(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118742384 A
(43)申请公布日 2024.10.01

(21)申请号 202380017397.2
(22)申请日 2023.01.30
(30)优先权数据
2022-019300 2022.02.10 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.16
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/002893 2023.01.30
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/153260 JA 2023.08.17
(71)申请人 电化株式会社
地址 日本东京都
(72)发明人 安田僚介 森泰一郎
(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所 11256
专利代理师 韩雪莲
(51)Int.Cl.
B01J 20/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

CO_2固定化陶瓷、及CO_2固定化物的制造方法

(57)摘要

本发明的CO_2固定化陶瓷包含由γ-2CaO·SiO_2(γ-C_2S)构成的γ晶相、和2CaO·Al_2O_3·SiO_2(C_2AS)。

CN 118742384 A

1.CO_2固定化陶瓷,其包含:

由γ-2CaO·SiO_2(γ-C_2S)构成的γ晶相;和

2CaO·Al_2O_3·SiO_2(C_2AS)。

2.如权利要求1所述的CO_2固定化陶瓷,其包含玻璃相及/或CaO·2Al_2O_3(CA_2)。

3.如权利要求1或2所述的CO_2固定化陶瓷,其中,在该CO_2固定化陶瓷100质量%中,所述γ-C_2S的含量为30质量%以上98质量%以下。

4.如权利要求1~3中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其中,相对于所述γ-C_2S的100质量%,所述C_2AS的含量为0.5质量%以上50质量%以下。

5.如权利要求1~4中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其包含存在于所述γ晶相中的异相,所述异相中包含所述C_2AS。

6.如权利要求5所述的CO_2固定化陶瓷,其中,所述γ晶相中不包含Al_2O_3。

7.如权利要求1~6中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其包含由β-2CaO·SiO_2(β-C_2S)构成的β晶相。

8.如权利要求7所述的CO_2固定化陶瓷,其中,所述β晶相中包含Al_2O_3。

9.如权利要求7或8所述的CO_2固定化陶瓷,其中,相对于所述γ-C_2S的100质量%,所述β-C_2S的含量为1.0质量%以上50质量%以下。

10.如权利要求1~9中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其包含二糖类。

11.如权利要求10所述的CO_2固定化陶瓷,其中,在所述CO_2固定化陶瓷100质量份中,所述二糖类的含量为0.5质量份以上10质量份以下。

12.如权利要求10或11所述的CO_2固定化陶瓷,其中,所述二糖类包含海藻糖。

13.如权利要求1~12中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其为粉末状。

14.CO_2固定化物的制造方法,其包括在小于75℃及/或50%RH以上的条件下,进行权利要求1~13中任一项所述的CO_2固定化陶瓷的碳酸化处理的工序。

CO_2固定化陶瓷、及CO_2固定化物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及CO_2固定化陶瓷、及CO_2固定化物的制造方法。

背景技术

[0002] 作为用于减少温室效应气体的对策,在制造时强制地吸收CO_2或使其碳酸化的混凝土制品(以下,记为CO_2吸收混凝土)部分实用化。作为CCUS技术(Carbon dioxide Capture,Utilization and Storage的简称,二氧化碳回收·贮存技术)的一种的CO_2吸收混凝土在2019年日本经济产业省所发表的“碳再循环技术路线图”中也被提及,并且正在进行面向普及扩大的技术开发。

[0003] 专利文献1中公开了在制造混凝土时使CO_2强制地吸收或碳酸化的方法。具体而言,公开了一种二氧化碳的固定化方法,其包括使含有二氧化碳的气体与水泥质硬化体接触,从而将含有二氧化碳的气体中包含的二氧化碳固定化于上述水泥质硬化体的接触工序。

[0004] 需要说明的是,专利文献1的水泥质硬化体是通过将早强波特兰水泥与水混合而成的水泥糊填充于模具并进行水养护而得到的(专利文献1的0019段)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2020-15659号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供能够利用碳酸化使CO_2固定化的CO_2固定化陶瓷、及使用其的CO_2固定化物的制造方法。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本申请的发明人发现,通过使用包含γ-$2CaO \cdot SiO_2$及$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$的陶瓷,能够实现可利用碳酸化将$CO_2$固定化的$CO_2$固定化陶瓷,从而完成了本发明。

[0012] 根据本发明的一方式,提供以下的CO_2固定化陶瓷、及CO_2固定化物的制造方法。

[0013] 1.CO_2固定化陶瓷,其包含:

[0014] 由γ-$2CaO \cdot SiO_2$(γ-C_2S)构成的γ晶相;和

[0015] $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$($C_2AS$)。

[0016] 2.如1.所述的CO_2固定化陶瓷,其包含玻璃相及/或$CaO \cdot 2Al_2O_3$(CA_2)。

[0017] 3.如1.或2.所述的CO_2固定化陶瓷,其中,该CO_2固定化陶瓷100质量%中,前述γ-C_2S的含量为30质量%以上98质量%以下。

[0018] 4.如1.~3.中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其中,相对于前述γ-C_2S的100质量%,前述C_2AS的含量为0.5质量%以上50质量%以下。

[0019] 5.如1.~4.中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其包含存在于前述γ晶相中的异相,

在前述异相中包含前述C_2AS。

[0020] 6.如5.所述的CO_2固定化陶瓷,其中,在前述γ晶相中不包含Al_2O_3。

[0021] 7.如1.～6.中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其包含由β-2CaO·SiO_2(β-C_2S)构成的β晶相。

[0022] 8.如7.所述的CO_2固定化陶瓷,其中,在前述β晶相中包含Al_2O_3。

[0023] 9.如7.或8.所述的CO_2固定化陶瓷,其中,相对于前述γ-C_2S的100质量%,前述β-C_2S的含量为1.0质量%以上50质量%以下。

[0024] 10.如1.～9.中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其包含二糖类。

[0025] 11.如10.所述的CO_2固定化陶瓷,其中,在前述CO_2固定化陶瓷100质量份中,前述二糖类的含量为0.5质量份以上10质量份以下。

[0026] 12.如10.或11.所述的CO_2固定化陶瓷,其中,前述二糖类包含海藻糖。

[0027] 13.如1.～12.中任一项所述的CO_2固定化陶瓷,其为粉末状。

[0028] 14.CO_2固定化物的制造方法,其包括在小于75℃及/或50%RH以上的条件下,进行1.～13.中任一项所述的CO_2固定化陶瓷的碳酸化处理的工序。

[0029] 发明的效果

[0030] 根据本发明,提供CO_2固定化能优异的CO_2固定化陶瓷、及使用其的CO_2固定化物的制造方法。

附图说明

[0031] [图1]为固定化陶瓷A的SEM图像。

[0032] [图2]为固定化陶瓷B的SEM图像。

具体实施方式

[0033] 对本实施方式的CO_2固定化陶瓷的概要进行说明。

[0034] 本实施方式的CO_2固定化陶瓷包含:由γ-2CaO·SiO_2(以下,有时也简记为γ-C_2S)构成的γ晶相;和2CaO·Al_2O_3·SiO_2(以下,有时也简记为C_2AS)。

[0035] 根据本申请的发明人的见解,确认了通过使用包含γ-C_2S及C_2AS的CO_2固定化陶瓷,能够在较短时间内将CO_2固定。

[0036] 详细的机理尚不确定,但通常对γ-C_2S等与CO_2的反应性良好的粉体实施碳酸化养护时,会成为块状而阻碍CO_2的侵入,反应停滞。另一方面,认为通过使作为稳定相的C_2AS适度地存在,从而不会过度地成为致密的块,CO_2会侵入至内部而使反应进行。

[0037] 根据本实施方式,能够提供可通过碳酸化实现CO_2的固定的CO_2固定化陶瓷。

[0038] 根据本实施方式的CO_2固定化陶瓷,通过小于75℃及/或50%RH以上等较低温及/或较高湿度的条件的碳酸化处理,能够促进CO_2固定。

[0039] 本实施方式的CO_2固定化陶瓷例如作为吸附从产业设施、发电设施或者包括汽车在内的运输车辆等排出的CO_2气体的捕获材料、将工厂内的废热或根据天气的不同而发电量变动的可再生能源进行蓄热的化学蓄热材料、能够吸收呼气中的CO_2而进行利用医疗设备的安全麻醉、准确检查的CO_2吸收剂,能够用于各种用途。另外,CO_2固定化陶瓷也能够作为水泥添加材料(混合材料)使用。

[0040] [CO_2固定化物的制造方法]

[0041] 本实施方式的CO_2固定化物的制造方法的一例包括对CO_2固定化陶瓷进行75℃以下及/或50％RH以上的条件下的碳酸化处理的工序。

[0042] 碳酸化处理的方法没有特别限定,例如,可举出在含有CO_2的气体气氛中,以成为规定的温度及湿度条件的方式适当进行加热及/或加湿(加水)等而进行处理的方法等。

[0043] 碳酸化处理的温度例如优选为5℃以上且小于75℃,更优选为5℃以上50℃以下。

[0044] 另外,碳酸化处理的相对湿度优选为50％RH以上100％RH以下,更优选为80％RH以上100％RH以下。

[0045] 作为上述含有CO_2的气体,可以使用从水泥工厂及煤火力发电站产生的废气、涂装工厂的排气处理中产生的废气等。含有CO_2的气体中的CO_2的比例优选为5体积％以上,优选为10体积％以上,进一步优选为15％体积以上。

[0046] 另外,在含有CO_2的气体中可以包含水分(水蒸气)。

[0047] 本实施方式的CO_2固定化陶瓷不仅能够将大气中的CO_2有效地固定化,而且能够作为混凝土材料来进一步有效利用。即,CO_2固定化物例如也能够作为水泥添加材料(混合材料)使用,也能够直接作为砂浆、混凝土用的骨料、路基材料、填土材料、回填材料等材料使用。另外,CO_2固定化物能够作为涂料·油墨、橡胶用的填料增量材料使用。

[0048] 以下,对本实施方式的CO_2固定化陶瓷进行详细陈述。

[0049] CO_2固定化陶瓷包含含有γ-C_2S及C_2AS的无机烧成物。无机烧成物是对无机原料进行加热烧成而得到的、具有规定形状的成型物或粉末物。

[0050] 另外,CO_2固定化陶瓷可以构成为粉末状。

[0051] 例如,根据无机原料所包含的Al_2O_3的含量,对CaO/SiO_2摩尔比适当地进行控制,由此能够实现整体粉末化的CO_2固定化陶瓷。

[0052] 另外,CO_2固定化陶瓷不仅包含无机烧成物等无机物,也可以包含后述的二糖类等有机物。包含有机物的CO_2固定化陶瓷例如通过将粉末状的无机烧成体与二糖类混合而得到。

[0053] γ-C_2S已知有α型、β型、γ型等晶型。它们的晶体结构、密度彼此不同。其中,作为γ型的γ-C_2S发挥中性化抑制效果。通过实施强制碳酸化,从而利用γ-C_2S来提高水泥硬化物中的致密化。

[0054] γ-C_2S构成CO_2固定化陶瓷的γ晶相。γ晶相在CO_2固定化陶瓷中可以作为无机母材而被包含。

[0055] 就γ-C_2S的含量的下限而言,在CO_2固定化陶瓷100质量份中,例如为30质量份以上,优选为35质量份以上,更优选为40质量份以上。

[0056] 另一方面,就γ-C_2S的含量的上限而言,在CO_2固定化陶瓷100质量份中,例如为98质量份以下,优选为95质量份以下,更优选为93质量份以下。

[0057] 通过在这样的范围内,能够提高碳酸化率。

[0058] CO_2固定化陶瓷可以包含存在于γ晶相中的异相。

[0059] 异相在针对CO_2固定化陶瓷的断裂面的至少一个SEM图像中沿着由γ-C_2S形成的γ晶相所构成的晶体的晶粒的内部、或晶粒的界面而存在。

[0060] 在SEM图像中,晶粒中可以包含一个或两个以上的异相。

[0061] CO_2固定化陶瓷优选包含C_2AS作为构成异相的成分。由此,能够使碳酸化率进一步

提高。

[0062] 需要说明的是,异相中也可以不可避免地存在C_2AS以外的成分。

[0063] 就C_2AS的含量的下限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为0.5质量%以上,优选为1.0质量%以上,更优选为2.0质量%以上。由此,能够在短时间内将CO_2固定。

[0064] 另一方面,就C_2AS的含量的上限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为50质量%以下,优选为40质量%以下,更优选为30质量%以下。由此,能够避免过度的碳酸化率的降低。

[0065] 本实施方式中,通过适当地选择例如CO_2固定化陶瓷中包含的各成分的种类、配合量、CO_2固定化陶瓷的制备方法等,能够控制上述异相的存在、构成异相的成分的含量。这些之中,作为用于使上述异相的存在、构成异相的成分的含量为所期望的状态的要素,例如可举出:使用包含CaO原料、SiO_2原料、Al_2O_3原料的原料混合物;使用以高纯度铝质砖内衬在炉内的回转窑;及/或在窑内部的砖表面涂布规定浓度的氧化铝砂浆;适当调节烧成温度、干式粉碎、造粒尺寸的条件;等等。

[0066] CO_2固定化陶瓷中的各矿物组成的含量可利用通常的分析方法确认。例如,针对粉碎后的试样,可以利用粉末X射线衍射法确认生成矿物组成,并且利用Rietveld法对数据进行分析,将矿物组成定量。另外,也可以基于化学成分和粉末X射线衍射的鉴定结果,通过计算来求出矿物组成量。

[0067] CO_2固定化陶瓷可以构成为γ晶相中不包含Al_2O_3。由此,能够提高碳酸化率。

[0068] CO_2固定化陶瓷可以构成为包含由β-$2CaO \cdot SiO_2$(以下,有时也简记为β-C_2S)构成的β晶相。

[0069] 就β-C_2S的含量的下限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为1.0质量%以上,优选为2.0质量%以上,更优选为3.0质量%以上。由此,能够在短时间内将CO_2固定。

[0070] 另一方面,就β-C_2S的含量的上限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为50质量%以下,优选为30质量%以下,更优选为20质量%以下。由此,能够避免由进行水合反应而成为致密的块所引起的碳酸化率的降低。

[0071] 包含β-C_2S的CO_2固定化陶瓷可以构成为在β晶相中包含Al_2O_3。

[0072] CO_2固定化陶瓷可以包含玻璃相及/或$CaO \cdot 2Al_2O_3$(以下,有时也简记为CA_2)。

[0073] 就玻璃相的含量的下限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为20质量%以上,优选为30质量%以上,更优选为40质量%以上。由此,能够实现整体粉末化的CO_2固定化陶瓷。

[0074] 另一方面,就玻璃相的含量的上限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为120质量%以下,优选为100质量%以下,更优选为90质量%以下。由此,能够实现整体粉末化的CO_2固定化陶瓷。

[0075] 就CA_2的含量的下限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为0.01质量%以上,优选为0.05质量%以上,更优选为0.1质量%以上。由此,能够实现整体粉末化的CO_2固定化陶瓷。

[0076] 另一方面,就CA_2的含量的上限而言,相对于γ-C_2S的100质量%,例如,为20质量%以下,优选为18质量%以下,更优选为15质量%以下。由此,能够实现整体粉末化的CO_2固定化陶瓷。

[0077] CO_2固定化陶瓷的含水率例如优选为10质量%以下,更优选为0.01~10质量%。由

此,能够适度地保持CO_2固定化陶瓷表面与含有CO_2的气体的接触。

[0078] 含水率可根据干燥前的试样的质量与于105℃加热干燥后的质量差求出。另外,CO_2固定化陶瓷的含水率可以通过于105℃加热干燥后加入适当量的水并进行搅拌而调节。

[0079] CO_2固定化陶瓷的平均粒径例如优选为1~100μm,更优选为1~70μm。通过使平均粒径为1~70μm,能够促进Ca向粒子表面水的溶出,促进碳酸化反应。平均粒径可通过激光衍射/散射式粒度分布测定装置进行测定而求出。

[0080] 另外,CO_2固定化陶瓷的勃氏比表面积例如优选为1,000~10,000cm^2/g,更优选为2,500~10,000cm^2/g。通过使比表面积为2,500~10,000cm^2/g,从而粒子与粒子表面水的接触面积增加,促进Ca的溶出,由此能够促进碳酸化反应。

[0081] 勃氏比表面积可通过JIS R 5201中记载的勃氏空气透过装置进行测定而求出。

[0082] 本说明书中,所谓CO_2的固定化,是指材料被碳酸化,CO_2与材料形成碳酸化合物。

[0083] 本实施方式中,CO_2固定化陶瓷与CO_2接触时,通过碳酸化而形成碳酸化合物,由此,能够将该碳酸化合物形成(固定)于CO_2固定化陶瓷的内部及/或表面。将使CO_2以碳酸化合物的形式固定于CO_2固定化陶瓷而得到的物质称为CO_2固定化物。

[0084] 另外,这样的CO_2固定化陶瓷的碳酸化能够通过规定的碳酸化处理而促进。

[0085] 作为该碳酸化处理,能够采用较低温及/或较高湿度的条件,例如,可以采用小于75℃及/或50%RH以上的条件。不仅在高温条件下,通过较低温的条件下的碳酸化处理,也能够在本实施方式的CO_2固定化陶瓷上固定CO_2。

[0086] 本说明书中,碳酸化率为CO_2固定化陶瓷中的CaO成分相对于理论上固定化的CO_2的比例。碳酸化率可根据下述式算出。

[0087] 式(1):碳酸化率=(ΔM×56.08)/(M×wCaO×44.01)

[0088] 上述式(1)中,ΔM表示由碳酸化带来的增加质量[g],M表示碳酸化前的CO_2固定化陶瓷的质量[g],wCaO表示碳酸化前的CO_2固定化陶瓷中的CaO[wt%]。

[0089] 上述式(1)中,所谓由碳酸化带来的增加质量,是指从碳酸化后的样品重量中减去碳酸化前的样品重量而得到的质量。碳酸化前的CO_2固定化陶瓷中的CaO可通过荧光X射线分析进行测定。

[0090] 对CO_2固定化陶瓷的制造方法进行说明。

[0091] CO_2固定化陶瓷的制造方法的一例包括利用例如窑对包含CaO原料、SiO_2原料、Al_2O_3原料的原料混合物进行烧成的工序。

[0092] 作为CaO原料,可以使用作为工业原料市售的物质,例如可以包含选自由石灰石、煤灰、生石灰、熟石灰、及乙炔产生屑组成的组中的一种或两种以上。其中,可以使用熟石灰、副产熟石灰。

[0093] 作为SiO_2原料,可以使用作为工业原料市售的物质,例如,可举出硅石、硅砂、石英、硅藻土等。这些原料可以单独使用,也可以组合两种以上而使用。需要说明的是,若CaO原料、Al_2O_3原料中含有需要量的SiO_2,则也可以不使用上述原料。

[0094] 例如,使用含有SiO_2的煤灰作为CaO原料的情况下,可以不添加上述的SiO_2原料。

[0095] 此处,煤灰(飞灰及其它)是指例如从火力发电站的锅炉排出的煤燃烧灰等使煤燃烧而得到的燃烧灰的总称。作为煤灰,例如,可使用从煤火力发电站产生的灰,且为通过微粉炭燃烧而生成、并由燃烧锅炉的燃烧气体通过空气余热器或省煤器等时掉落而采集到的

煤灰、利用电集尘机采集到的煤灰、以及掉入燃烧锅炉的炉底的煤灰等。

[0096] 作为Al_2O_3原料,可以使用作为工业原料市售的物质,例如,可以包含选自由铝土矿、氢氧化铝、及铝渣灰组成的组中的一种或两种以上。铝渣灰可以以氢氧化铝为主体。其中,可以使用铝土矿。

[0097] 将这些原料以烧成后成为规定的矿物组成比例的方式进行调配,混合粉碎,得到原料混合物。

[0098] 混合粉碎的方法没有特别限定,可以应用干式粉碎法或湿式粉碎法,湿式粉碎法的情况下,为了之后进行造粒,需要实施脱水处理。另外,原料中使用生石灰的情况下,优选以干式进行。

[0099] 另外,通过调节原料的投入比例,能够控制CO_2固定化陶瓷中的γ-C_2S/C_2AS比。

[0100] 也可以在烧成前将原料混合物造粒。造粒物可调节为适当的尺寸,例如,可以为0.5至3.0cm。

[0101] 烧成温度例如可以为1,200℃～1,600℃,优选为1,300℃～1,550℃,更优选为1,400℃～1,450℃。

[0102] 烧成可以使用回转窑等窑。

[0103] 例如,可以使用烧成带的砖由Al_2O_3含量以质量换算计为99%以上的高纯度氧化铝质砖构成的回转窑,及/或可以于烧成前在回转窑的烧成带的砖内部表面涂布已调节为适当浓度的氧化铝砂浆。

[0104] CO_2固定化陶瓷可以作为将无机原料烧成而成的无机烧成物(熟料)而得到,也可以将该熟料粉碎,作为粉末状的无机烧成物得到。

[0105] CO_2固定化陶瓷除了包含含有γ-C_2S及C_2AS等上述的无机成分的无机烧成物以外,还可以包含二糖类作为其它有机成分。通过包含二糖类,进一步与在无机烧成物的表面水中溶出的Ca形成螯合物,能够促进进一步的溶出。

[0106] CO_2固定化陶瓷例如优选包含选自由海藻糖、麦芽糖、及蔗糖组成的组中的一种或两种以上的二糖类。其中,更优选包含碳酸化反应的促进效果高的海藻糖。

[0107] 从碳酸化反应的促进效果的观点考虑,相对于CO_2固定化陶瓷100质量份,CO_2固定化陶瓷优选含有0.5～10质量份的二糖类,更优选含有5～10质量份的二糖类。另外,为了获得充分的碳酸化促进效果,在二糖类100质量%中,二糖类中的海藻糖的含量优选为90质量%以上,更优选为95质量%以上。

[0108] 以上,对本发明的实施方式进行了陈述,但这些为本发明的示例,可以采用上述以外的各种构成。另外,本发明不限于上述的实施方式,能够实现本发明的目的的范围内的变形、改良等包含在本发明中。

[0109] 实施例

[0110] 以下,参照实施例对本发明详细地进行说明,但本发明不受这些实施例的记载任何限定。

[0111] <CO_2固定化陶瓷的制作>

[0112] (使用原料)

[0113] •副产熟石灰:使碳化钙与水反应而产生乙炔后副产的熟石灰。SiO_2为0.8质量%,Al_2O_3为0.6质量%,Fe_2O_3为0.3质量%,CaO为68.5质量%,MgO为0.02质量%,Na_2O为

0.01质量%,K_2O为0.01质量%,SO_3为0.5质量%。灼烧减量(L.O.I.)为24.1质量%。

[0114] •硅石:硅石微粉末,SiO_2为99.3质量%,Al_2O_3为0.01质量%,Fe_2O_3为0.0质量%,CaO为0.0质量%,MgO为0.04质量%,Na_2O为0.02质量%,K_2O为0.3质量%,SO_3为0.04质量%,灼烧减量(L.O.I.)为0.6质量%。

[0115] •氧化铝:Al_2O_3为99.03质量%,SiO_2为0.14质量%,Fe_2O_3<0.01质量%,CaO<0.01质量%,TiO_2为0.06质量%,灼烧减量(L.O.I.)为0.82质量%。

[0116] [实验例1]

[0117] (固定化陶瓷A)

[0118] 作为包含CaO、SiO_2的原料,将上述的副产熟石灰及硅石以成为表1所示的CaO/SiO_2摩尔比的方式进行配合,以干式进行混合粉碎,得到混合原料。将得到的混合原料造粒,制作了直径为约1cm~2.5cm的造粒物。

[0119] 将得到的造粒物投入烧成带的砖由高纯度氧化铝质砖(Al_2O_3含量以质量换算计为99%以上)构成的回转窑中,于燃烧点温度(日文:焼点温度)1,400℃进行烧成,在冷却至室温的过程中合成了粉化的熟料。将得到的熟料粉末物作为CO_2固定化陶瓷A使用。

[0120] 需要说明的是,有时也将CO_2固定化陶瓷简记为“固定化陶瓷”。

[0121] (固定化陶瓷B、C)

[0122] 代替硅石而使用上述的氧化铝,采用表1所示的CaO/SiO_2摩尔比、Al_2O_3含量,除此以外,与固定化陶瓷A同样地操作,合成成为表1所示的矿物比例的熟料粉末物,作为CO_2固定化陶瓷B、C使用。

[0123] (固定化陶瓷D)

[0124] 将纯度99.0质量%以上的碳酸钙系粉末、与纯度99.0质量%以上的氧化硅系的粉末以CaO/SiO_2的摩尔比成为2.0的方式混合,于1,400℃热处理2小时,在电气炉内缓慢冷却,合成了γ-C_2S粉末。将得到的γ-C_2S粉末用作CO_2固定化陶瓷D。

[0125] C_2AS及$C_{12}A_7$不固溶于此处得到的γ-C_2S粉末中而不被γ-C_2S粉末所包含。

[0126] 使用所得到的SEM图像和能量分散型X射线分析装置(EDS)进行元素面分析,结果确认了,在固定化陶瓷A~C中,在γ-C_2S所构成的γ晶相中存在C_2AS,且该γ晶相中不包含Al_2O_3。另外,在固定化陶瓷A~C的固定化陶瓷中,确认到β-C_2S,并确认了β-C_2S所构成的β晶相中包含Al_2O_3。

[0127] 另外,针对得到的固定化陶瓷A~C的熟料粉末的断裂面,使用SEM进行观察,结果确认了,在γ-C_2S所构成的γ晶相中存在C_2AS。

[0128] 图1表示固定化陶瓷A的熟料的断裂面的SEM图像,图2表示固定化陶瓷B的熟料的断裂面的SEM图像。图1、2中,箭头A(白色区域)表示C_2AS,箭头B(灰色区域)表示γ-C_2S。

[0129] [碳酸化率的计算]

[0130] 在塑料杯中,分别放入25g得到的固定化陶瓷A~D,在恒温恒湿室内,在20℃、80%RH、CO_2浓度20体积%的条件下进行碳酸化处理。

[0131] 在表1所示的各规定时间(1天、3天、7天)进行碳酸化后,于105℃使其干燥24小时,测定由此得到的试样的质量,根据碳酸化处理的前后的质量变化,基于下述式(1)算出碳酸化率。结果示于表1。

[0132] 式(1):碳酸化率=(ΔM×56.08)/(M×wCaO×44.01)

[0133] 上述式(1)中，ΔM表示由碳酸化处理带来的增加质量[g]，M表示碳酸化前的固定化陶瓷的质量[g]，wCaO表示碳酸化前的固定化陶瓷中的CaO的含量[wt％]。由碳酸化处理带来的增加质量为从碳酸化处理后的样品重量减去碳酸化处理前的样品重量而得的质量。碳酸化处理前的CO_2固定化陶瓷中的CaO的含量利用荧光X射线分析进行测定。

[0134] [表1]

[0135]

[表1]

	矿物组成（质量％）				混合原料中		勃氏比表面积 (cm^2/g)	碳酸化率[%]			备注
	$\gamma-C_2S$	$\beta-C_2S$	C_2AS	合计	CaO/SiO_2 摩尔比	Al_2O_3 含有率（质量％）		1天	3天	7天	
固定化陶瓷A	92.0	2.5	5.5	100	1.9	1	3500	23.2	46.6	50.4	实施例1
固定化陶瓷B	54.2	21.1	24.7	100	2.1	10	3500	18.7	41.0	44.5	实施例2
固定化陶瓷C	76.2	7.7	16.1	100	2.2	10	3500	21.5	42.9	47.7	实施例3
固定化陶瓷D	100	0	0	100	2.0	0	3500	10.5	30.1	30.7	比较例1

[0136] 表1中，γ-C_2S表示γ-2CaO·SiO_2，β-C_2S表示β-2CaO·SiO_2，C_2AS表示2CaO·Al_2O_3·SiO_2。

[0137] 表1中，矿物组成的比例基于使用荧光X射线定量的化学组成的结果、和由粉末X射线衍射带来的鉴定结果而算出。

[0138] [实验例2]

[0139] 相对于100质量份CO_2固定化陶瓷A，以成为表2所示的规定比例的方式添加各种助剂并混合，得到CO_2固定化陶瓷E。

[0140] 对于得到的CO_2固定化陶瓷E，与上述实验例1同样地进行碳酸化处理，算出碳酸化率。结果示于表2。

[0141] [表2]

[0142] [表2]

[0143]

固定化陶瓷E	助剂		碳酸化率[%]		备注
	种类	添加量（质量份）	1天	3天	
固定化陶瓷A 100质量份	无	0	23.2	46.6	实施例1
	海藻糖	1	50.2	66.3	实施例4
	海藻糖	5	63.1	74.4	实施例5
	蔗糖	1	43.5	61.2	实施例6
	蔗糖	5	45.2	64.1	实施例7
	麦芽糖	1	41.8	60.8	实施例8
	麦芽糖	5	43.7	63.3	实施例9
	糊精	1	42.2	59.9	实施例10
	糊精	5	44.4	61.3	实施例11

[0144] [实验例3]

[0145] 使用CO_2固定化陶瓷A，将恒温恒湿室内的碳酸化处理的条件变更为表3所示的条件，除此以外，与实验例1同样地进行碳酸化处理，算出碳酸化率。结果示于表3。

[0146] [表3]

[0147] [表3]

[0148]

	碳酸化处理条件	碳酸化率[%]			备注
		1天	3天	7天	
固定化陶瓷A	20℃80%RH	23.2	46.6	50.4	实施例1
	20℃60%RH	24.4	48.5	52.3	实施例12
	40℃60%RH	25.1	47.4	51.8	实施例13

[0149] 根据表1的结果可知，与比较例1相比，实施例1～3的CO_2固定化陶瓷获得高的碳酸化率。

[0150] 根据表2的结果，在添加了二糖类的情况下，碳酸化的效果大。尤其是添加了海藻糖的情况下，碳酸化的效果更大。

[0151] 根据表3的结果,通过将碳酸化设为75℃以下及/或50%RH以上,可获得良好的碳酸化率。

[0152] 通过使用实施例1～3的CO_2固定化陶瓷,在较低温及/或较高湿度的条件下进行碳酸化处理,从而可获得将CO_2固定化的CO_2固定化物。

[0153] 这样的CO_2固定化物能够在土木・建筑领域等中作为例如水泥添加材料使用,也能够直接作为砂浆、混凝土用的骨料、路基材料、填土材料、回填材料等材料使用,另外,能够作为涂料・油墨、橡胶用的填料增量材料有效地使用。

[0154] 本申请主张以2022年2月10日提出申请的日本申请特愿2022-019300号为基础的优先权,其全部公开内容并入本文。

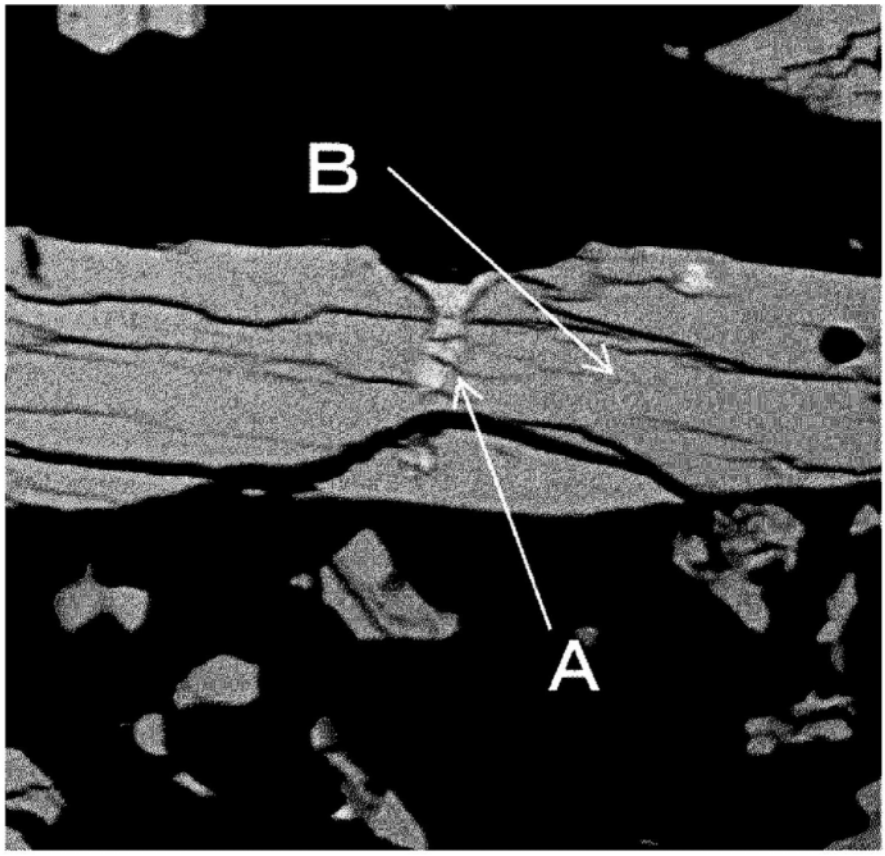


图1

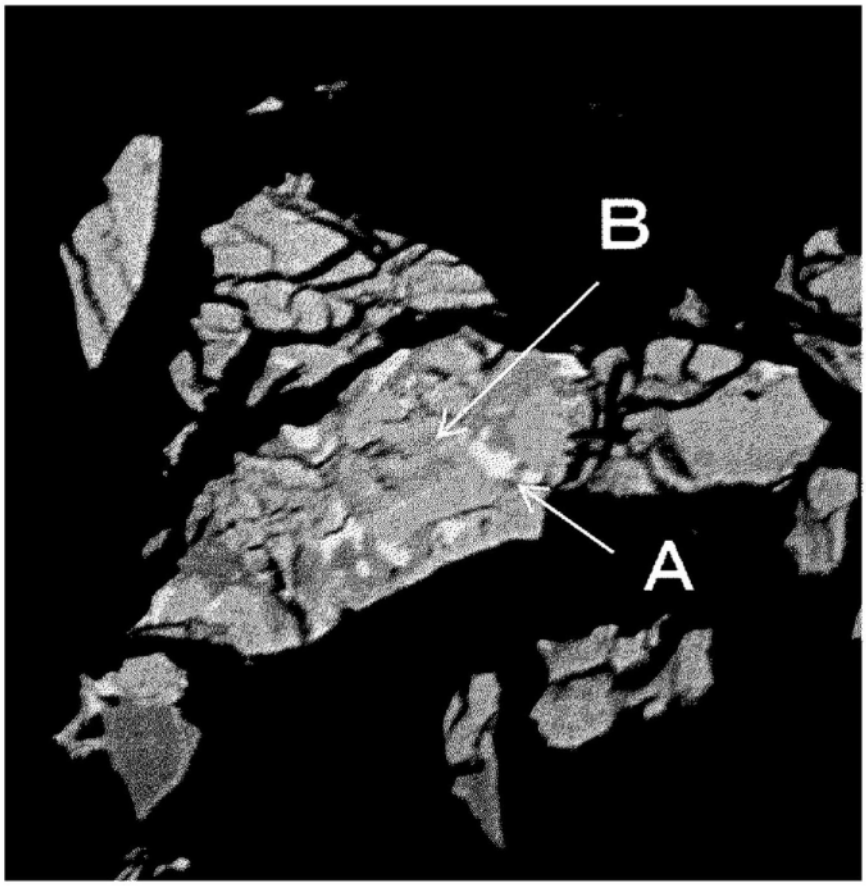


图2