

(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
2023年8月17日(17.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/153260 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 20/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/002893

(22) 国際出願日: 2023年1月30日(30.01.2023)

(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 2022-019300 2022年2月10日(10.02.2022) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (DENKA COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 安田 僚介 (YASUDA Ryosuke); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).
森 泰一郎 (MORI Taiichiro); 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 デンカ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治 (HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9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, 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, CV, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: CO₂ FIXATION CERAMIC AND METHOD FOR PRODUCING CO₂ FIXATION PRODUCT

(54) 発明の名称: CO₂ 固定化セラミックス、およびCO₂ 固定化物の製造方法

(57) Abstract: A CO₂ fixation ceramic according to the present invention includes: a γ crystalline phase configured from γ -2CaO · SiO₂ (γ -C₂S); and 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ (C₂AS).

(57) 要約: 本発明のCO₂ 固定化セラミックスは、 γ -2CaO · SiO₂ (γ -C₂S) で構成される γ 結晶相と、2CaO · Al₂O₃ · SiO₂ (C₂AS) と、を含むものである。



WO 2023/153260 A1

明 細 書

発明の名称：

CO₂固定化セラミックス、およびCO₂固定化物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、CO₂固定化セラミックス、およびCO₂固定化物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 温室効果ガス削減に向けた取り組みとして、製造時にCO₂を強制的に吸収若しくは炭酸化させたコンクリート製品（以下、CO₂吸収コン）が一部実用化されている。CCUS技術（Carbon dioxide Capture, Utilization and Storageの略で、二酸化炭素回収・貯留技術）の一種であるCO₂吸収コンは、2019年に経済産業省が発表した「カーボンリサイクル技術ロードマップ」でも言及され、普及拡大に向けた技術開発が行われている。

[0003] 特許文献1には、コンクリートの製造時にCO₂を強制的に吸収若しくは炭酸化させる方法が開示されている。具体的には、セメント質硬化体に二酸化炭素含有ガスを接触させて、二酸化炭素含有ガスに含まれている二酸化炭素を、上記セメント質硬化体に固定化する接触工程を含む、二酸化炭素の固定化方法が開示されている。

なお、特許文献1のセメント質硬化体は、早強ポルトランドセメントと水とを混合してなるセメントペーストを型枠に充填し水養生することにより得られるものである（特許文献1の段落0019）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2020-15659号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、炭酸化によってCO₂を固定化させることができるCO₂固定化セラミックス、及びこれを用いたCO₂固定化物の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、 γ -2CaO·SiO₂および2CaO·Al₂O₃·SiO₂を含むセラミックスを用いることにより、炭酸化によってCO₂を固定化できるCO₂固定化セラミックスを実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] 本発明の一態様によれば、以下のCO₂固定化セラミックス、およびCO₂固定化物の製造方法が提供される。

1. γ -2CaO·SiO₂ (γ -C₂S) で構成される γ 結晶相と、2CaO·Al₂O₃·SiO₂ (C₂AS) と、を含む、CO₂固定化セラミックス。
2. 1. に記載のCO₂固定化セラミックスであって、ガラス相および/またはCaO·2Al₂O₃ (CA₂) を含む、CO₂固定化セラミックス。
3. 1. または2. に記載のCO₂固定化セラミックスであって、前記 γ -C₂Sの含有量が、当該CO₂固定化セラミックス100質量%中、30質量%以上98質量%以下である、CO₂固定化セラミックス。
4. 1. ~3. のいずれか一つに記載のCO₂固定化セラミックスであって、
前記C₂ASの含有量が、前記 γ -C₂Sの100質量%に対して、0.5質量%以上50質量%以下である、CO₂固定化セラミックス。
5. 1. ~4. のいずれか一つに記載のCO₂固定化セラミックスであって、
前記 γ 結晶相中に存在する異相を含み、前記異相中に前記C₂ASが含まれる、CO₂固定化セラミックス。
6. 5. に記載のCO₂固定化セラミックスであって、

前記 γ 結晶相中に Al_2O_3 が含まれない、 CO_2 固定化セラミックス。

7. 1. ~ 6. のいずれか一つに記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

$\beta - 2CaO \cdot SiO_2$ ($\beta - C_2S$) で構成される β 結晶相を含む、 CO_2 固定化セラミックス。

8. 7. に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

前記 β 結晶相中に Al_2O_3 が含まれる、 CO_2 固定化セラミックス。

9. 7. または 8. に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

前記 $\beta - C_2S$ の含有量が、前記 $\gamma - C_2S$ の100質量%に対して、1.0質量%以上50質量%以下である、 CO_2 固定化セラミックス。

10. 1. ~ 9. のいずれか一つに記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

二糖類を含む、 CO_2 固定化セラミックス。

11. 10. に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

前記二糖類の含有量が、当該 CO_2 固定化セラミックス100質量部中、0.5質量部以上10質量部以下である、 CO_2 固定化セラミックス。

12. 10. または 11. に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

前記二糖類が、トレハロースを含む、 CO_2 固定化セラミックス。

13. 1. ~ 12. のいずれか一つに記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

粉末状である、 CO_2 固定化セラミックス。

[0008] 14. 75℃未満および/または50%RH以上の条件で、1. ~ 13. のいずれか一つに記載の CO_2 固定化セラミックスの炭酸化処理を行う工程を含む、 CO_2 固定化物の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、 CO_2 固定化能に優れた CO_2 固定化セラミックス、及びこれを用いた CO_2 固定化物の製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]固定化セラミックスAのSEM画像である。

[図2]固定化セラミックスBのSEM画像である。

発明を実施するための形態

[0011] 本実施形態のCO₂固定化セラミックスについて概要を説明する。

[0012] 本実施形態のCO₂固定化セラミックスは、 γ -2CaO·SiO₂（以下、 γ -C₂Sと略記することもある）で構成される γ 結晶相と、2CaO·Al₂O₃·SiO₂（以下、C₂ASと略記することもある）と、を含む。

[0013] 本発明者の知見によれば、 γ -C₂SおよびC₂ASを含むCO₂固定化セラミックスを使用することにより、比較的短時間でCO₂を固定することができることを確認した。

詳細なメカニズムは定かでないが、通常 γ -C₂SなどCO₂との反応性が良い粉体に炭酸化養生を施した場合、塊状となってCO₂の侵入が阻まれ、反応は停滞する。一方で、安定相であるC₂ASが適度に存在することで、過度に緻密な塊とならずに内部までCO₂が侵入して反応が進行すると考えられる。

[0014] 本実施形態によれば、炭酸化によりCO₂の固定が可能なCO₂固定化セラミックスを提供できる。

本実施形態のCO₂固定化セラミックスによれば、75℃未満および／または50%RH以上の等の、比較的低温及び／または比較的高湿度の条件の炭酸化処理によりCO₂固定の促進が可能である。

[0015] 本実施形態のCO₂固定化セラミックスは、例えば、産業施設、発電施設、あるいは自動車を含む運輸車両などから排出されたCO₂ガスを吸着するトラップ材、工場内の廃熱や天候によって発電量が変動する再生可能エネルギーを蓄熱する化学蓄熱材、呼気中のCO₂を吸収して医療機器による安全な麻酔や正確な検査を可能とするCO₂吸収剤として、各種の用途に使用可能である。また、CO₂固定化セラミックスは、セメント添加材（混和材）として使用することもできる。

[0016] [CO₂固定化物の製造方法]

本実施形態のCO₂固定化物の製造方法の一例は、CO₂固定化セラミックスに対して、75℃以下及び／又は50%RH以上での炭酸化処理を行う工程を含む。

炭酸化処理の方法は、特に限定されるものではないが、例えば、CO₂含有ガス雰囲気中で、所定の温度および湿度条件となるように、適宜加熱及び／又は加湿（加水）等して処理する方法等が挙げられる。

[0017] 炭酸化処理の温度は、例えば、5℃以上75℃未満が好ましく、5℃以上50℃以下がより好ましい。

また、炭酸化処理の相対湿度は、50%RH以上100%RH以下が好ましく、80%RH以上100%RH以下がより好ましい。

[0018] 上記CO₂含有ガスとしては、セメント工場及び石炭火力発電所から発生する排ガス、塗装工場における排気処理で発生する排ガス等を用いることができる。CO₂含有ガス中のCO₂の割合は、5体積%以上であることが好ましく、10体積%以上であることが好ましく、15%体積以上であることがさらに好ましい。

また、CO₂含有ガス中には、水分（水蒸気）が含まれていてもよい。

[0019] 本実施形態のCO₂固定化セラミックスは、大気中のCO₂を効果的に固定化できるだけでなく、コンクリート材料としてさらに有効利用することができる。すなわち、CO₂固定化物は、例えば、セメント添加材（混和材）として使用することもでき、そのままモルタルやコンクリート用の骨材、路盤材、盛土材や埋め戻し材等の材料として使用することもできる。また、CO₂固定化物は、塗料・インキ、ゴム用のフィラー増量材として使用できる。

[0020] 以下、本実施形態のCO₂固定化セラミックスについて詳述する。

[0021] CO₂固定化セラミックスは、 γ -C₂SおよびC₂ASを含む無機焼成物を含む。無機焼成物は、無機原料を加熱焼成して得られた、所定形状を有する成形物あるいは粉末物を意味する。

[0022] また、CO₂固定化セラミックスは、粉末状に構成されてもよい。

例えば、無機原料に含まれるAl₂O₃の含有量に応じて、CaO/SiO₂

モル比を適切に制御することによって、全体が粉末化したCO₂固定化セラミックスを実現できる。

[0023] また、CO₂固定化セラミックスは、無機焼成物などの無機物のみならず、後述の二糖類などの有機物を含んでもよい。有機物を含むCO₂固定化セラミックスは、例えば、粉末状の無機焼成体と二糖類とを混合すること得られる。

[0024] γ -C₂Sは、 α 型、 β 型、 γ 型などの結晶型が知られている。これらは結晶構造や密度が互いに異なる。この中で、 γ 型である γ -C₂Sは、中性化抑制効果を発揮する。強制炭酸化を施すことで、 γ -C₂Sによって、セメント硬化物における緻密化を高められる。

[0025] γ -C₂Sは、CO₂固定化セラミックスの γ 結晶相を構成する。 γ 結晶相は、CO₂固定化セラミックス中、無機母材として含まれてもよい。

[0026] γ -C₂Sの含有量の下限は、CO₂固定化セラミックス100質量部中、例えば、30質量部以上、好ましくは35質量部以上、より好ましくは40質量部以上である。

一方、 γ -C₂Sの含有量の上限は、CO₂固定化セラミックス100質量部中、例えば、98質量部以下、好ましくは95質量部以下、より好ましくは93質量部以下である。

このような範囲内とすることにより、炭酸化率を向上させることができる。

[0027] CO₂固定化セラミックスは、 γ 結晶相中に存在する異相を含んでもよい。

[0028] 異相は、CO₂固定化セラミックスの破断面についてのSEM画像の少なくとも一つにおいて、 γ -C₂Sからなる γ 結晶相が構成する結晶体の結晶粒の内部、あるいは結晶粒の界面に沿って存在するものである。

SEM画像中、異相は、結晶粒中に一または二以上含まれてもよい。

[0029] 異相を構成する成分として、CO₂固定化セラミックスは、C₂ASを含むことが好ましい。これにより、炭酸化率を一層向上させることができる。

なお、異相中には、C₂AS以外の成分が不可避に存在してもよい。

[0030] C_2AS の含有量の下限は、 $\gamma-C_2S$ の100質量%に対して、例えば、0.5質量%以上、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは2.0質量%以上である。これにより、短期間で CO_2 を固定することができる。

一方、 C_2AS の含有量の上限は、 $\gamma-C_2S$ の100質量%に対して、例えば、50質量%以下、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下である。これにより、過度な炭酸化率の低下を避けることができる。

[0031] 本実施形態では、例えば CO_2 固定化セラミックス中に含まれる各成分の種類や配合量、 CO_2 固定化セラミックスの調製方法等を適切に選択することにより、上記異相の存在や異相を構成する成分の含有量を制御することが可能である。これらの中でも、例えば CaO 原料、 SiO_2 原料、 Al_2O_3 原料を含む原料混合物を使用すること、高純度アルミ質レンガで炉内ライニングされたロータリーキルンを使用すること、及び／又はキルン内部のレンガ表面に所定濃度のアルミナモルタルを塗布すること、焼成温度、乾式粉碎、造粒サイズの条件を適切に調整すること等が、上記異相の存在や異相を構成する成分の含有量を所望の状態とするための要素として挙げられる。

[0032] CO_2 固定化セラミックス中の各鉱物組成の含有量は、一般の分析方法で確認することができる。例えば、粉碎した試料を粉末X線回折法で生成鉱物組成を確認するとともにデータをリートベルト法にて解析し、鉱物組成を定量することができる。また、化学成分と粉末X線回折の同定結果に基づいて、鉱物組成量を計算によって求めることもできる。

[0033] CO_2 固定化セラミックスは、 γ 結晶相中に Al_2O_3 が含まれないように構成されてもよい。これにより、炭酸化率を向上することができる。

[0034] CO_2 固定化セラミックスは、 $\beta-2CaO \cdot SiO_2$ （以下、 $\beta-C_2S$ と略記することもある）で構成される β 結晶相を含むように構成されてもよい。

[0035] $\beta-C_2S$ の含有量の下限は、 $\gamma-C_2S$ の100質量%に対して、例えば、1.0質量%以上、好ましくは2.0質量%以上、より好ましくは3.0

質量%以上である。これにより、短期間で CO_2 を固定することができる。

一方、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ の含有量の上限は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の100質量%に対して、例えば、50質量%以下、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下である。これにより、水和反応が進行し緻密な塊となることによる炭酸化率の低下を避けることができる。

[0036] $\beta\text{-C}_2\text{S}$ を含む CO_2 固定化セラミックスは、 β 結晶相中に Al_2O_3 が含まれるように構成されてもよい。

[0037] CO_2 固定化セラミックスは、ガラス相および／または $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下、 CA_2 と略記することもある）を含んでもよい。

[0038] ガラス相の含有量の下限は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の100質量%に対して、例えば、20質量%以上、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上である。これにより、全体が粉末化した CO_2 固定化セラミックスを実現できる。

一方、ガラス相の含有量の上限は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の100質量%に対して、例えば、120質量%以下、好ましくは100質量%以下、より好ましくは90質量%以下である。これにより、全体が粉末化した CO_2 固定化セラミックスを実現できる。

[0039] CA_2 の含有量の下限は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の100質量%に対して、例えば、0.01質量%以上、好ましくは0.05質量%以上、より好ましくは0.1質量%以上である。これにより、全体が粉末化した CO_2 固定化セラミックスを実現できる。

一方、 CA_2 の含有量の上限は、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ の100質量%に対して、例えば、20質量%以下、好ましくは18質量%以下、より好ましくは15質量%以下である。これにより、全体が粉末化した CO_2 固定化セラミックスを実現できる。

[0040] CO_2 固定化セラミックスの含水率は、例えば、10質量%以下であることが好ましく、0.01～10質量%であることがより好ましい。これにより、 CO_2 固定化セラミックス表面と CO_2 含有ガスとの接触を適度に保つこと

が可能となる。

[0041] 含水率は、乾燥前の試料の質量と105℃で加熱乾燥させた後の質量差から求めることができる。また、CO₂固定化セラミックスの含水率は105℃で加熱乾燥させた後に適量の水を加えて攪拌することにより調整することができる。

[0042] CO₂固定化セラミックスの平均粒径は、例えば、1～100μmであることが好ましく、1～70μmであることがより好ましい。平均粒径が1～70μmであることで、粒子表面水へのCaの溶出を促し、炭酸化反応を促進することができる。平均粒径はレーザー回折／散乱式粒度分布測定装置により測定して求めることができる。

[0043] また、CO₂固定化セラミックスのブレン比表面積は、例えば、1,000～10,000cm²/gであることが好ましく、2,500～10,000cm²/gであることがより好ましい。比表面積が2,500～10,000cm²/gであることで、粒子と粒子表面水の接触面積が増加し、Caの溶出を促すことで、炭酸化反応を促進することができる。

ブレン比表面積は、JIS R 5201に記載されるブレン空気透過装置により測定して求めることができる。

[0044] 本明細書中、CO₂の固定化とは、材料が炭酸化されて、CO₂が材料と炭酸化合物を形成することをいう。

本実施形態では、CO₂固定化セラミックスがCO₂と接触すると、炭酸化により炭酸化合物を形成し、これによって、この炭酸化合物をCO₂固定化セラミックスの内部および／または表面に形成（固定）することができる。CO₂固定化セラミックスに炭酸化合物としてCO₂が固定されたものを、CO₂固定化物とする。

[0045] また、このようなCO₂固定化セラミックスの炭酸化は、所定の炭酸化処理により促進できる。

この炭酸化処理としては、比較的低温及び／または比較的高湿度の条件を採用できるが、例えば、75℃未満および／または50%RH以上の条件を

採用してもよい。高温だけでなく、比較的低温条件での炭酸化処理によっても、本実施形態のCO₂固定化セラミックスにCO₂を固定することが可能である。

[0046] 本明細書中、炭酸化率は、CO₂固定化セラミックス中のCaO成分が、理論的に固定化するCO₂に対する割合である。炭酸化率は、下記式から算出できる。

[0047] 式(1)：炭酸化率 = $(\Delta M \times 56.08) / (M \times w_{CaO} \times 44.01)$

上記式(1)中、 ΔM ：炭酸化による増加質量 [g]、M：炭酸化前のCO₂固定化セラミックスの質量 [g]、 w_{CaO} ：炭酸化前のCO₂固定化セラミックス中のCaO [wt%]を示す。

上記式(1)中、炭酸化による増加質量とは、炭酸化後のサンプル重量から炭酸化前のサンプル重量を引いた質量をいう。炭酸化前のCO₂固定化セラミックス中のCaOは、蛍光X線分析によって測定することができる。

[0048] CO₂固定化セラミックスの製造方法について説明する。

[0049] CO₂固定化セラミックスの製造方法の一例は、CaO原料、SiO₂原料、Al₂O₃原料を含む原料混合物を、例えば、キルンにより焼成する工程を含む。

[0050] CaO原料として、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、石灰石、石炭灰、生石灰、消石灰、及びアセチレン発生屑からなる群から選ばれる一または二以上を含んでもよい。この中でも、消石灰、副生消石灰を用いてもよい。

[0051] SiO₂原料として、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、ケイ石、ケイ砂、石英、珪藻土などが挙げられる。これらを単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、これらは、CaO原料やAl₂O₃原料中にSiO₂が必要量含まれていれば、使用しなくてもよい。

例えば、CaO原料として、SiO₂を含む石炭灰を使用する場合、上記の

SiO_2 原料を添加しなくてもよい。

[0052] ここで、石炭灰（フライアッシュ、他）は、例えば、火力発電所のボイラから排出される石炭燃焼灰等、石炭を燃焼させて得られた燃焼灰の総称をいう。石炭灰として、例えば、石炭火力発電所から発生する灰であり、微粉炭燃焼によって生成し、燃焼ボイラの燃焼ガスから空気余熱器、又は節炭器等を通過する際に落下採取された石炭灰、電気集塵機で採取された石炭灰、更には燃焼ボイラの炉底に落下した石炭灰等が用いられる。

[0053] Al_2O_3 原料として、工業原料として市販されているものを使用してもよいが、例えば、ボーキサイト、水酸化アルミニウム、及びアルミ残灰からなる群から選ばれる一または二以上を含んでもよい。アルミ残灰は水酸化アルミニウムを主体としてもよい。この中でも、ボーキサイトを用いてもよい。

[0054] これらの原料を、焼成後に所定の鉱物組成割合となるように調合し混合粉砕し、原料混合物を得る。

[0055] 混合粉砕の方法は、特に限定されるものではなく、乾式粉砕法又は湿式粉砕法を適用することができ、湿式粉砕法の場合は、その後造粒するために脱水処理を施す必要がある。また、原料に生石灰を用いる場合は、乾式で行うことが望ましい。

また原料の仕込み割合を調整することで、 CO_2 固定化セラミックス中の γ - $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_2\text{AS}$ 比を制御できる。

[0056] 原料混合物を焼成前に造粒してもよい。造粒物は、適切なサイズに調整されるが、例えば、0.5から3.0cmとしてもよい。

[0057] 焼成温度は、例えば、1,200℃~1,600℃でもよく、好ましくは1,300℃~1,550℃、より好ましくは1,400℃~1,450℃である。

[0058] 焼成には、ロータリーキルンなどのキルンを使用できる。

例えば Al_2O_3 含有量が質量換算で99%以上の高純度アルミナ質レンガで焼成帯のレンガが構成されたロータリーキルンを使用してもよいし、及び/又は、焼成前にロータリーキルンの焼成帯のレンガ内部表面に、適当な濃

度に調整したアルミナモルタルを塗布してもよい。

[0059] CO₂固定化セラミックスは、無機原料を焼成してなる無機焼成物（クリンカ）として得られてもよく、当該クリンカを粉砕し、粉末状の無機焼成物として得られてもよい。

[0060] CO₂固定化セラミックスは、 γ -C₂SおよびC₂AS等の上記の無機成分を含む無機焼成物の他に、他の有機成分として、二糖類を含んでもよい。二糖類を含むことにより、さらに、無機焼成物の表面水に溶出したCaとキレートを形成し、さらなる溶出を促すことができる。

[0061] CO₂固定化セラミックスは、例えば、トレハロース、マルトース、およびショ糖からなる群から選ばれる一または二以上の二糖類を含むことが好ましい。なかでも、炭酸化反応の促進効果が高い、トレハロースを含むことがより好ましい。

[0062] 炭酸化反応の促進効果の観点から、CO₂固定化セラミックスは、CO₂固定化セラミックス100質量部に対して二糖類を0.5~10質量部含有することが好ましく、5~10質量部含有することがより好ましい。また、二糖類中のトレハロースの含有量は十分な炭酸化促進効果を得るために、二糖類100質量%中、90質量%以上であることが好ましく、95質量%以上であることがより好ましい。

[0063] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

実施例

[0064] 以下、本発明について実施例を参照して詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の記載に何ら限定されるものではない。

[0065] <CO₂固定化セラミックスの作製>

(使用原料)

・副生消石灰：カルシウムカーバイドと水を反応させてアセチレンを発生さ

せた後に副生する消石灰。SiO₂が0.8質量%、Al₂O₃が0.6質量%、Fe₂O₃が0.3質量%、CaOが68.5質量%、MgOが0.02質量%、Na₂Oが0.01質量%、K₂Oが0.01質量%、SO₃が0.5質量%である。強熱減量(L.O.I.)が24.1質量%である。

[0066] ・珪石：珪石微粉末、SiO₂が99.3質量%、Al₂O₃が0.01質量%、Fe₂O₃が0.0質量%、CaOが0.0質量%、MgOが0.04質量%、Na₂Oが0.02質量%、K₂Oが0.3質量%、SO₃が0.04質量%、強熱減量(L.O.I.)が0.6質量%。

[0067] ・アルミナ：Al₂O₃が99.03質量%、SiO₂が0.14質量%、Fe₂O₃が<0.01質量%、CaOが<0.01質量%、TiO₂が0.06質量%、強熱減量(L.O.I.)が0.82質量%。

[0068] [実験例1]

(固定化セラミックスA)

CaO、SiO₂を含む原料として、上記の副生消石灰及び珪石を、表1に示すCaO/SiO₂モル比となるように配合し、乾式で混合粉砕して混合原料を得た。得られた混合原料を造粒し、直径が約1cm~2.5cmの造粒物を作製した。

得られた造粒物を、焼成帯のレンガが高純度アルミナ質レンガ(Al₂O₃含有量が質量換算で99%以上)で構成されたロータリーキルンに投入し、焼点温度1,400℃で焼成し、室温まで冷却する過程で粉化したクリンカを合成した。得られたクリンカ粉末物をCO₂固定化セラミックスAとして使用した。

なお、CO₂固定化セラミックスを、単に「固定化セラミックス」と略記することもある。

[0069] (固定化セラミックスB、C)

珪石に代えて上記のアルミナを使用し、表1に示すCaO/SiO₂モル比、Al₂O₃含有量を採用した以外は、固定化セラミックスAと同様にして、表1に示す鉱物割合となるクリンカ粉末物を合成し、CO₂固定化セラミック

スB、Cとして使用した。

[0070] (固定化セラミックスD)

純度99.0質量%以上の炭酸カルシウム系粉末と、純度99.0質量%以上の酸化珪素系の粉末とを、 CaO/SiO_2 のモル比が2.0になるように混合し、1,400℃で2時間熱処理し、電気炉内で徐冷して、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 粉末を合成した。得られた $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 粉末を CO_2 固定化セラミックスDとして使用した。

ここで得られた $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ 粉末には、 C_2AS 及び C_{12}A_7 が固溶せず含まれていなかった。

[0071] 得られたSEM画像とエネルギー分散型X線分析装置(EDS)を用いて元素面分析を行った結果、固定化セラミックスA~Cにおいて、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ が構成する γ 結晶相中に C_2AS が存在すること、その γ 結晶相中には Al_2O_3 が含まれないが確認された。また、固定化セラミックスA~Cの CO_2 固定化セラミックスにおいて、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が確認され、 $\beta\text{-C}_2\text{S}$ が構成する β 結晶相中に Al_2O_3 が含まれることが確認された。

また、得られた固定化セラミックスA~Cのクリンカ粉末の破断面について、SEMを用いて観察した結果、 $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ が構成する γ 結晶相中に C_2AS が存在することが確認された。

図1は、固定化セラミックスAのクリンカの破断面におけるSEM画像、図2は、固定化セラミックスBのクリンカの破断面におけるSEM画像を示す。図1, 2中、矢印A(白色領域)が C_2AS 、矢印B(灰色領域)が $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ を表す。

[0072] [炭酸化率の算出]

ポリカップ中に、得られた固定化セラミックスA~Dをそれぞれ25g入れ、恒温恒湿室内で、20℃、80%RH、 CO_2 濃度20体積%の条件で炭酸化処理を行った。

表1に示す各所定期間(1日、3日、7日)で炭酸化させた後、105℃で、24時間乾燥させた試料の質量を測定し、炭酸化処理の前後における質

量変化から、下記式（１）に基づいて炭酸化率を算出した。結果を表１に示す。

$$\text{式（１）：炭酸化率} = (\Delta M \times 56.08) / (M \times w_{CaO} \times 44.01)$$

上記式（１）中、 ΔM ：炭酸化処理による増加質量 [g]、 M ：炭酸化前の固定化セラミックスの質量 [g]、 w_{CaO} ：炭酸化前の固定化セラミックス中のCaOの含有量 [wt%] を示す。炭酸化処理による増加質量は、炭酸化処理後のサンプル重量から炭酸化処理前のサンプル重量を引いた質量とした。炭酸化処理前のCO₂固定化セラミックス中のCaOの含有量は、蛍光X線分析によって測定した。

[0073]

[表1]

	鉱物組成(質量%)				混合原料中		ブレン 比表面積 (cm ² /g)	炭酸化率[%]			備考
	γ -C ₂ S	β -C ₂ S	C ₂ AS	合計	CaO/SiO ₂ モル比	Al ₂ O ₃ 含有率 (質量%)		1日	3日	7日	
固定化セラミックスA	92.0	2.5	5.5	100	1.9	1	3500	23.2	46.6	50.4	実施例1
固定化セラミックスB	54.2	21.1	24.7	100	2.1	10	3500	18.7	41.0	44.5	実施例2
固定化セラミックスC	76.2	7.7	16.1	100	2.2	10	3500	21.5	42.9	47.7	実施例3
固定化セラミックスD	100	0	0	100	2.0	0	3500	10.5	30.1	30.7	比較例1

表1

[0074] 表1中、 γ -C₂S : γ -2CaO · SiO₂、 β -C₂S : β -2CaO · SiO₂、C₂AS : 2CaO · Al₂O₃ · SiO₂を表す。

表1中、鉱物組成の割合は、蛍光X線を用いて定量した化学組成の結果と、粉末X線回折による同定結果とに基づいて算出した。

[0075] [実験例2]

CO₂固定化セラミックスA 100質量部に対して、表2に示す所定の割合となるように各種の助剤を添加して混合して、CO₂固定化セラミックスEを得た。

得られたCO₂固定化セラミックスEについて、上記実験例1と同様に炭酸化処理を行い、炭酸化率を算出した。結果を表2に示す。

[0076] [表2]

表2

固定化セラミックスE	助剤		炭酸化率[%]		備考
	種類	添加量 (質量部)	1日	3日	
固定化セラミックスA 100質量部	無し	0	23.2	46.6	実施例1
	トレハロース	1	50.2	66.3	実施例4
	トレハロース	5	63.1	74.4	実施例5
	ショ糖	1	43.5	61.2	実施例6
	ショ糖	5	45.2	64.1	実施例7
	マルトース	1	41.8	60.8	実施例8
	マルトース	5	43.7	63.3	実施例9
	デキストリン	1	42.2	59.9	実施例10
	デキストリン	5	44.4	61.3	実施例11

[0077] [実験例3]

CO₂固定化セラミックスAを使用し、恒温恒湿室内での炭酸化処理の条件を、表3に示す条件に変更した以外は、実験例1と同様に炭酸化処理を行い、炭酸化率を算出した。結果を表3に示す。

[0078]

[表3]

表3

	炭酸化処理条件	炭酸化率[%]			備考
		1日	3日	7日	
固定化セラミックスA	20°C80%RH	23.2	46.6	50.4	実施例1
	20°C60%RH	24.4	48.5	52.3	実施例12
	40°C60%RH	25.1	47.4	51.8	実施例13

[0079] 表1の結果より、実施例1～3のCO₂固定化セラミックスは、比較例1と比べて、高い炭酸化率を得ることが分かる。

表2の結果より、二糖類を添加した場合に炭酸化の効果が大きかった。特にトレハロースを添加した場合に炭酸化の効果がより大きくなった。

表3の結果より、炭酸化を75°C以下及び／又は50%RH以上とすることで良好な炭酸化率が得られた。

[0080] 実施例1～3のCO₂固定化セラミックスを使用して、比較的低温及び／または比較的高湿度の条件で炭酸化処理することによって、CO₂を固定化したCO₂固定化物が得られる。

このようなCO₂固定化物は、土木・建築分野等で、例えばセメント添加材として使用することもでき、そのままモルタルやコンクリート用の骨材、路盤材、盛土材や埋め戻し材等の材料として、また塗料・インキ、ゴム用のフィラー増量材として、有効に使用することができる。

[0081] この出願は、2022年2月10日に出願された日本出願特願2022-019300号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

- [請求項1] $\gamma - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\gamma - \text{C}_2\text{S}$) で構成される γ 結晶相と、
 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (C_2AS) と、を含む、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項2] 請求項1に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
ガラス相および/または $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2) を含む、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ の含有量が、当該 CO_2 固定化セラミックス100質量%中、30質量%以上98質量%以下である、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記 C_2AS の含有量が、前記 $\gamma - \text{C}_2\text{S}$ の100質量%に対して、0.5質量%以上50質量%以下である、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記 γ 結晶相中に存在する異相を含み、前記異相中に前記 C_2AS が含まれる、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項6] 請求項5に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記 γ 結晶相中に Al_2O_3 が含まれない、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
 $\beta - 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ($\beta - \text{C}_2\text{S}$) で構成される β 結晶相を含む、 CO_2 固定化セラミックス。
- [請求項8] 請求項7に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、

前記 β 結晶相中に Al_2O_3 が含まれる、 CO_2 固定化セラミックス。
。

[請求項9] 請求項7または8に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記 $\beta-C_2S$ の含有量が、前記 $\gamma-C_2S$ の100質量%に対して、1.0質量%以上50質量%以下である、 CO_2 固定化セラミックス。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
二糖類を含む、 CO_2 固定化セラミックス。

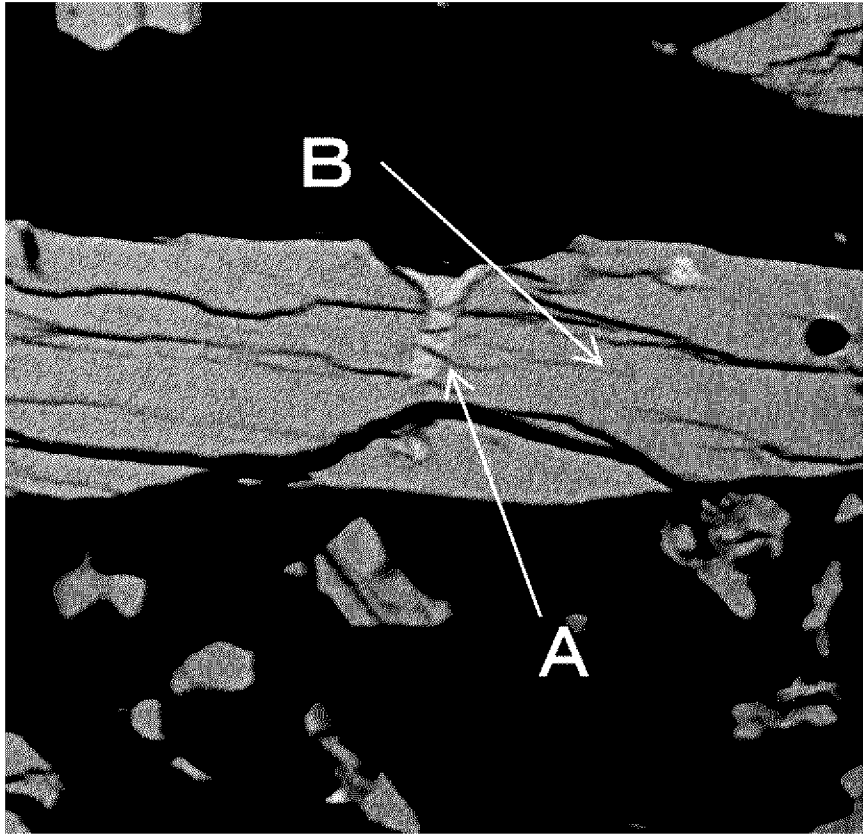
[請求項11] 請求項10に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記二糖類の含有量が、当該 CO_2 固定化セラミックス100質量部中、0.5質量部以上10質量部以下である、 CO_2 固定化セラミックス。

[請求項12] 請求項10または11に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
前記二糖類が、トレハロースを含む、 CO_2 固定化セラミックス。

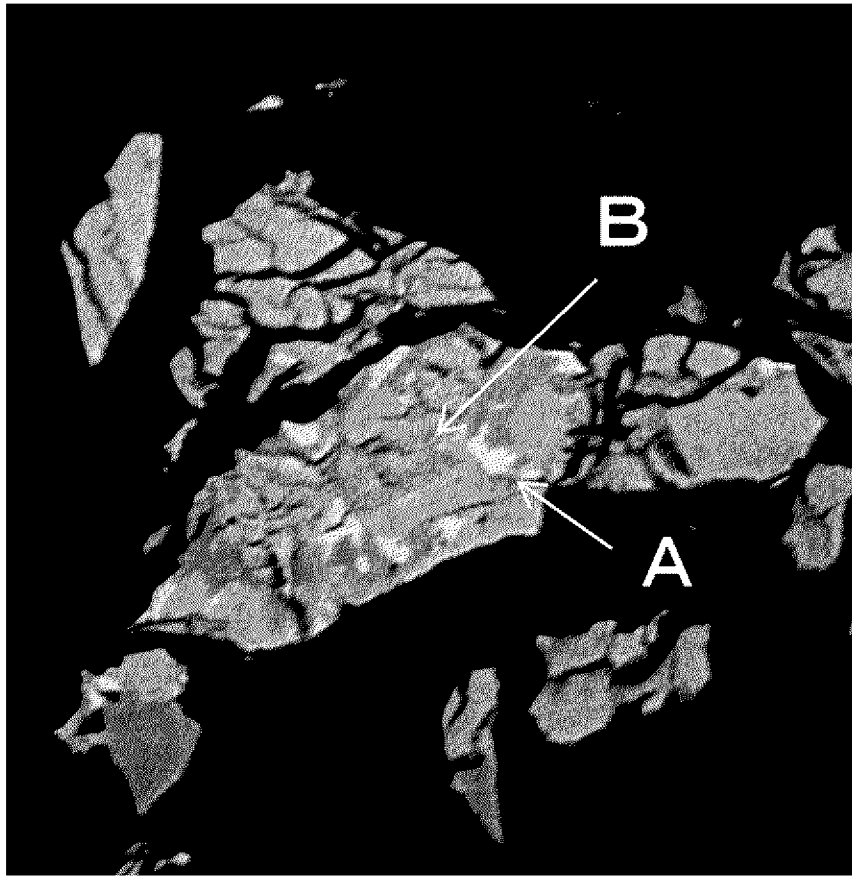
[請求項13] 請求項1～12のいずれか一項に記載の CO_2 固定化セラミックスであって、
粉末状である、 CO_2 固定化セラミックス。

[請求項14] 75℃未満および／または50%RH以上の条件で、請求項1～13のいずれか一項に記載の CO_2 固定化セラミックスの炭酸化処理を行う工程を含む、 CO_2 固定化物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/002893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>B01J 20/10</i> (2006.01)i FI: B01J20/10 C		
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) B01J20/10		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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.
X	JP 2019-58091 A (DENKA CO LTD) 18 April 2019 (2019-04-18) experiment example 3, paragraphs [0006], [0012], [0018]	1-9, 13-14
Y		14
A		10-12
X	JP 2007-8749 A (TAKENAKA KOMUTEN CO LTD) 18 January 2007 (2007-01-18) paragraph [0024]	1-2, 14
X	JP 2011-168436 A (KAJIMA CORP) 01 September 2011 (2011-09-01) claim 1, paragraphs [0001], [0025]	1-2, 14
A	JP 2004-340774 A (DENKI KAGAKU KOGYO KK) 02 December 2004 (2004-12-02) paragraph [0009]	1-2
P, X	JP 2022-36364 A (DENKA CO LTD) 08 March 2022 (2022-03-08) claim 1, paragraphs [0017], [0018], [0020], [0021], [0023], [0024], [0027], [0028], [0029], [0030]	1-9, 13
P, Y		14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 March 2023		Date of mailing of the international search report 11 April 2023
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/JP2023/002893

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2019-58091	A 18 April 2019	(Family: none)	
JP 2007-8749	A 18 January 2007	(Family: none)	
JP 2011-168436	A 01 September 2011	(Family: none)	
JP 2004-340774	A 02 December 2004	(Family: none)	
JP 2022-36364	A 08 March 2022	WO 2022/039035 A1 claim 1, paragraphs [0017], [0018], [0020], [0021], [0023], [0024], [0027], [0028], [0029], [0030]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） B01J 20/10(2006.01)i FI: B01J20/10 C		
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）） B01J20/10		
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 - 2023年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2023年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2023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
X	JP 2019-58091 A (デンカ株式会社) 18.04.2019 (2019 - 04 - 18) 実験例3, [0006], [0012], [0018]	1-9, 13-14
Y		14
A		10-12
X	JP 2007-8749 A (株式会社竹中工務店) 18.01.2007 (2007 - 01 - 18) [0024]	1-2, 14
X	JP 2011-168436 A (鹿島建設株式会社) 01.09.2011 (2011 - 09 - 01) 請求項1, [0001], [0025]	1-2, 14
A	JP 2004-340774 A (電気化学工業株式会社) 02.12.2004 (2004 - 12 - 02) [0009]	1-2
P, X	JP 2022-36364 A (デンカ株式会社) 08.03.2022 (2022 - 03 - 08) 請求項1, [0017], [0018], [0020], [0021], [0023], [0024], [0027], [0028], [0029], [0030]	1-9, 13
P, Y		14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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 28.03.2023	国際調査報告の発送日 11.04.2023	
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） 谷本 怜美 4Q 2667 電話番号 03-3581-1101 内線 3421	

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/JP2023/002893

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2019-58091 A	18.04.2019	(ファミリーなし)	
JP 2007-8749 A	18.01.2007	(ファミリーなし)	
JP 2011-168436 A	01.09.2011	(ファミリーなし)	
JP 2004-340774 A	02.12.2004	(ファミリーなし)	
JP 2022-36364 A	08.03.2022	WO 2022/039035 A1 請求項1, [0017], [0018], [0020], [0021], [0023], [0024], [0027], [0028], [0029], [0030]	