 で得られた炭酸カルシウム粒子の X R D パターン及び S E M 像を、それぞれ示す。

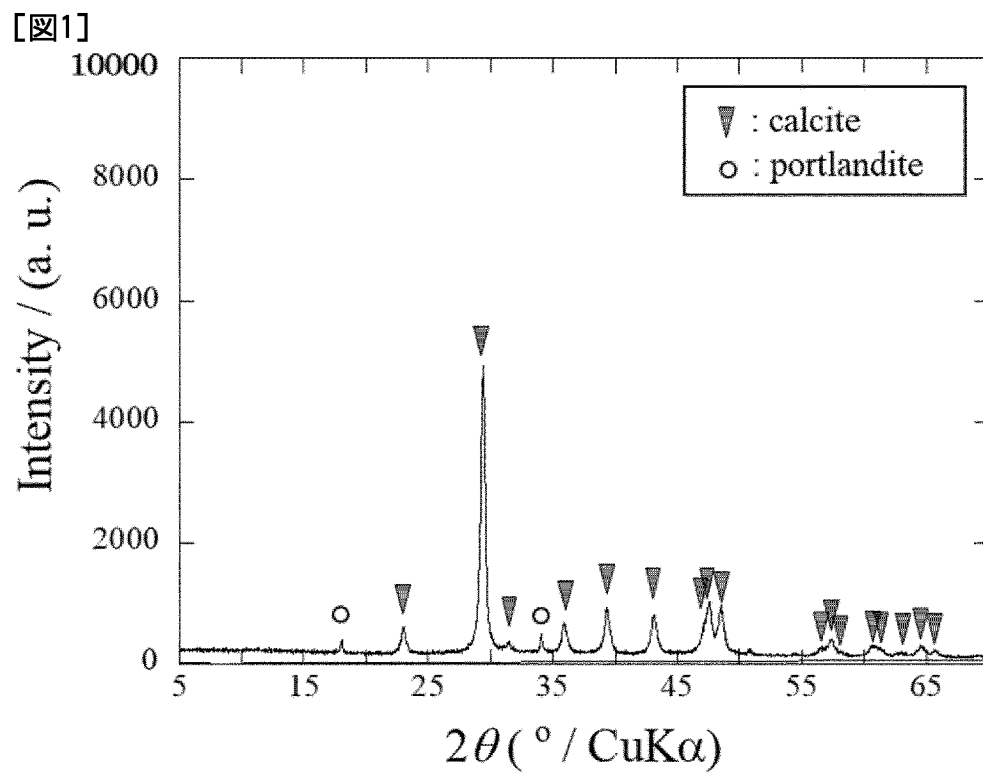
C a 含有廃棄物 1 又は C a 含有廃棄物 2 を原料にし、クエン酸を混合することで、n m オーダーの粒子を得ることができ、さらにその混合量によって、粒径の制御も可能である。

産業上の利用可能性

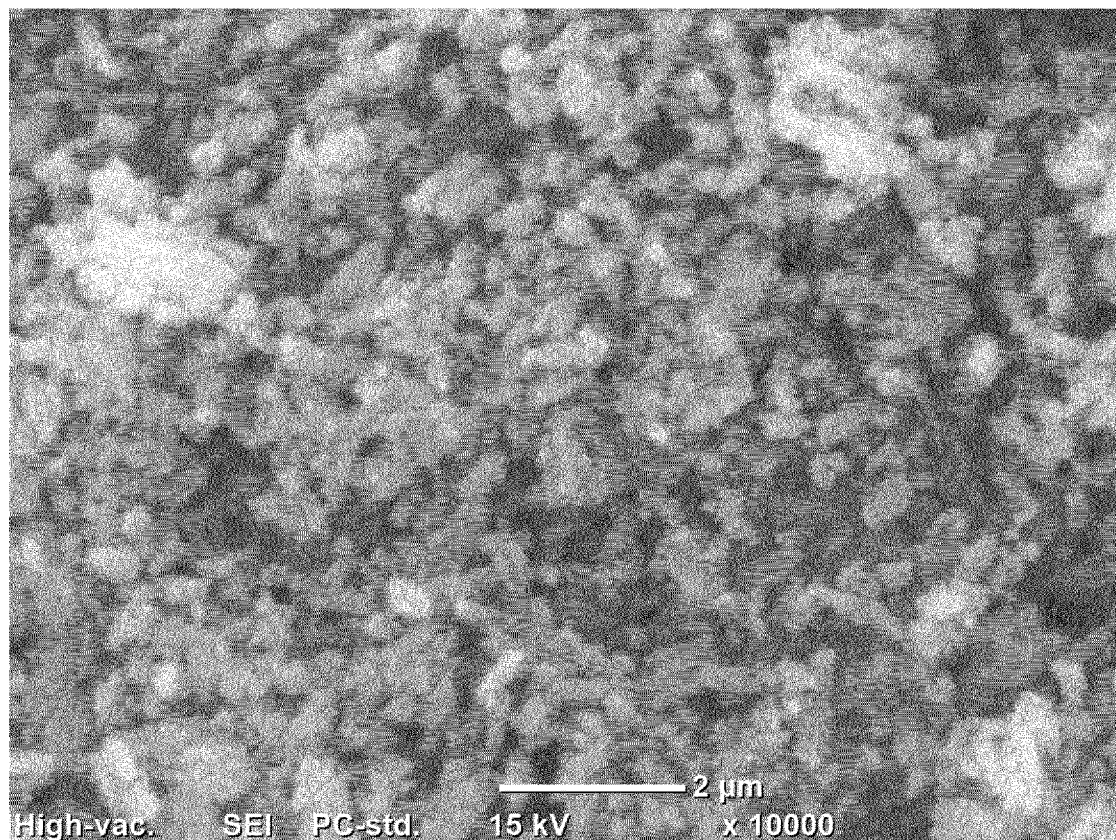
[0053] 本実施形態によれば、C a 含有廃棄物から高白色度（高純度）の炭酸カルシウム粒子を少工程で製造することができる。このようにして生成された炭酸カルシウム粒子は、セメント材料、アスファルト混和材、ポリマーフィラー等の原料として利用することができる。

請求の範囲

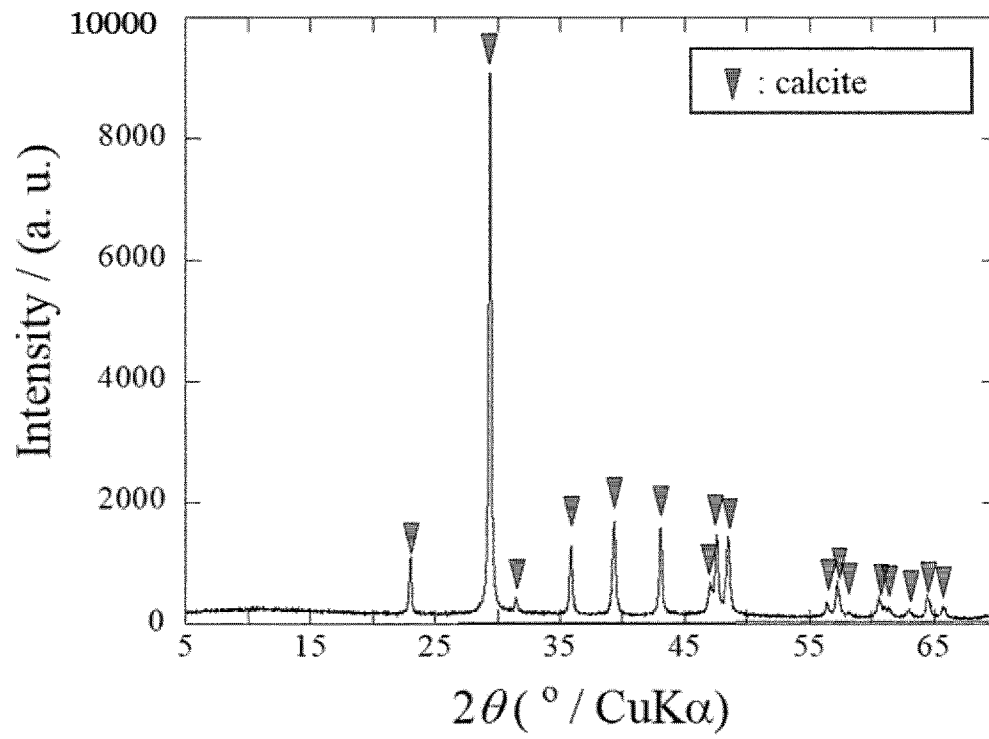
- [請求項1] C a 含有廃棄物と、炭酸イオン含有化合物と、有機酸とを混合する炭酸カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記有機酸が、カルボキシ基及びスルホ基からなる群より選択される1つ以上を有する請求項1に記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記有機酸が、クエン酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、ステアリン酸、グルタミン酸、及びポリアクリル酸からなる群より選択される1つ以上である請求項1又は2に記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記C a 含有廃棄物が、カーバイドスラグを含む請求項1～3のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。
- [請求項5] 前記C a 含有廃棄物が、C a 含有固体廃棄物である請求項1～4のいずれか1項に記載の炭酸カルシウム粒子の製造方法。



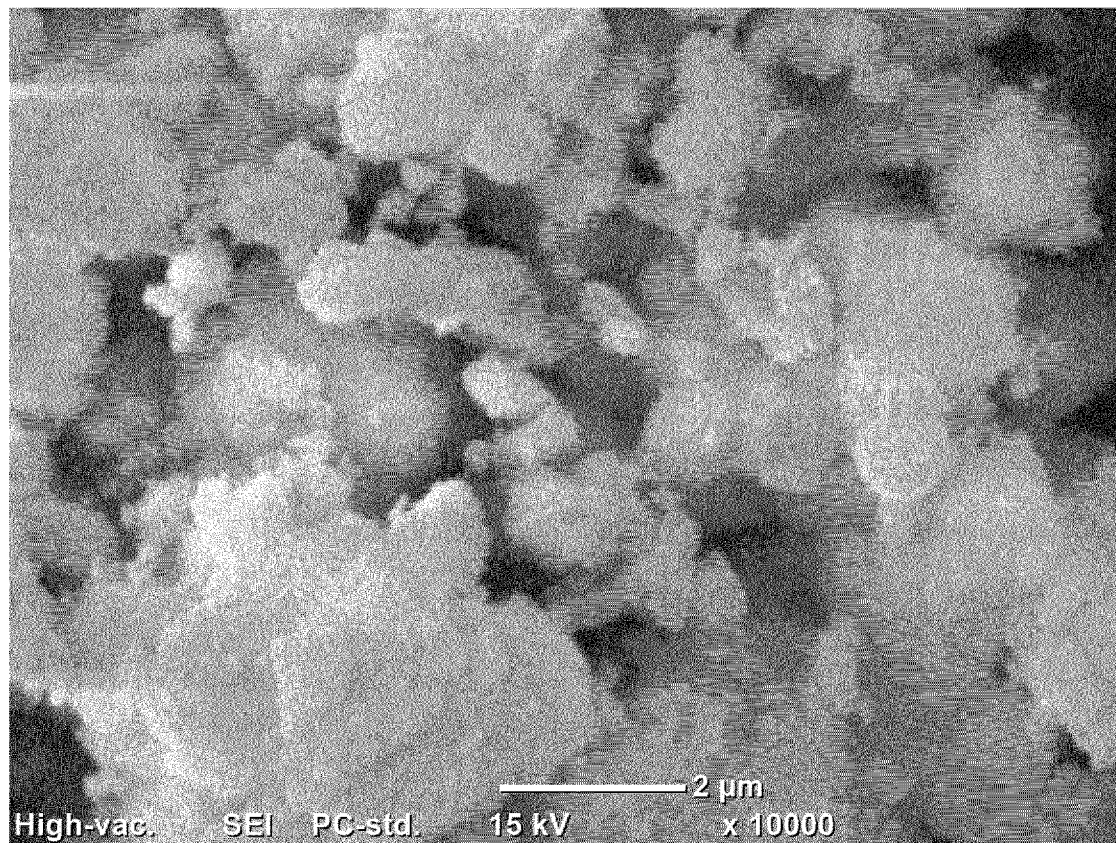
[図2]



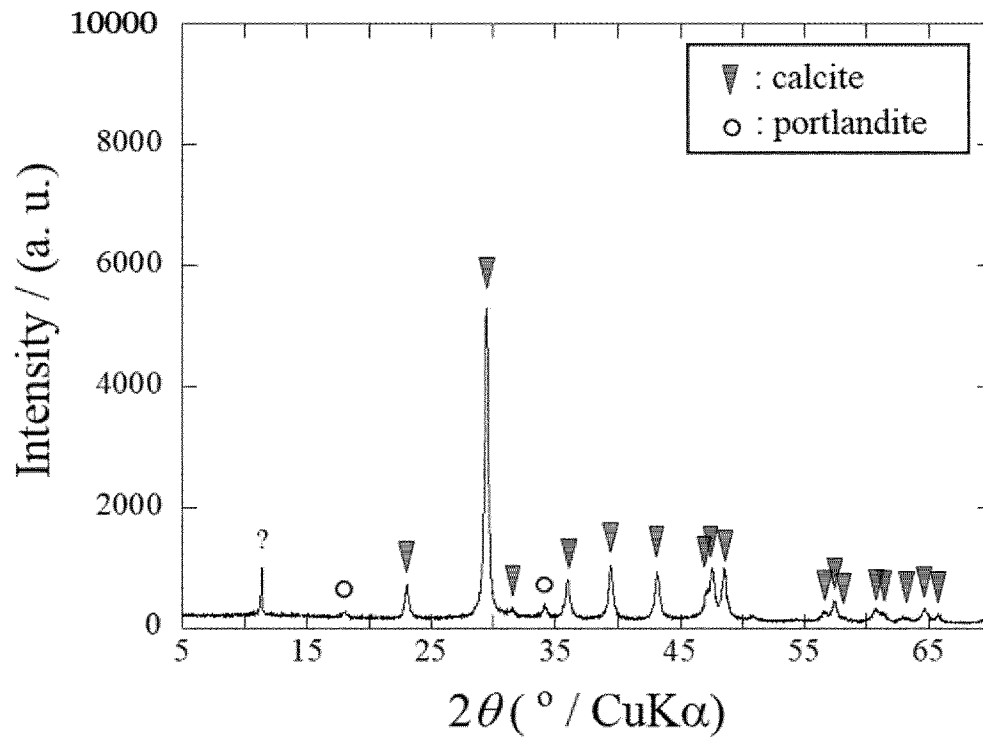
[図3]



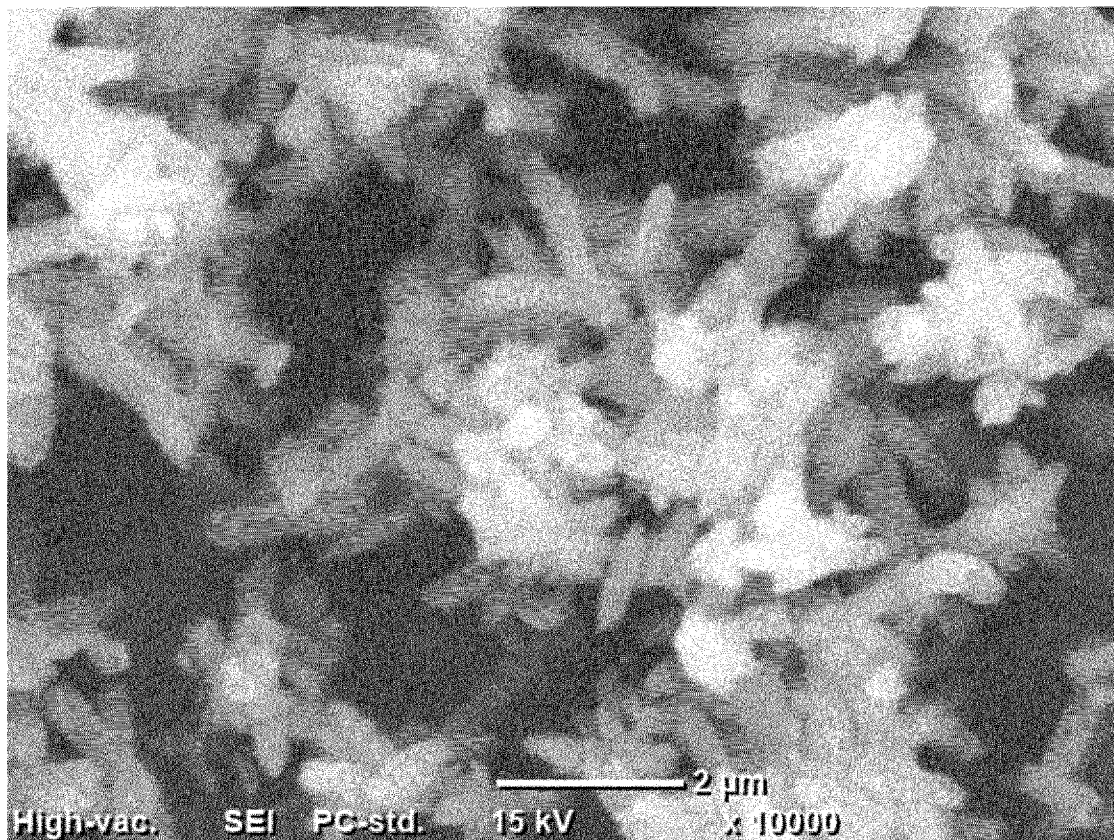
[図4]



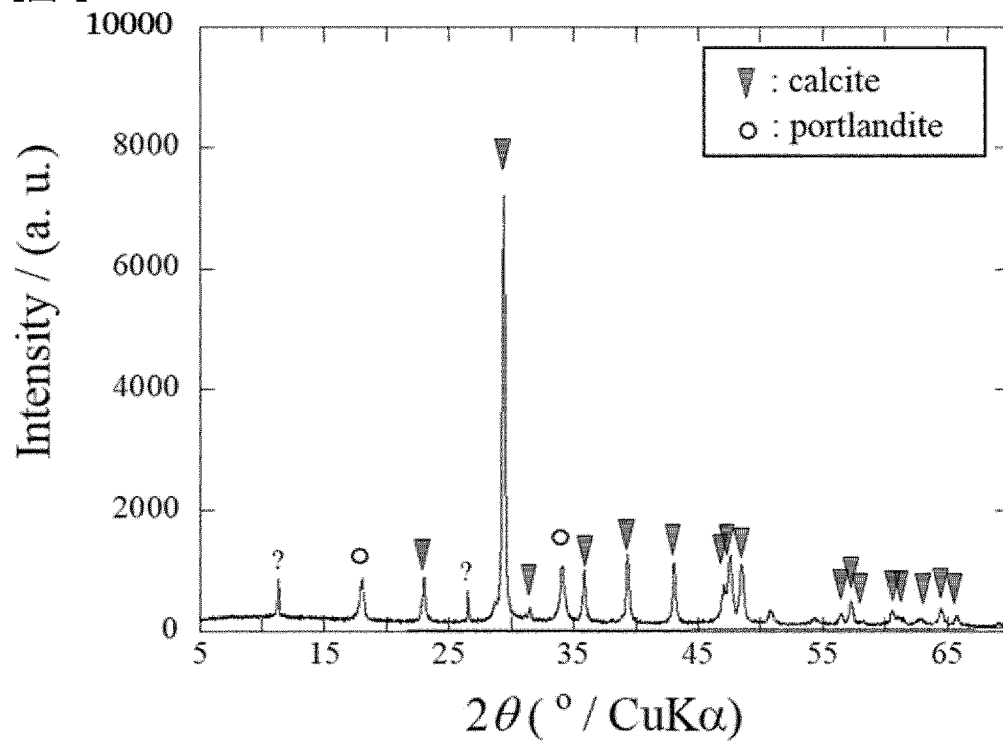
[図5]



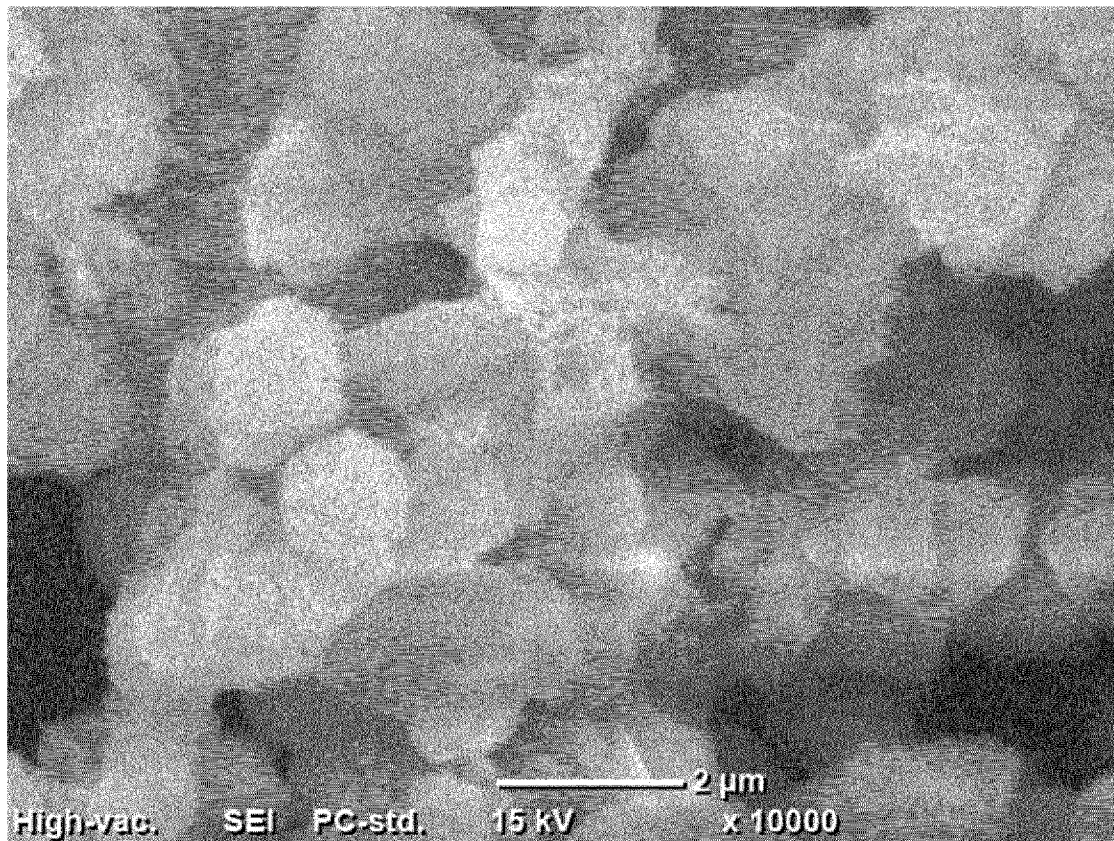
[図6]



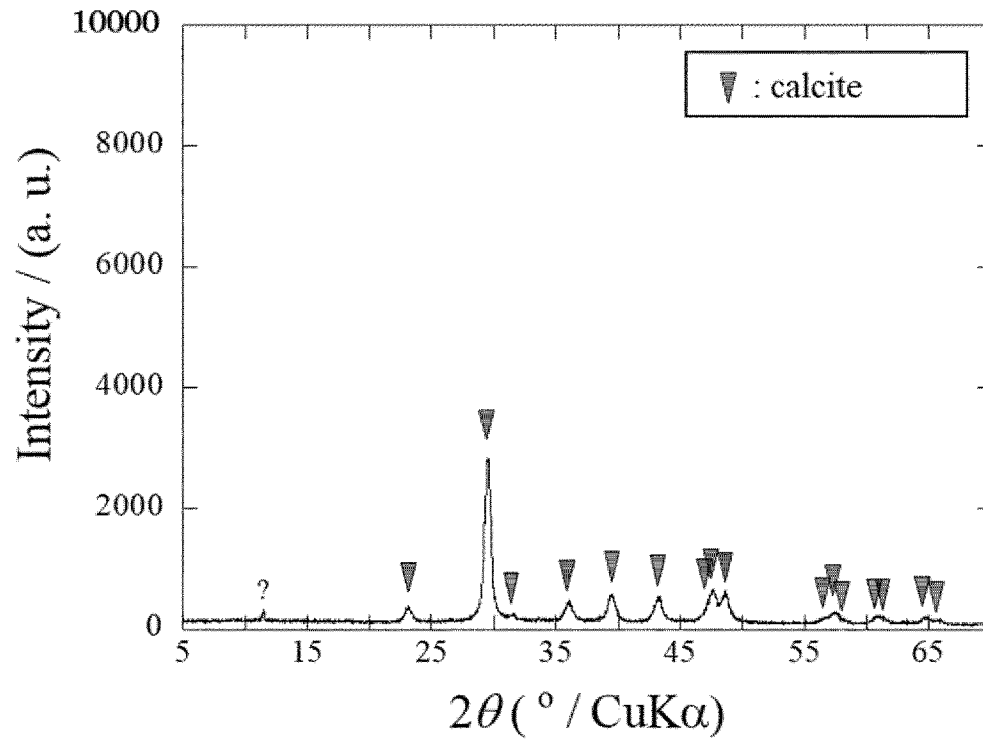
[図7]



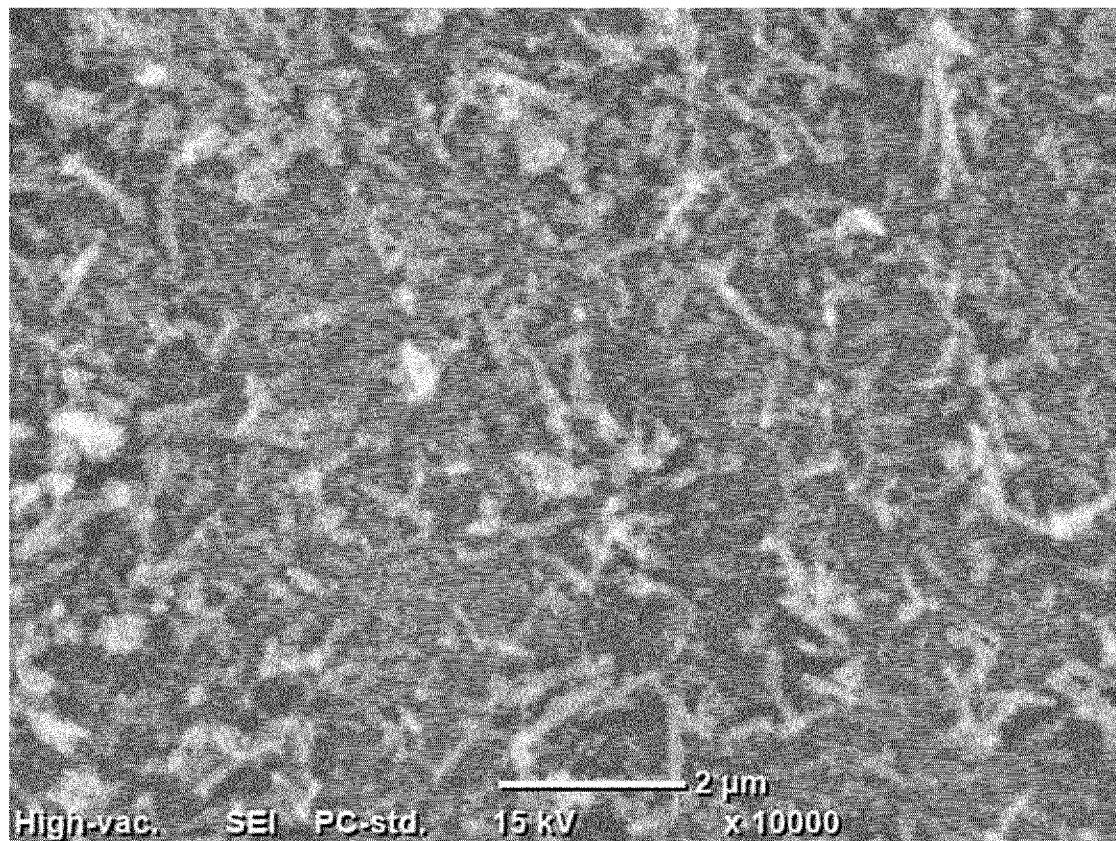
[図8]

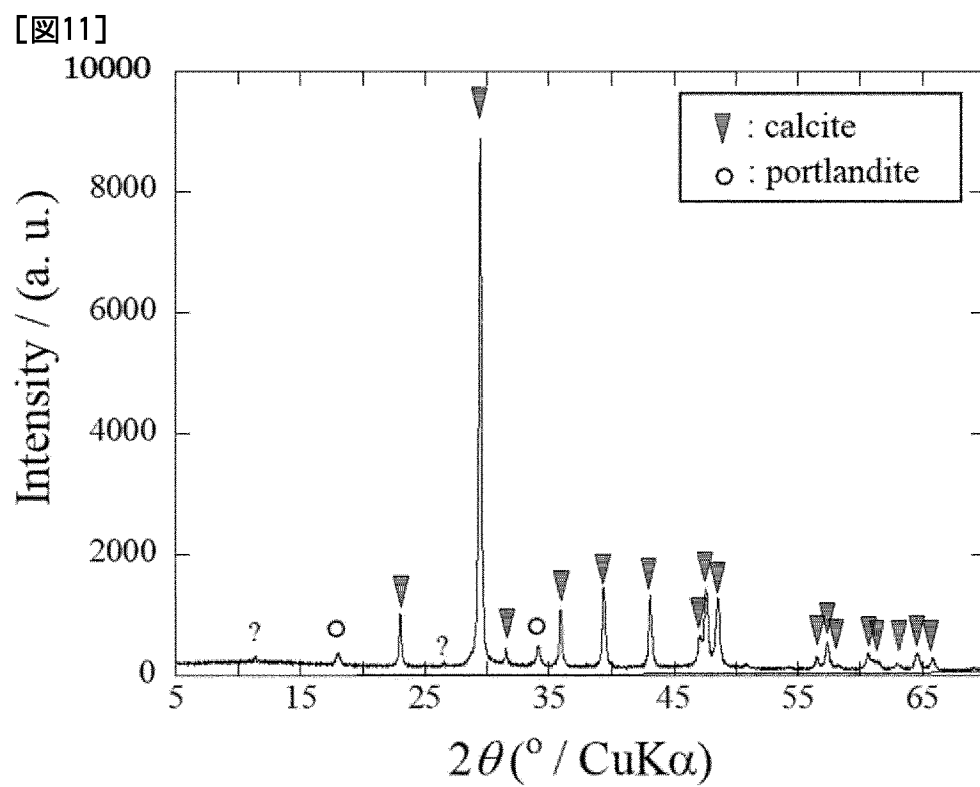


[図9]

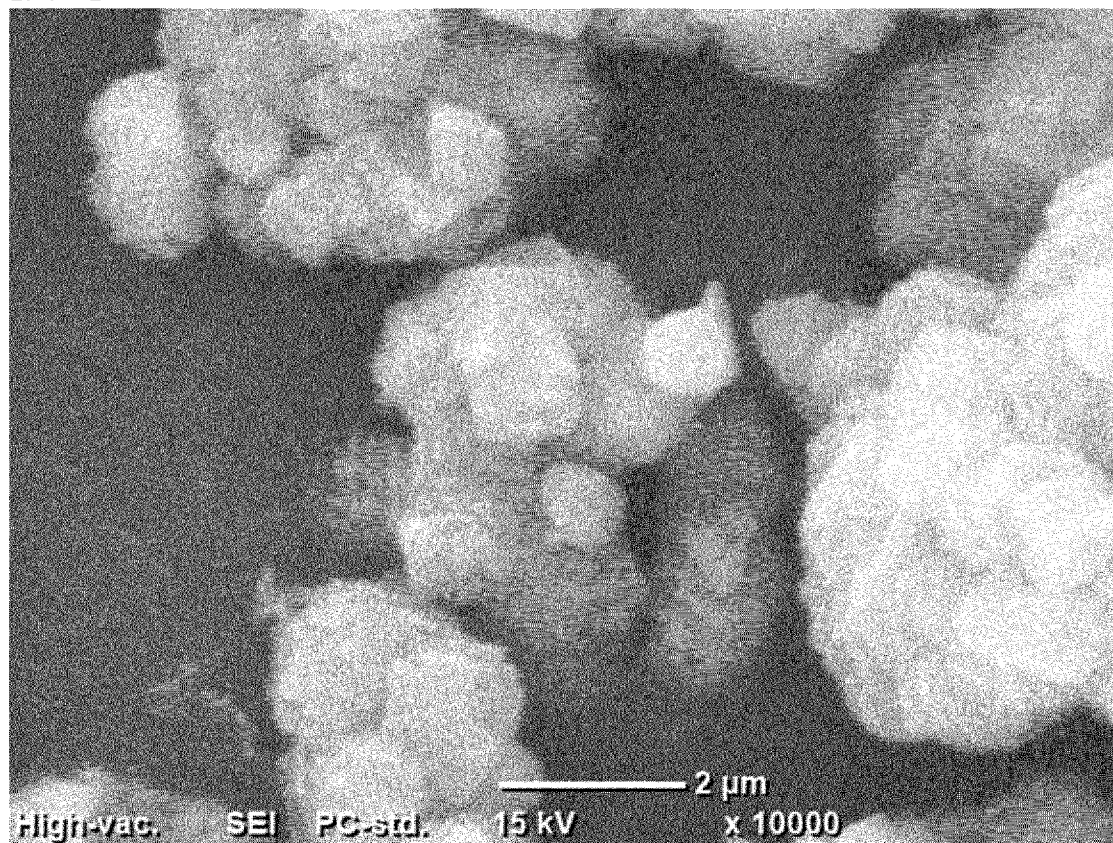


[図10]





[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/024364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01F 11/18(2006.01)i; **B09B 3/70**(2022.01)i; **B09B 101/30**(2022.01)n; **B09B 101/45**(2022.01)n; **B09B 101/55**(2022.01)n
FI: C01F11/18 A; B09B3/70 ZAB; B09B101:55; B09B101:45; B09B101:30

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)

B09B1/00-5/00; B09C1/00-1/10; C01F1/00-17/38

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 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 136341 C2 (KATAOKA, Koetsu) 27 June 1940 (1940-06-27) Detailed description of the invention	1-3, 5
A		4
A	JP 126148 C2 (SHOWA HIRYO KK) 09 September 1938 (1938-09-09) entire text	1-5
A	JP 2020-176033 A (DAISENKENSETSU CO., LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) entire text	1-5
A	JP 2011-073892 A (NIPPON PAPER INDUSTRIES CO., LTD.) 14 April 2011 (2011-04-14) entire text	1-5
A	JP 2014-069091 A (YOSHIZAWA LIME INDUSTRY) 21 April 2014 (2014-04-21) entire text	1-5

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

30 August 2024

Date of mailing of the international search report

10 September 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
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/JP2024/024364

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	136341	C2	27 June 1940	(Family: none)	
JP	126148	C2	09 September 1938	(Family: none)	
JP	2020-176033	A	29 October 2020	JP 2022-173221	A
JP	2011-073892	A	14 April 2011	(Family: none)	
JP	2014-069091	A	21 April 2014	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

C01F 11/18(2006.01)i; B09B 3/70(2022.01)i; B09B 101/30(2022.01)n; B09B 101/45(2022.01)n;
B09B 101/55(2022.01)n
FI: C01F11/18 A; B09B3/70 ZAB; B09B101:55; B09B101:45; B09B101:30

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））

B09B1/00-5/00; B09C1/00-1/10; C01F1/00-17/38

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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で利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）

JSTPlus/JST7580/JSTChina (JDreamIII)

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
X	JP 136341 C2 (片岡康悦) 27.06.1940 (1940-06-27) 発明の詳細ナル説明	1-3, 5
A		4
A	JP 126148 C2 (昭和肥料株式会社) 09.09.1938 (1938-09-09) 全文	1-5
A	JP 2020-176033 A (大泉建設株式会社) 29.10.2020 (2020-10-29) 全文	1-5
A	JP 2011-073892 A (日本製紙株式会社) 14.04.2011 (2011-04-14) 全文	1-5
A	JP 2014-069091 A (吉澤石灰工業株式会社) 21.04.2014 (2014-04-21) 全文	1-5

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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 30.08.2024

国際調査報告の発送日 10.09.2024

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）

若土 雅之 4G 3774

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

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/JP2024/024364

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	136341	C2	27.06.1940	(ファミリーなし)	
JP	126148	C2	09.09.1938	(ファミリーなし)	
JP	2020-176033	A	29.10.2020	JP	2022-173221 A
JP	2011-073892	A	14.04.2011	(ファミリーなし)	
JP	2014-069091	A	21.04.2014	(ファミリーなし)	