



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0119305
(43) 공개일자 2024년08월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 20/10 (2006.01) B01J 20/04 (2006.01)
B01J 20/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 20/10 (2013.01)
B01J 20/041 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7023195
(22) 출원일자(국제) 2023년01월30일
심사청구일자 2024년07월11일
(85) 번역문제출일자 2024년07월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/002893
(87) 국제공개번호 WO 2023/153260
국제공개일자 2023년08월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-019300 2022년02월10일 일본(JP)

(71) 출원인
덴카 주식회사
일본국, 도쿄, 추오-구, 니혼바시-무로마치 2
초메, 1-1
(72) 발명자
야스다, 료스케
일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2
초메 1방 1고 덴카 주식회사 내
모리, 다이이치로
일본 1038338 도쿄도 츄오쿠 니혼바시무로마치 2
초메 1방 1고 덴카 주식회사 내
(74) 대리인
양영준, 신수범, 이석재

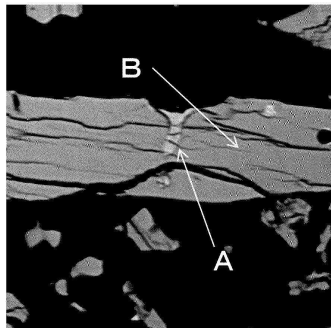
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 CO2 고정화 세라믹스 및 CO2 고정화물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 CO₂ 고정화 세라믹스는, γ -2CaO·SiO₂(γ -C₂S)로 구성되는 γ 결정상과, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂(C₂AS)를 포함하는 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 20/08 (2013.01)

Y02C 20/40 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

γ -2CaO · SiO₂(γ -C₂S)로 구성되는 γ 결정상과,
2CaO · Al₂O₃ · SiO₂(C₂AS)를 포함하는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 2

제1항에 있어서, 유리상 및/또는 CaO · 2Al₂O₃(CA₂)을 포함하는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 γ -C₂S의 함유량이, 당해 CO₂ 고정화 세라믹스 100질량% 중, 30질량% 이상 98질량% 이하인, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 C₂AS의 함유량이, 상기 γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 0.5질량% 이상 50질량% 이하인, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 γ 결정상 중에 존재하는 이상(異相)을 포함하고, 상기 이상 중에 상기 C₂AS가 포함되는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 γ 결정상 중에 Al₂O₃이 포함되지 않는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, β -2CaO · SiO₂(β -C₂S)로 구성되는 β 결정상을 포함하는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 β 결정상 중에 Al₂O₃이 포함되는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 상기 β -C₂S의 함유량이, 상기 γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 1.0질량% 이상 50질량% 이하인, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 이당류를 포함하는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 이당류의 함유량이, 당해 CO₂ 고정화 세라믹스 100질량부 중, 0.5질량부 이상 10질량부 이하인, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 이당류가 트레할로오스를 포함하는, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 분말상인, CO₂ 고정화 세라믹스.

청구항 14

75℃ 미만 및/또는 50%RH 이상의 조건에서, 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 CO₂ 고정화 세라믹스의 탄산화 처리를 행하는 공정을 포함하는, CO₂ 고정화물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 CO₂ 고정화 세라믹스 및 CO₂ 고정화물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 온실 가스 삭감을 향한 대처로서, 제조 시에 CO₂를 강제적으로 흡수 혹은 탄산화시킨 콘크리트 제품(이하, CO₂ 흡수 콘)이 일부 실용화되어 있다. CCUS 기술(Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage의 약어이고, 이산화탄소 회수·저류 기술)의 일종인 CO₂ 흡수 콘은, 2019년에 경제 산업성이 발표한 「카본 리사이클 기술 로드맵」에서도 언급되어, 보급 확대를 향한 기술 개발이 행해지고 있다.

[0003] 특허문헌 1에는, 콘크리트의 제조 시에 CO₂를 강제적으로 흡수 혹은 탄산화시키는 방법이 개시되어 있다. 구체적으로는, 시멘트질 경화체에 이산화탄소 함유 가스를 접촉시켜, 이산화탄소 함유 가스에 포함되어 있는 이산화탄소를, 상기 시멘트질 경화체에 고정화하는 접촉 공정을 포함하는, 이산화탄소의 고정화 방법이 개시되어 있다.

[0004] 또한, 특허문헌 1의 시멘트질 경화체는, 조강 포틀랜드 시멘트와 물을 혼합하여 이루어지는 시멘트 페이스트를 형틀에 충전하여 물 양생함으로써 얻어지는 것이다(특허문헌 1의 단락 0019).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2020-15659호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 탄산화에 의해 CO₂를 고정화시킬 수 있는 CO₂ 고정화 세라믹스 및 이것을 사용한 CO₂ 고정화물의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, γ -2CaO·SiO₂ 및 2CaO·Al₂O₃·SiO₂를 포함하는 세라믹스를 사용함으로써, 탄산화에 의해 CO₂를 고정화할 수 있는 CO₂ 고정화 세라믹스를 실현할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하는 데 이르렀다.

[0008] 본 발명의 일 양태에 의하면, 이하의 CO₂ 고정화 세라믹스 및 CO₂ 고정화물의 제조법이 제공된다.

- [0009] 1. γ - $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\gamma\text{-C}_2\text{S})$ 로 구성되는 γ 결정상과,
- [0010] $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(\text{C}_2\text{AS})$ 를 포함하는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0011] 2. 1.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0012] 유리상 및/또는 $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_2)$ 을 포함하는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0013] 3. 1. 또는 2.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0014] 상기 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 의 함유량이, 당해 CO_2 고정화 세라믹스 100질량% 중, 30질량% 이상 98질량% 이하인, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0015] 4. 1. 내지 3. 중 어느 하나에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0016] 상기 C_2AS 의 함유량이, 상기 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 의 100질량%에 대하여, 0.5질량% 이상 50질량% 이하인, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0017] 5. 1. 내지 4. 중 어느 하나에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0018] 상기 γ 결정상 중에 존재하는 이상(異相)을 포함하고, 상기 이상 중에 상기 C_2AS 가 포함되는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0019] 6. 5.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0020] 상기 γ 결정상 중에 Al_2O_3 이 포함되지 않는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0021] 7. 1. 내지 6. 중 어느 하나에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0022] $\beta\text{-}2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2(\beta\text{-C}_2\text{S})$ 로 구성되는 β 결정상을 포함하는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0023] 8. 7.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0024] 상기 β 결정상 중에 Al_2O_3 이 포함되는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0025] 9. 7. 또는 8.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0026] 상기 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ 의 함유량이, 상기 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 의 100질량%에 대하여, 1.0질량% 이상 50질량% 이하인, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0027] 10. 1. 내지 9. 중 어느 하나에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0028] 이당류를 포함하는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0029] 11. 10.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0030] 상기 이당류의 함유량이, 당해 CO_2 고정화 세라믹스 100질량부 중, 0.5질량부 이상 10질량부 이하인, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0031] 12. 10. 또는 11.에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0032] 상기 이당류가 트레할로오스를 포함하는, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0033] 13. 1. 내지 12. 중 어느 하나에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스이며,
- [0034] 분말상인, CO_2 고정화 세라믹스.
- [0035] 14. 75°C 미만 및/또는 50%RH 이상의 조건에서, 1. 내지 13. 중 어느 하나에 기재된 CO_2 고정화 세라믹스의 탄

산화 처리를 행하는 공정을 포함하는, CO₂ 고정화물의 제조 방법.

발명의 효과

[0036] 본 발명에 따르면, CO₂ 고정화능이 우수한 CO₂ 고정화 세라믹스 및 이것을 사용한 CO₂ 고정화물의 제조 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은 고정화 세라믹스 A의 SEM 화상이다.
 도 2는 고정화 세라믹스 B의 SEM 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스에 대하여 개요를 설명한다.
- [0039] 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스는, γ -2CaO·SiO₂(이하, γ -C₂S라고 약기하는 경우도 있음)로 구성되는 γ 결정상과, 2CaO·Al₂O₃·SiO₂(이하, C₂AS라고 약기하는 경우도 있음)를 포함한다.
- [0040] 본 발명자의 지견에 의하면, γ -C₂S 및 C₂AS를 포함하는 CO₂ 고정화 세라믹스를 사용함으로써, 비교적 단기간에 CO₂를 고정할 수 있는 것을 확인했다.
- [0041] 상세한 메커니즘은 명확하지는 않지만, 통상 γ -C₂S 등 CO₂와의 반응성이 양호한 분체에 탄산화 양생을 실시한 경우, 괴상이 되어 CO₂의 침입이 막아져, 반응은 정체한다. 한편, 안정상인 C₂AS가 적절하게 존재함으로써, 과도하게 치밀한 덩어리가 되지 않고 내부까지 CO₂가 침입하여 반응이 진행된다고 생각된다.
- [0042] 본 실시 형태에 따르면, 탄산화에 의해 CO₂의 고정이 가능한 CO₂ 고정화 세라믹스를 제공할 수 있다.
- [0043] 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스에 의하면, 75℃ 미만 및/또는 50%RH 이상 등의, 비교적 낮은 및/또는 비교적 고습도의 조건의 탄산화 처리에 의해 CO₂ 고정의 축진이 가능하다.
- [0044] 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스는, 예를 들어 산업 시설, 발전 시설, 혹은 자동차를 포함하는 운수 차량 등으로부터 배출된 CO₂ 가스를 흡착하는 트랩 재, 공장 내의 폐열이나 천후에 의해 발전량이 변동되는 재생 가능 에너지를 축열하는 화학 축열재, 호기 중의 CO₂를 흡수하여 의료 기기에 의한 안전한 마취나 정확한 검사를 가능하게 하는 CO₂ 흡수제로서, 각종 용도로 사용 가능하다. 또한, CO₂ 고정화 세라믹스는, 시멘트 첨가제(혼화제)로서 사용할 수도 있다.
- [0045] [CO₂ 고정화물의 제조 방법]
- [0046] 본 실시 형태의 CO₂ 고정화물의 제조 방법의 일례는, CO₂ 고정화 세라믹스에 대하여, 75℃ 이하 및/또는 50%RH 이상에서의 탄산화 처리를 행하는 공정을 포함한다.
- [0047] 탄산화 처리의 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 CO₂ 함유 가스 분위기 중에서, 소정의 온도 및 습도 조건이 되도록, 적절히 가열 및/또는 가습(가수)하거나 하여 처리하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0048] 탄산화 처리의 온도는, 예를 들어 5℃ 이상 75℃ 미만이 바람직하고, 5℃ 이상 50℃ 이하가 보다 바람직하다.
- [0049] 또한, 탄산화 처리의 상대 습도는, 50%RH 이상 100%RH 이하가 바람직하고, 80%RH 이상 100%RH 이하가 보다 바람직하다.
- [0050] 상기 CO₂ 함유 가스로서는, 시멘트 공장 및 석탄 화력 발전소로부터 발생하는 배기 가스, 도장 공장에 있어서의 배기 처리에서 발생하는 배기 가스 등을 사용할 수 있다. CO₂ 함유 가스 중의 CO₂의 비율은, 5체적% 이상인 것이 바람직하고, 10체적% 이상인 것이 바람직하고, 15체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다.

- [0051] 또한, CO₂ 함유 가스 중에는, 수분(수증기)이 포함되어 있어도 된다.
- [0052] 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스는, 대기 중의 CO₂를 효과적으로 고정화할 수 있을 뿐만 아니라, 콘크리트 재료로서 더 유효 이용할 수 있다. 즉, CO₂ 고정화물은, 예를 들어 시멘트 첨가제(혼화제)로서 사용할 수도 있고, 그대로 모르타르나 콘크리트용의 골재, 노반재, 성토재나 재매립재 등의 재료로서 사용할 수도 있다. 또한, CO₂ 고정화물은, 도료·잉크, 고무용의 필러 증량제로서 사용할 수 있다.
- [0053] 이하, 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0054] CO₂ 고정화 세라믹스는, γ -C₂S 및 C₂AS를 포함하는 무기 소성물을 포함한다. 무기 소성물은, 무기 원료를 가열 소성하여 얻어진, 소정 형상을 갖는 성형물 혹은 분말물을 의미한다.
- [0055] 또한, CO₂ 고정화 세라믹스는 분말상으로 구성되어도 된다.
- [0056] 예를 들어, 무기 원료에 포함되는 Al₂O₃의 함유량에 따라, CaO/SiO₂ 몰비를 적절하게 제어함으로써, 전체가 분말화된 CO₂ 고정화 세라믹스를 실현할 수 있다.
- [0057] 또한, CO₂ 고정화 세라믹스는, 무기 소성물 등의 무기물뿐만 아니라, 후술하는 이당류 등의 유기물을 포함해도 된다. 유기물을 포함하는 CO₂ 고정화 세라믹스는, 예를 들어 분말상의 무기 소성체와 이당류를 혼합하는 것을 얻을 수 있다.
- [0058] γ -C₂S는, α 형, β 형, γ 형 등의 결정형이 알려져 있다. 이것들은 결정 구조나 밀도가 서로 다르다. 이 중에서, γ 형인 γ -C₂S는, 중성화 억제 효과를 발휘한다. 강제 탄산화를 실시함으로써, γ -C₂S에 의해, 시멘트 경화물에 있어서의 치밀화를 높일 수 있다.
- [0059] γ -C₂S는, CO₂ 고정화 세라믹스의 γ 결정상을 구성한다. γ 결정상은, CO₂ 고정화 세라믹스 중, 무기 모재로서 포함되어도 된다.
- [0060] γ -C₂S의 함유량의 하한은, CO₂ 고정화 세라믹스 100질량부 중, 예를 들어 30질량부 이상, 바람직하게는 35질량부 이상, 보다 바람직하게는 40질량부 이상이다.
- [0061] 한편, γ -C₂S의 함유량의 상한은, CO₂ 고정화 세라믹스 100질량부 중, 예를 들어 98질량부 이하, 바람직하게는 95질량부 이하, 보다 바람직하게는 93질량부 이하이다.
- [0062] 이러한 범위 내로 함으로써, 탄산화율을 향상시킬 수 있다.
- [0063] CO₂ 고정화 세라믹스는, γ 결정상 중에 존재하는 이상(異相)을 포함해도 된다.
- [0064] 이상은, CO₂ 고정화 세라믹스의 파단면에 대한 SEM 화상의 적어도 하나에 있어서, γ -C₂S를 포함하는 γ 결정상이 구성하는 결정체의 결정립의 내부, 혹은 결정립의 계면을 따라 존재하는 것이다.
- [0065] SEM 화상 중, 이상은 결정립 중에 1 또는 2 이상 포함되어도 된다.
- [0066] 이상을 구성하는 성분으로서, CO₂ 고정화 세라믹스는, C₂AS를 포함하는 것이 바람직하다. 이로써, 탄산화율을 한층 향상시킬 수 있다.
- [0067] 또한, 이상 중에는, C₂AS 이외의 성분이 불가피하게 존재해도 된다.
- [0068] C₂AS의 함유량의 하한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 0.5질량% 이상, 바람직하게는 1.0질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상이다. 이로써, 단기간에 CO₂를 고정할 수 있다.
- [0069] 한편, C₂AS의 함유량의 상한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 50질량% 이하, 바람직하게는 40질량% 이하, 보다 바람직하게는 30질량% 이하이다. 이로써, 과도한 탄산화율의 저하를 피할 수 있다.
- [0070] 본 실시 형태에서는, 예를 들어 CO₂ 고정화 세라믹스 중에 포함되는 각 성분의 종류나 배합량, CO₂ 고정화 세라

믹스의 조제 방법 등을 적절하게 선택함으로써, 상기 이상의 존재나 이상을 구성하는 성분의 함유량을 제어하는 것이 가능하다. 이것들 중에서도, 예를 들어 CaO 원료, SiO₂ 원료, Al₂O₃ 원료를 포함하는 원료 혼합물을 사용하는 것, 고순도 알루미늄질 벽돌로 노내 라이닝된 로터리 킬른을 사용하는 것, 및/또는 킬른 내부의 벽돌 표면에 소정 농도의 알루미늄 모르타르를 도포하는 것, 소성 온도, 건식 분쇄, 조립 사이즈의 조건을 적절하게 조정하는 것 등이, 상기 이상의 존재나 이상을 구성하는 성분의 함유량을 원하는 상태로 하기 위한 요소로서 들 수 있다.

- [0071] CO₂ 고정화 세라믹스 중의 각 광물 조성의 함유량은, 일반적인 분석 방법으로 확인할 수 있다. 예를 들어, 분쇄된 시료를 분말 X선 회절법으로 생성 광물 조성을 확인함과 함께 데이터를 리트벨트법으로 해석하여, 광물 조성을 정량할 수 있다. 또한, 화학 성분과 분말 X선 회절의 동정 결과에 기초하여, 광물 조성량을 계산에 의해 구할 수도 있다.
- [0072] CO₂ 고정화 세라믹스는, γ 결정상 중에 Al₂O₃이 포함되지 않도록 구성되어도 된다. 이로써, 탄산화율을 향상시킬 수 있다.
- [0073] CO₂ 고정화 세라믹스는, β -2CaO·SiO₂(이하, β -C₂S라고 약기하는 경우도 있음)로 구성되는 β 결정상을 포함하도록 구성되어도 된다.
- [0074] β -C₂S의 함유량의 하한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 1.0질량% 이상, 바람직하게는 2.0질량% 이상, 보다 바람직하게는 3.0질량% 이상이다. 이로써, 단기간에 CO₂를 고정할 수 있다.
- [0075] 한편, β -C₂S의 함유량의 상한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 50질량% 이하, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하이다. 이로써, 수화 반응이 진행되어 치밀한 덩어리가 되는 것에 의한 탄산화율의 저하를 피할 수 있다.
- [0076] β -C₂S를 포함하는 CO₂ 고정화 세라믹스는, β 결정상 중에 Al₂O₃이 포함되도록 구성되어도 된다.
- [0077] CO₂ 고정화 세라믹스는, 유리상 및/또는 CaO·2Al₂O₃(이하, CA₂라고 약기하는 경우도 있음)을 포함해도 된다.
- [0078] 유리상의 함유량의 하한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 20질량% 이상, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상이다. 이로써, 전체가 분말화된 CO₂ 고정화 세라믹스를 실현할 수 있다.
- [0079] 한편, 유리상의 함유량의 상한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 120질량% 이하, 바람직하게는 100질량% 이하, 보다 바람직하게는 90질량% 이하이다. 이로써, 전체가 분말화된 CO₂ 고정화 세라믹스를 실현할 수 있다.
- [0080] CA₂의 함유량의 하한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.1질량% 이상이다. 이로써, 전체가 분말화된 CO₂ 고정화 세라믹스를 실현할 수 있다.
- [0081] 한편, CA₂의 함유량의 상한은, γ -C₂S의 100질량%에 대하여, 예를 들어 20질량% 이하, 바람직하게는 18질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하이다. 이로써, 전체가 분말화된 CO₂ 고정화 세라믹스를 실현할 수 있다.
- [0082] CO₂ 고정화 세라믹스의 함수율은, 예를 들어 10질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.01 내지 10질량%인 것이 보다 바람직하다. 이로써, CO₂ 고정화 세라믹스 표면과 CO₂ 함유 가스의 접촉을 적절하게 유지하는 것이 가능해진다.
- [0083] 함수율은, 건조 전의 시료의 질량과 105℃에서 가열 건조시킨 후의 질량차로부터 구할 수 있다. 또한, CO₂ 고정화 세라믹스의 함수율은 105℃에서 가열 건조시킨 후에 적당량의 물을 더하여 교반함으로써 조정할 수 있다.
- [0084] CO₂ 고정화 세라믹스의 평균 입경은, 예를 들어 1 내지 100 μ m인 것이 바람직하고, 1 내지 70 μ m인 것이 보다 바람직하다. 평균 입경이 1 내지 70 μ m인 것에 의해, 입자 표면수로의 Ca의 용출을 촉진하여, 탄산화 반응을 촉진할 수 있다. 평균 입경은 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정하여 구할 수 있다.

- [0085] 또한, CO₂ 고정화 세라믹스의 블레인 비표면적은, 예를 들어 1,000 내지 10,000cm²/g인 것이 바람직하고, 2,500 내지 10,000cm²/g인 것이 보다 바람직하다. 비표면적이 2,500 내지 10,000cm²/g인 것에 의해, 입자와 입자 표면 수의 접촉 면적이 증가하여, Ca의 용출을 촉진함으로써, 탄산화 반응을 촉진할 수 있다.
- [0086] 블레인 비표면적은, JIS R5201에 기재되는 블레인 공기 투과 장치에 의해 측정하여 구할 수 있다.
- [0087] 본 명세서 중, CO₂의 고정화란, 재료가 탄산화되어, CO₂가 재료와 탄산 화합물을 형성하는 것을 말한다.
- [0088] 본 실시 형태에서는, CO₂ 고정화 세라믹스가 CO₂와 접촉하면, 탄산화에 의해 탄산 화합물을 형성하고, 이로써, 이 탄산 화합물을 CO₂ 고정화 세라믹스의 내부 및/또는 표면에 형성(고정)할 수 있다. CO₂ 고정화 세라믹스에 탄산 화합물로서 CO₂가 고정된 것을, CO₂ 고정화물이라고 한다.
- [0089] 또한, 이러한 CO₂ 고정화 세라믹스의 탄산화는, 소정의 탄산화 처리에 의해 촉진할 수 있다.
- [0090] 이 탄산화 처리로서는, 비교적 저온 및/또는 비교적 고습도의 조건을 채용할 수 있지만, 예를 들어 75℃ 미만 및/또는 50%RH 이상의 조건을 채용해도 된다. 고온뿐만 아니라, 비교적 저온 조건에서의 탄산화 처리에 의해서도, 본 실시 형태의 CO₂ 고정화 세라믹스에 CO₂를 고정하는 것이 가능하다.
- [0091] 본 명세서 중, 탄산화율은, CO₂ 고정화 세라믹스 중의 CaO 성분이, 이론적으로 고정화되는 CO₂에 대한 비율이다. 탄산화율은, 하기 식으로부터 산출할 수 있다.
- [0092] 식 (1): 탄산화율=($\Delta M \times 56.08$)/($M \times wCaO \times 44.01$)
- [0093] 상기 식 (1) 중, ΔM : 탄산화에 의한 증가 질량[g], M: 탄산화 전의 CO₂ 고정화 세라믹스의 질량[g], wCaO: 탄산화 전의 CO₂ 고정화 세라믹스 중의 CaO[wt%]을 나타낸다.
- [0094] 상기 식 (1) 중, 탄산화에 의한 증가 질량이란, 탄산화 후의 샘플 중량으로부터 탄산화 전의 샘플 중량을 뺀 질량을 말한다. 탄산화 전의 CO₂ 고정화 세라믹스 중의 CaO은, 형광 X선 분석에 의해 측정할 수 있다.
- [0095] CO₂ 고정화 세라믹스의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0096] CO₂ 고정화 세라믹스의 제조 방법의 일례는, CaO 원료, SiO₂ 원료, Al₂O₃ 원료를 포함하는 원료 혼합물을, 예를 들어 킬른에 의해 소성하는 공정을 포함한다.
- [0097] CaO 원료로서, 공업 원료로서 시판되고 있는 것을 사용해도 되지만, 예를 들어 석회석, 석탄회, 생석회, 소석회 및 아세틸렌 발생 칩으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함해도 된다. 이 중에서도, 소석회, 부생 소석회를 사용해도 된다.
- [0098] SiO₂ 원료로서, 공업 원료로서 시판되고 있는 것을 사용해도 되지만, 예를 들어 규석, 규사, 석영, 규조토 등을 들 수 있다. 이것들을 단독으로 사용해도 되고 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 이것들은, CaO 원료나 Al₂O₃ 원료 중에 SiO₂가 필요량 포함되어 있으면, 사용하지 않아도 된다.
- [0099] 예를 들어, CaO 원료로서, SiO₂를 포함하는 석탄회를 사용하는 경우, 상기한 SiO₂ 원료를 첨가하지 않아도 된다.
- [0100] 여기서, 석탄회(플라이 애시, 기타)는, 예를 들어 화력 발전소의 보일러로부터 배출되는 석탄 연소재 등, 석탄을 연소시켜 얻어진 연소재의 총칭을 말한다. 석탄회로서, 예를 들어 석탄 화력 발전소로부터 발생하는 재이고, 미분탄 연소에 의해 생성되고, 연소 보일러의 연소 가스로부터 공기 여열기, 또는 절탄기 등을 통과할 때 낙하 채취된 석탄회, 전기 집진기에서 채취된 석탄회, 나아가 연소 보일러의 노저에 낙하한 석탄회 등이 사용된다.
- [0101] Al₂O₃ 원료로서, 공업 원료로서 시판되고 있는 것을 사용해도 되지만, 예를 들어 보크사이트, 수산화알루미늄 및 알루미늄 잔재로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상을 포함해도 된다. 알루미늄 잔재는 수산화알루미늄을 주체로 해도 된다. 이 중에서도, 보크사이트를 사용해도 된다.
- [0102] 이러한 원료를, 소성 후에 소정의 광물 조성 비율이 되도록 조합하여 혼합 분쇄하여, 원료 혼합물을 얻는다.

- [0103] 혼합 분쇄의 방법은, 특별히 한정되는 것은 아니고, 건식 분쇄법 또는 습식 분쇄법을 적용할 수 있고, 습식 분쇄법의 경우는, 그 후 조립하기 위해 탈수 처리를 실시할 필요가 있다. 또한, 원료에 생석회를 사용하는 경우는, 건식으로 행하는 것이 바람직하다.
- [0104] 또한 원료의 투입 비율을 조정함으로써, CO₂ 고정화 세라믹스 중의 γ -C₂S/C₂AS비를 제어할 수 있다.
- [0105] 원료 혼합물을 소성 전에 조립해도 된다. 조립물은, 적절한 사이즈로 조정되지만, 예를 들어 0.5 내지 3.0cm로 해도 된다.
- [0106] 소성 온도는, 예를 들어 1,200℃ 내지 1,600℃여도 되고, 바람직하게는 1,300℃ 내지 1,550℃, 보다 바람직하게는 1,400℃ 내지 1,450℃이다.
- [0107] 소성에는, 로터리 킬른 등의 킬른을 사용할 수 있다.
- [0108] 예를 들어, Al₂O₃ 함유량이 질량 환산으로 99% 이상인 고순도 알루미늄질 벽돌로 소성대의 벽돌이 구성된 로터리 킬른을 사용해도 되고, 및/또는, 소성 전에 로터리 킬른의 소성대의 벽돌 내부 표면에, 적당한 농도로 조정된 알루미나 모르타르를 도포해도 된다.
- [0109] CO₂ 고정화 세라믹스는, 무기 원료를 소성하여 이루어지는 무기 소성물(클링커)로서 얻어져도 되고, 당해 클링커를 분쇄하여, 분말상의 무기 소성물로서 얻어져도 된다.
- [0110] CO₂ 고정화 세라믹스는, γ -C₂S 및 C₂AS 등의 상기한 무기 성분을 포함하는 무기 소성물 외에, 다른 유기 성분으로서, 이당류를 포함해도 된다. 이당류를 포함함으로써, 무기 소성물의 표면수에 용출된 Ca과 킬레이트를 더 형성하여, 더한층의 용출을 촉진할 수 있다.
- [0111] CO₂ 고정화 세라믹스는, 예를 들어 트레할로오스, 말토오스 및 자당으로 이루어지는 군에서 선택되는 1 또는 2 이상의 이당류를 포함하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 탄산화 반응의 촉진 효과가 높은, 트레할로오스를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0112] 탄산화 반응의 촉진 효과의 관점에서, CO₂ 고정화 세라믹스는, CO₂ 고정화 세라믹스 100질량부에 대하여 이당류를 0.5 내지 10질량부 함유하는 것이 바람직하고, 5 내지 10질량부 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 이당류 중의 트레할로오스의 함유량은 충분한 탄산화 촉진 효과를 얻기 위해, 이당류 100질량% 중, 90질량% 이상인 것이 바람직하고, 95질량% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0113] 이상, 본 발명의 실시 형태에 대하여 설명했지만, 이것들은 본 발명의 예시이고, 상기 이외의 다양한 구성을 채용할 수 있다. 또한, 본 발명은 상술한 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위에서의 변형, 개량 등은 본 발명에 포함된다.
- [0114] **실시예**
- [0115] 이하, 본 발명에 대하여 실시예를 참조하여 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예의 기재에 전혀 한정되는 것은 아니다.
- [0116] <CO₂ 고정화 세라믹스의 제작>
- [0117] (사용 원료)
- [0118] · 부생 소석회: 칼슘카바이드와 물을 반응시켜 아세틸렌을 발생시킨 후에 부생하는 소석회. SiO₂가 0.8질량%, Al₂O₃이 0.6질량%, Fe₂O₃이 0.3질량%, CaO이 68.5질량%, MgO이 0.02질량%, Na₂O이 0.01질량%, K₂O이 0.01질량%, SO₃이 0.5질량%이다. 강열 감량(L.O.I.)이 24.1질량%이다.
- [0119] · 규석: 규석 미분말, SiO₂가 99.3질량%, Al₂O₃이 0.01질량%, Fe₂O₃이 0.0질량%, CaO이 0.0질량%, MgO이 0.04질량%, Na₂O이 0.02질량%, K₂O이 0.3질량%, SO₃이 0.04질량%, 강열 감량(L.O.I.)이 0.6질량%.
- [0120] · 알루미나: Al₂O₃이 99.03질량%, SiO₂가 0.14질량%, Fe₂O₃이 <0.01질량%, CaO이 <0.01질량%, TiO₂이 0.06질량%, 강열 감량(L.O.I.)이 0.82질량%.

- [0121] [실험예 1]
- [0122] (고정화 세라믹스 A)
- [0123] CaO, SiO₂를 포함하는 원료로서, 상기한 부생 소석회 및 규석을, 표 1에 나타내는 CaO/SiO₂ 몰비가 되도록 배합하고, 건식으로 혼합 분쇄하여 혼합 원료를 얻었다. 얻어진 혼합 원료를 조립하여, 직경이 약 1cm 내지 2.5cm 인 조립물을 제작했다.
- [0124] 얻어진 조립물을, 소성대의 벽돌이 고순도 알루미나질 벽돌(Al₂O₃ 함유량이 질량 환산으로 99% 이상)로 구성된 로터리 킬른에 투입하여, 소점 온도 1,400℃에서 소성하고, 실온까지 냉각하는 과정에서 가루화한 클링커를 합성했다. 얻어진 클링커 분말물을 CO₂ 고정화 세라믹스 A로서 사용했다.
- [0125] 또한, CO₂ 고정화 세라믹스를, 간단히 「고정화 세라믹스」라고 약기하는 경우도 있다.
- [0126] (고정화 세라믹스 B, C)
- [0127] 규석 대신에 상기한 알루미나를 사용하여, 표 1에 나타내는 CaO/SiO₂ 몰비, Al₂O₃ 함유량을 채용한 것 이외는, 고정화 세라믹스 A와 마찬가지로 하여, 표 1에 나타내는 광물 비율이 되는 클링커 분말물을 합성하여, CO₂ 고정화 세라믹스 B, C로서 사용했다.
- [0128] (고정화 세라믹스 D)
- [0129] 순도 99.0질량% 이상의 탄산칼슘계 분말과, 순도 99.0질량% 이상의 산화규소계의 분말을, CaO/SiO₂의 몰비가 2.0이 되도록 혼합하여, 1,400℃에서 2시간 열처리하고, 전기로 내에서 서랭하여, γ-C₂S 분말을 합성했다. 얻어진 γ-C₂S 분말을 CO₂ 고정화 세라믹스 D로서 사용했다.
- [0130] 여기서 얻어진 γ-C₂S 분말에는, C₂AS 및 C₁₂A₇이 고용되지 않고 포함되어 있지 않았다.
- [0131] 얻어진 SEM 화상과 에너지 분산형 X선 분석 장치(EDS)를 사용하여 원소면 분석을 행한 결과, 고정화 세라믹스 A 내지 C에 있어서, γ-C₂S가 구성하는 γ 결정상 중에 C₂AS가 존재하는 것, 그 γ 결정상 중에는 Al₂O₃이 포함되지 않는 것이 확인되었다. 또한, 고정화 세라믹스 A 내지 C의 CO₂ 고정화 세라믹스에 있어서, β-C₂S가 확인되고, β-C₂S가 구성하는 β 결정상 중에 Al₂O₃이 포함되는 것이 확인되었다.
- [0132] 또한, 얻어진 고정화 세라믹스 A 내지 C의 클링커 분말의 파단면에 대하여, SEM을 사용하여 관찰한 결과, γ-C₂S가 구성하는 γ 결정상 중에 C₂AS가 존재하는 것이 확인되었다.
- [0133] 도 1은, 고정화 세라믹스 A의 클링커의 파단면에 있어서의 SEM 화상, 도 2는, 고정화 세라믹스 B의 클링커의 파단면에 있어서의 SEM 화상을 나타낸다. 도 1, 2 중, 화살표 A(백색 영역)가 C₂AS, 화살표 B(회색 영역)가 γ-C₂S를 나타낸다.
- [0134] [탄산화율의 산출]
- [0135] 폴리캡 중에, 얻어진 고정화 세라믹스 A 내지 D를 각각 25g 넣고, 항온 항습실 내에서, 20℃, 80%RH, CO₂ 농도 20체적%의 조건에서 탄산화 처리를 행하였다.
- [0136] 표 1에 나타내는 각 소정 기간(1일, 3일, 7일)에 탄산화시킨 후, 105℃에서, 24시간 건조시킨 시료의 질량을 측정하여, 탄산화 처리의 전후에 있어서의 질량 변화로부터, 하기 식 (1)에 기초하여 탄산화율을 산출했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0137] 식 (1): 탄산화율=(ΔM×56.08)/(M×wCaO×44.01)
- [0138] 상기 식 (1) 중, ΔM: 탄산화 처리에 의한 증가 질량[g], M: 탄산화 전의 고정화 세라믹스의 질량[g], wCaO: 탄산화 전의 고정화 세라믹스 중의 CaO의 함유량[wt%]을 나타낸다. 탄산화 처리에 의한 증가 질량은, 탄산화 처리 후의 샘플 중량으로부터 탄산화 처리 전의 샘플 중량을 뺀 질량으로 했다. 탄산화 처리 전의 CO₂ 고정화 세라믹스 중의 CaO의 함유량은, 형광 X선 분석에 의해 측정했다.

표 1

	광물 조성(질량%)				혼합 원료 중		블레인 비표면적 (cm ² /g)	탄산화율 [%]			비고
	γ -C ₂ S	β -C ₂ S	C ₂ AS	합계	CaO/SiO ₂ 몰비	Al ₂ O ₃ 함유율 (질량%)		1일	3일	7일	
고정화 세라믹스 A	92.0	2.5	5.5	100	1.9	1	3500	23.2	46.6	50.4	실시예 1
고정화 세라믹스 B	54.2	21.1	24.7	100	2.1	10	3500	18.7	41.0	44.5	실시예 2
고정화 세라믹스 C	76.2	7.7	16.1	100	2.2	10	3500	21.5	42.9	47.7	실시예 3
고정화 세라믹스 D	100	0	0	100	2.0	0	3500	10.5	30.1	30.7	비교예 1

[0139]

[0140]

표 1 중, γ -C₂S: γ -2CaO · SiO₂, β -C₂S: β -2CaO · SiO₂, C₂AS: 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂를 나타낸다.

[0141]

표 1 중, 광물 조성의 비율은, 형광 X선을 사용하여 정량한 화학 조성의 결과와, 분말 X선 회절에 의한 동정 결과에 기초하여 산출했다.

[0142]

[실험예 2]

[0143]

CO₂ 고정화 세라믹스 A 100질량부에 대하여, 표 2에 나타내는 소정의 비율이 되도록 각종 보조제를 첨가하여 혼합하여, CO₂ 고정화 세라믹스 E를 얻었다.

[0144]

얻어진 CO₂ 고정화 세라믹스 E에 대하여, 상기 실험예 1과 마찬가지로 탄산화 처리를 행하여, 탄산화율을 산출했

다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

고정화 세라믹스 E	보조제		탄산화율 [%]		비고
	종류	첨가량 (질량부)	1일	3일	
고정화 세라믹스 A 100질량부	없음	0	23.2	46.6	실시에 1
	트레할로오스	1	50.2	66.3	실시에 4
	트레할로오스	5	63.1	74.4	실시에 5
	자당	1	43.5	61.2	실시에 6
	자당	5	45.2	64.1	실시에 7
	말토오스	1	41.8	60.8	실시에 8
	말토오스	5	43.7	63.3	실시에 9
	덱스트린	1	42.2	59.9	실시에 10
	덱스트린	5	44.4	61.3	실시에 11

[0145]

[0146] [실험예 3]

[0147] CO₂ 고정화 세라믹스 A를 사용하여, 항온 항습실 내에서의 탄산화 처리의 조건을, 표 3에 나타내는 조건으로 변경한 것 이외는, 실험예 1과 마찬가지로 탄산화 처리를 행하여, 탄산화율을 산출했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

	탄산화 처리 조건	탄산화율 [%]			비고
		1일	3일	7일	
고정화 세라믹스 A	20°C80%RH	23.2	46.6	50.4	실시에 1
	20°C60%RH	24.4	48.5	52.3	실시에 12
	40°C60%RH	25.1	47.4	51.8	실시에 13

[0148]

[0149] 표 1의 결과로부터, 실시에 1 내지 3의 CO₂ 고정화 세라믹스는, 비교예 1에 비해, 높은 탄산화율을 얻는 것을 알 수 있다.

[0150] 표 2의 결과로부터, 이당류를 첨가한 경우에 탄산화의 효과가 컸다. 특히 트레할로오스를 첨가한 경우에 탄산화의 효과가 더 커졌다.

[0151] 표 3의 결과로부터, 탄산화를 75°C 이하 및/또는 50%RH 이상으로 함으로써 양호한 탄산화율이 얻어졌다.

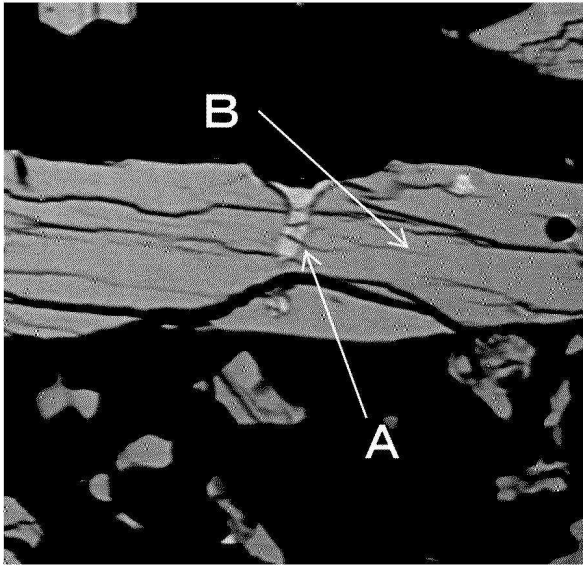
[0152] 실시에 1 내지 3의 CO₂ 고정화 세라믹스를 사용하여, 비교적 저온 및/또는 비교적 고습도의 조건에서 탄산화 처리함으로써, CO₂를 고정화한 CO₂ 고정화물이 얻어진다.

[0153] 이러한 CO₂ 고정화물은, 토목·건축 분야 등에서, 예를 들어 시멘트 첨가제로서 사용할 수도 있고, 그대로 모르타르나 콘크리트용의 골재, 노반재, 성토재나 재매립재 등의 재료로서, 또한 도료·잉크, 고무용의 필러 증량제로서, 유효하게 사용할 수 있다.

[0154] 본 출원은, 2022년 2월 10일에 출원된 일본 특허 출원 제2022-019300호를 기초로 하는 우선권을 주장하고, 그 개시의 모두를 여기에 포함한다.

도면

도면1



도면2

