明　細　書

発明の名称 ： 炭酸カルシウムの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、炭酸カルシウムの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　近年、カーボンニュートラルを実現するため、CO_2（二酸化炭素）を資源として回収し有効利用することによって、CO_2排出量を抑制する「カーボンリサイクル」への取り組みが進んでいる。

本願の出願人は、特許文献１に開示するように、炭酸カルシウムを所定量含有した水硬性組成物を提案している。この水硬性組成物によると、強度などの材料特性を保持しながら、セメントの使用量の削減などに伴うCO_2排出量の低減化を図れるだけでなく、炭酸カルシウムとしてCO_2をコンクリート内部に固定化することもできる。

[0003]　特許文献１で使用する炭酸カルシウムの製造方法に関して、これまでにも様々な技術が提案されている。

例えば、特許文献２では、水酸化カルシウム水性懸濁液及び一部炭酸化された水酸化カルシウム水性懸濁液の一方又は両方と種晶を混合したのち、得られた水性懸濁液に二酸化炭素又は二酸化炭素含有ガスを吹き込み炭酸化することによって軽質炭酸カルシウムを製造するに当り、混合を撹拌周速７ｍ／ｓ以上の剪断撹拌処理により行う方法が提案されている。

また、特許文献３では、海水から水酸化マグネシウムを製造した後の廃海水に対して、アルカリ剤を加えてｐＨを１１より大きく１３以下に調整し、二酸化炭素を含むガスを、アルカリ剤を加えた前記廃海水のｐＨが大きいほど長くなるように予め設定された時間、廃海水のカルシウム成分に反応させる方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０２１／２５６４８４号公報

特許文献2：特開平１１－１１９４１号公報

特許文献3：特許第７１３８２５６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献２、３の炭酸カルシウムの製造方法は、いずれも、カルシウムイオンを含む溶液に二酸化炭素を含むガスを吹き込む方法（いわゆる液相法）である。

そのため、特許文献２、３の炭酸カルシウムの製造方法は、原料を分散させるための大量の水が必要になるとともに、原料に対する事前の処理（特許文献２の剪断撹拌処理）や、液相でのｐＨ制御（特許文献３の調整処理）が必要となってしまう場合もある。

そこで、本発明者らは、特許文献２、３の液相法とは異なる、全く新しい炭酸カルシウムの製造方法を提案したいと考えた。ただし、炭酸カルシウムの生成効率（所定時間内における炭酸カルシウムの生成量（二酸化炭素の吸収量）と、装置・設備の運転などの製造に要したエネルギー（二酸化炭素排出量）の収支）に優れていないと、たとえ新しい炭酸カルシウムの製造方法を提案しようとも、実務上において採用されることはないと本発明者らは考えた。

[0006] このような観点から、本発明は、生成効率に優れた新しい炭酸カルシウムの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題は、以下の手段により解決することができる。

本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法は、水酸化カルシウムを含有し、含水率が０．３～４０％の原料を準備する準備工程と、前記原料の含水率を０．３～４０％に維持しつつ、前記原料を攪拌しながら、二酸化炭素を含有するガスを前記原料に供給して、前記水酸化カルシウムと前記二酸化炭素とを反応させる反応工程と、を含む。

本発明によれば、準備工程と反応工程において、原料の含水率をそれぞれ所定範囲内となるように制御することで、水酸化カルシウムと二酸化炭素が適切に反応するため、炭酸カルシウムが効率よく生成されることとなる。

また、本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法は、前記反応工程における原料の含水率を前記準備工程における原料の含水率よりも低くすることが好ましい。また、本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法は、前記原料の固形分における水酸化カルシウムの含有量が３０％以上であることが好ましい。また、本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法は、前記ガスにおける二酸化炭素の含有量が５％以上であることが好ましい。また、本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法は、前記反応工程における雰囲気温度を１０～７５℃とすることが好ましい。また、本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法は、前記原料が、カーバイド滓、廃コンクリート、生コンクリートのスラッジ、セメント、又は、これらの混合物であることが好ましい。

本発明によれば、より確実に炭酸カルシウムの生成効率を優れたものとすることができる。

発明の効果

[0008] 本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法によれば、優れた生成効率で炭酸カルシウムを製造することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施例１のサンプル１の固相構成と含水率の経時変化を示すグラフである。

[図2]実施例１のサンプル２の固相構成と含水率の経時変化を示すグラフである。

[図3]実施例２のサンプル３の固相構成と含水率の経時変化を示すグラフである。

[図4]実施例３のサンプル４、５、６の固相構成の経時変化を示すグラフである。

[図5]実施例４のサンプル７、８、９の固相構成の経時変化を示すグラフであ

る。

[図6]実施例５のサンプル１０、１１、１２、１３の固相構成の経時変化を示すグラフである。

[図7]実施例６のサンプル１４の固相構成の経時変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明に係る炭酸カルシウムの製造方法を実施するための形態（本実施形態に係る炭酸カルシウムの製造方法）について説明する。

本実施形態に係る炭酸カルシウムの製造方法は、準備工程と反応工程とを含み、反応工程の後に、乾燥工程を含んでもよい。

以下、各工程について詳細に説明する。

[0011] ［準備工程］

準備工程では、後記する反応工程において使用する原料を準備する。

（準備工程：原料）

準備工程で準備する原料は、水酸化カルシウムを含有するとともに、含水率が所定範囲内である。

原料の固形分（原料を１０５℃で乾燥したときの固形分）における水酸化カルシウムの含有量は、３０％（詳細にはｗ／ｗ％）以上が好ましく、５０％以上、７０％以上、８０％以上、９０％以上がより好ましい。水酸化カルシウムの含有量が所定値以上であることによって、後記する反応工程において得られる生成物中の炭酸カルシウムの生成効率を優れたものとすることができる。

準備工程での原料の含水率（言い換えると、反応工程の開始時の原料の含水率）は、ウエットベース（ＷＢ）で０．３～４０％（詳細にはｗ／ｗ％）が好ましく、１～４０％、５～３０％、１０～２５％がより好ましい。準備工程において原料の含水率を所定範囲内とすることによって、後記する反応工程において水酸化カルシウムの炭酸化の反応が速やかに進行し、所定時間内における炭酸カルシウムの生成量が多くなる。

原料は前記２つの要件を満たせば特に限定されないものの、カルシウムカ

ーバイドからアセチレンガスを製造する工程で副生されるスラッジ（カーバイド滓）、廃コンクリート、生コンクリートのスラッジ、セメントなどが挙げられ、これらの中から１種以上を適宜粉砕して使用することができる。これらの中でも、特に、副産物（残渣物）であるとともに、水酸化カルシウムの含有量の多いカーバイド滓を用いるのが好ましい。

[0012]（準備工程：含水率の調整）

原料の含水率が高い場合は、前記の範囲内となるように、原料に対して脱水処理を施せばよい。脱水処理としては、例えば、シックナー、フィルタープレス、遠心分離、重力沈降、加熱乾燥、自然乾燥などが挙げられ、これらの処理のうちの１つ以上で実施すればよいが、エネルギー効率や作業効率の観点から、シックナー、フィルタープレスが好ましい。

原料の含水率が低い場合は、前記の範囲内となるように、原料に対して加水処理を施せばよい。なお、加水処理で使用する水は特に限定されず、例えば、水道水、蒸留水、イオン交換水、ＲＯ水、上記の脱水処理で分離した溶液などを用いればよい。

[0013]［反応工程］

反応工程では、原料に対してガスを供給し、原料に含まれる水酸化カルシウムとガスに含まれる二酸化炭素とを反応させ、炭酸カルシウムを生成する。

（反応工程：含水率の調整）

反応工程での原料の含水率は、０．３～４０％の範囲内とするのが好ましく、１～４０％、５～３０％、１０～２０％がより好ましい。反応工程において原料の含水率を所定範囲内とすることによって、水酸化カルシウムの炭酸化の反応が適切に進行し、所定時間内における炭酸カルシウムの生成量が多くなる。

そして、反応工程では、「$Ca(OH)_2+CO_2 \rightarrow CaCO_3+H_2O$」の反応に伴って、反応熱が発生し原料の温度が上昇する。その結果、原料から水が蒸発し、原料の含水率が徐々に低下してしまう。そのため、原料の含水

率が前記した範囲内となるように、適宜、原料に対して加水処理を施せばよい。なお、上記の反応における水の蒸発を考慮すると、極端な加水処理を実施しなければ、反応工程における原料の含水率は準備工程における原料の含水率よりも低くなる。

反応工程における原料の含水率の測定は、所定の時間間隔（例えば、５～４０分間隔、１５～３０分間隔）で実施すればよく、ＴＧ－ＤＴＡを用いてもよいし、反応工程中の原料から所定量を抜き取り、水分計や加熱乾燥（例えば１０５℃以上の加熱を１時間以上）の前後の質量変化に基づき算出してもよい。

そして、算出した原料の含水率に基づいて、適宜、加水処理を施せばよい。また、事前に得た原料の含水率の低下速度に基づいて、適宜、加水処理を施してもよい。加水処理で使用する水は前記の準備工程で示したとおりである。

[0014]（反応工程：ガス）

反応工程で使用するガスは、二酸化炭素を含有する。ガスとしては、ボイラーなどの排ガス（二酸化炭素濃度１０％程度のもの）や、濃縮装置で高濃度とした二酸化炭素ガスなども用いることができる。

炭酸カルシウムの生成速度の観点からは、ガスにおける二酸化炭素の含有量は、５％（詳細にはｖ／ｖ％）以上であればよい。ガスにおける二酸化炭素の含有量が５％以上であれば炭酸化の反応を迅速に進行させ、短時間で炭酸カルシウムを製造することができるため、製造に要するエネルギーを削減することができる。

一方、炭酸カルシウムの生成速度の観点からは、ガスにおける二酸化炭素の含有量は多い方がよいものの、後記する図６などの結果に基づくと、二酸化炭素の含有量が多過ぎても最終的な炭酸カルシウムの生成量はあまり変わらない。よって、よって経済的な観点からは、排ガスをそのまま用いてもよいし、排ガスの効率的な輸送や高濃度・高純度のCO_2を必要とする産業での利用のために濃縮されたCO_2ガスを用いてもよい。

ガスの供給量は、使用する原料の量やガスにおける二酸化炭素の含有量などによって適宜設定すればよいが、例えば、原料が約６ｋｇの場合、２０～１００Ｌ／ｍｉｎ（好ましくは５０～７５Ｌ／ｍｉｎ）である。よって、使用する原料がＺｋｇの場合、ガスの供給量は、［３．３３×Ｚ］～［１６．６×Ｚ］Ｌ／ｍｉｎ（好ましくは［８．３３×Ｚ］～［１２．５×Ｚ］Ｌ／ｍｉｎ）となる。

ガスを供給する時間（反応工程の時間）は、反応の進行状況によるが、前記の条件で実施すれば、例えば、１０～１３０分（好ましくは、６０～１２０分）である。

[0015]（反応工程：他の条件）

反応工程では、原料とガスとを接触させるため、原料を攪拌しながら、原料に対してガスを供給する。攪拌については、原料とガスとが適切に接触すれば強度や方法などは特に限定されず、公知の撹拌機で実施すればよい。また、攪拌の機能を備えている装置であればよいため、密閉型の撹拌機や、撹拌機能をもつ乾燥機などを使用することもできる。

反応工程での雰囲気温度は、１０～７５℃の範囲であれば特に限定されず、エネルギー効率の観点から、加温などの処理を施さない室温（例えば２０～５０℃）が好ましい。

[0016]［乾燥工程］

乾燥工程では、反応工程で得られた炭酸カルシウムを含有する生成物に対して、ＪＩＳ Ａ ６２０１「コンクリート用フライアッシュ」やＪＩＳ Ａ５０４１「コンクリート用砕石粉」に示されるように、例えば、含水率（ＪＩＳによる呼称は「湿分」）が１．０％以下となるように乾燥処理を必要に応じて実施する。なお、乾燥処理は、加熱乾燥、自然乾燥、減圧乾燥など、公知の処理で実施すればよい。また、乾燥処理の時間や強度については、生成物に対するニーズに応じて、適宜、設定（低い含水率の生成物が求められる場合は処理の時間を長く、又は、処理の強度を大きく）すればよい。

実施例

[0017] ［実施例１］

実施例１では、反応工程で蒸発する水の補填による影響を確認した。

（試験内容）

サンプル１、２の原料は、カルシウムカーバイドと水を反応させてアセチレンを製造する際に発生する副産物である、カーバイド滓のスラリー（スラリー中の固形分の含有量：約２０％、固形分中の水酸化カルシウム量：８６．９％）を使用した。

まず、各原料に対してスラリーろ過を実施し、原料の含水率を４４．３％（ＷＢ）とした。その後、中性化促進試験機（マルイ社製ＭＩＴ－６３９－３－０５）のインキュベーター内のトレイ上に、温度：５０℃、ＲＨ：６０％、CO_2濃度：５％という条件の下、各原料を５時間静置した。そして、静置開始時から１時間毎に、各サンプルから測定用の試料を採取し、採取した試料を示差熱・熱重量同時測定装置（ＴＧ－ＤＴＡ：リガク社製Ｔｈｅｒｍｏ　Ｍａｓｓ　Ｐｈｏｔｏ）で測定した。

サンプル１については、ＴＧ－ＤＴＡの試料採取時において確認された蒸発した水の分だけ、測定時に原料に対して水を供給（つまり、原料の含水率が４４．３％となるように水を供給）し、原料全体に混ぜ込んだ。一方、サンプル２については、静置期間中、一切、原料に対して水を供給しなかった。

なお、各サンプルの含水率については、各サンプルから採取した試料を乾燥機（乾燥温度１０５℃）に投入し、２４時間以上乾燥させて、乾燥前後の変化した質量に基づいて算出した。

[0018] （ＴＧ－ＤＴＡの測定方法）

ＴＧ－ＤＴＡの測定は、採取した試料約３０ｍｇを白金セルに入れ、３００ｍＬ／ｍｉｎで窒素ガスをフローさせながら、２０℃／ｍｉｎの昇温速度で２０℃から１０００℃まで加熱した際のＴＧ曲線とＤＴＡ曲線を得た後、表に示す各測定結果を求めた。

[0019] （各指標の算出方法）

ＴＧ－ＤＴＡの各測定結果を用いて、以下の方法で表に示す各指標を算出した。

・「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：無水物換算）」＝「ＣＨ減量（％）」／１８×７４×１００／（１００－「３００℃以下の水量（％）」）

・「ＣａＣＯ$_3$（％：無水物換算）」＝「ＣａＣＯ$_3$減量（％）」／４４×１００×１００／（１００－「３００℃以下の水量（％）」）

・「その他（％：無水物換算）」＝１００－「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：無水物換算）」－「ＣａＣＯ$_3$（％：無水物換算）」

・「ＣａＯ計（％：無水物換算）」＝「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：無水物換算）」／７４×５６＋「ＣａＣＯ$_3$（％：無水物換算）」／１００×５６

・「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：初期ＣａＯ量換算値）」＝「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：無水物換算）」／「ＣａＯ計（％：無水物換算）」×「反応前の原料のＣａＯ計（％：無水物換算）」

・「ＣａＣＯ$_3$（％：初期ＣａＯ量換算値）」＝「ＣａＣＯ$_3$（％：無水物換算）」／「ＣａＯ計（％：無水物換算）」×「反応前の原料のＣａＯ計（％：無水物換算）」

・「その他（％：初期ＣａＯ量換算値）」＝「反応前の原料のその他（％：無水物換算）」

・「計（％：初期ＣａＯ量換算値）」＝「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：初期ＣａＯ量換算値）」＋「ＣａＣＯ$_3$（％：初期ＣａＯ量換算値）」＋「その他（％：初期ＣａＯ量換算値）」

ここで、「無水物換算」とは、３００℃までの加熱によって除去される水（付着水など）を取り除いた固形分を１００％とした場合の各成分の含有量（％）である。また、「初期ＣａＯ量換算値」とは、初期（反応前）のＣａＯ量を基準とした各成分の含有量（％）であって、初期にＣａ（ＯＨ）$_2$として存在したＣａＯが、反応後にどれだけＣａＣＯ$_3$のＣａＯに変化したかを判断できる指標である。また、表中の「３００℃以下の水量」とは、３００℃までの加熱によって除去される水の量である。

なお、各図に使用した指標は、前記の各指標のうち、「Ｃａ（ＯＨ）$_2$（％：初期ＣａＯ量換算値）」、「ＣａＣＯ$_3$（％：初期ＣａＯ量換算値）」、「その他（％：初期ＣａＯ量換算値）」と含水率である。

[0020]

[表1]

	反応時間(時間)	含水率	TG-DTA測定（測定結果）				無水物換算（%）				初期CaO量換算値（%）				
			CII	$CaCO_3$	全減量	含水量	300℃以下の水量(%)	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	CaO計	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	計	CaO計（換算）
		WB（%）	減量（%）	減量（%）	（%）	（%）									
原料（カーバイド滓）	-	-	20.51	1.76	26.5	24.7	2.93	86.9	4.1	9.0	68.0	65.7	2.3	9.0	77.1	68.0
サンプル1	0	44.3	-	-	-	-	-	86.9	4.1	9.0	68.0	86.9	4.1	9.0	100.0	68.0
	1	44.3	20.6	1.4	26.5	25.0	2.87	87.2	3.4	9.4	67.9	87.4	3.4	9.0	99.8	68.0
	2	44.3	20.1	2.7	27.3	24.6	2.95	85.2	6.3	8.6	68.0	85.3	6.3	9.0	100.6	68.0
	3	44.3	19.5	3.5	27.2	23.7	2.96	82.4	8.3	9.3	67.0	83.7	8.4	9.0	101.1	68.0
	4	44.3	19.3	4.1	27.7	23.6	2.93	81.7	9.7	8.6	67.2	82.7	9.8	9.0	101.5	68.0
	5	44.3	19.1	4.6	27.8	23.3	2.97	80.8	10.7	8.6	67.1	81.9	10.8	9.0	101.7	68.0
サンプル2	0	44.3	-	-	-	-	-	86.9	4.1	9.0	68.0	86.9	4.1	9.0	100.0	68.0
	1	35.5	19.6	3.09	27.3	24.2	3.21	83.4	7.3	9.4	67.2	84.5	7.4	9.0	100.8	68.0
	2	26.3	19.2	4.75	28.2	23.4	3.07	81.3	11.1	7.6	67.8	81.6	11.2	9.0	101.8	68.0
	3	9.6	3.8	32.83	42.2	9.4	3.53	16.4	77.3	6.3	55.7	20.0	94.5	9.0	123.5	68.0
	4	0.2	2.5	36.23	43.5	7.3	3.11	10.6	85.0	4.5	55.6	12.9	104.0	9.0	126.0	68.0
	5	0.2	2.4	36.03	43.6	7.5	3.23	10.3	84.6	5.1	55.2	12.7	104.4	9.0	126.1	68.0

[0021]（実施例１の結果の検討）

図１は、実施例１のサンプル１の固相構成と含水率の経時変化を示すグラフである。また、図２は、実施例１のサンプル２の固相構成と含水率の経時変化を示すグラフである。

図１、表１の結果から、反応工程において水を供給したサンプル１は、原料の含水率が常に高かった（４０％を超えていた）ことから、水酸化カルシウムの反応が生じず、固相構成における炭酸カルシウムの割合が非常に少なかった。

一方、図２、表１の結果から、反応工程において水を供給しなかったサンプル２は、原料における含水率が低くなってきた２時間経過後から固相構成における炭酸カルシウムの割合が大幅に増えていた。

これらの結果から、反応工程における原料の含水率が炭酸カルシウムの生成量に対して非常に大きな影響を与えていることが確認できた。

なお、無水物換算により付着水を取り除いた後、初期ＣａＯ量換算値は反応開始前のＣａＯ量を基準とし、各反応時間においても当該量に換算して比較しているため、反応によりCO_2を吸収した分、各反応時間における各成分の含有量は１００％を超えている。

[0022]［実施例２］

実施例２では、反応工程において乾燥処理を実施することによる影響を確認した。

（試験内容）

サンプル３の原料は、表２に示す水酸化カルシウム（市販品）を使用した。

まず、原料に対して水（水道水）を添加し、原料の含水率を４０．０％（ＷＢ）とした。その後、パドルミキサー（株式会社奈良機械製作所、ＮＰＤ－１．６Ｗ－１２Ｌ－Ｇ）を用いて、原料約６ｋｇを攪拌しながら、CO_2の含有量が２０％のガスを２５０Ｌ／ｍｉｎで供給しつつ、６０分の反応処理

を実施した。なお、実施例２の反応処理中、パドルミキサーによる乾燥（乾燥機の容器壁面（ジャケット）に１１０℃の水蒸気を循環）を実施していた。そして、反応処理前、及び、反応処理開始から１０分後、２０分後、３５分後、５５分後に、サンプリングした原料について、赤外線水分計（（株）ケット科学研究所製ＦＤ－８００、乾燥温度１０５℃）により含水率を測定し、ＴＧ－ＤＴＡ（実施例１と同じ装置）により水酸化カルシウム量と炭酸カルシウム量などの各指標を測定した。

サンプル３については、反応期間中、一切、原料に対して水を供給しなかった。

なお、ＴＧ－ＤＴＡによる測定方法、及び、各指標の算出方法は実施例１と同じであった。

[0023]

[表2]

	反応時間（分）	含水率	TG-DTA測定（測定結果）					無水物換算（%）				初期CaO量換算値（%）				
			CH		$CaCO_3$	全減量（%）	含水量（%）	300℃以下の水量(%)	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	CaO計	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	計	CaO計（換算）
		WB（%）	減量（%）		減量（%）												
原料（Ca(OH)2 市販品）	-	-	21.8		2.22	25.41	23.19	1.05	90.5	5.1	4.4	71.4	90.5	5.1	4.4	75.7	71.4
サンプル3	0	40.0	-		-	-	-	-	90.5	5.1	4.4	71.4	90.5	5.1	4.4	100.0	71.4
	10	32.2	20.4		5.52	27.290	21.8	0.92	84.8	12.7	2.5	71.3	84.9	12.7	4.4	102.0	71.4
	20	21.8	16.0		13.25	30.920	17.7	1.05	66.4	30.4	3.2	67.3	70.4	32.3	4.4	107.1	71.4
	35	7.1	9.1		25.66	37.240	11.6	1.28	38.1	59.1	2.9	61.9	43.9	68.1	4.4	116.4	71.4
	55	0.6	7.3		29.18	38.860	9.7	1.24	30.4	67.1	2.4	60.6	35.8	79.0	4.4	119.2	71.4

[0024]（実施例２の結果の検討）

図３は、実施例２のサンプル３の固相構成と含水率の経時変化を示すグラフである。

図３、表２の結果から、反応工程において原料の含水率が低下するに従い、固相構成における炭酸カルシウムの割合が増えることが確認できた。そして、図３に示すサンプル３と図２に示すサンプル２の結果を比較すると、原料を攪拌しながら反応させたサンプル３の方が、炭酸カルシウムが生成するまでの時間を大幅に短縮できるがわかった。

しかしながら、本発明者らは、生成物における炭酸カルシウムの固相構成の割合をより高めるため、更なる改善の余地があると考えた。

[0025]［実施例３］

実施例３では、原料の含水率による影響を確認した。

（試験内容）

サンプル４、５、６の原料は、表３に示す水酸化カルシウム（市販品）を使用した。

まず、各原料に対して水（水道水）を添加し、サンプル４の原料の含水率を１０％（ＷＢ）、サンプル５の原料の含水率を２０％（ＷＢ）、サンプル６の原料の含水率を３０％（ＷＢ）とした。その後、パドルミキサー（実施例２と同じ装置）を用いて、各原料６ｋｇを攪拌しながら、CO_2の含有量が２０％のガスを５０Ｌ／ｍｉｎで供給しつつ、９０分の反応処理を実施した。なお、実施例３の反応処理中、加温や冷却の温度制御は行っていなかったが、パドルミキサー内の温度（雰囲気温度）は２０～５０℃であった。そして、反応処理前、及び、反応処理開始から３０分後、６０分後、９０分後に、サンプリングした各原料について、赤外線水分計（実施例２と同じ装置）で含水率を測定し、ＴＧ－ＤＴＡ（実施例１と同じ装置）で各指標を測定した。

サンプル４、５、６については、含水率の測定時において確認された蒸発

した水の分だけ、原料に対して水を供給（つまり、原料の含水率がサンプル４は１０％、サンプル５は２０％、サンプル６は３０％となるように水を供給）した。

なお、ＴＧ－ＤＴＡによる測定方法、及び、各指標の算出方法は実施例１と同じであった。

[0026]

[表3]

	反応時間（分）	含水率 WB（%）	TG-DTA測定（測定結果） CH 減量（%）	CaCO3 減量（%）	全減量（%）	含水量（%）	300℃以下の水量(%)	無水物換算（%） Ca(OH)2	CaCO3	その他	CaO計	初期CaO量換算値（%） Ca(OH)2	CaCO3	その他	計	CaO計（換算）
原料（Ca(OH)2 市販品）	-	-	21.8	2.22	25.41	23.19	1.05	90.5	5.1	4.4	71.4	68.5	2.9	4.4	75.7	71.4
サンプル4～6	0	-	-	-	-	-	-	90.5	5.1	4.4	71.4	90.5	5.1	4.4	100.0	71.4
サンプル4	30	10 (7.1)	12.78	19.14	34.05	14.9	1.76	53.5	44.3	2.2	65.3	58.5	48.4	4.4	111.3	71.4
	60	10 (7.7)	5.09	32.77	40.46	7.7	2.06	21.4	76.0	2.6	58.8	26.0	92.4	4.4	122.7	71.4
	90	10 (12.3)	1.11	40.3	43.84	3.5	1.81	4.6	93.3	2.1	55.8	5.9	119.4	4.4	129.7	71.4
サンプル5	30	20 (13.4)	9.88	24.24	36.49	12.3	1.86	41.4	56.1	2.5	62.8	47.1	63.8	4.4	115.3	71.4
	60	20 (21.6)	3.95	34.99	41.45	6.5	1.89	16.6	81.1	2.4	57.9	20.4	99.9	4.4	124.6	71.4
	90	20 (21.6)	2.17	38.53	43.25	4.7	1.88	9.1	89.2	1.7	56.9	11.4	112.0	4.4	127.8	71.4
サンプル6	30	30 (28.2)	11.94	20.61	34.83	14.2	1.78	50.0	47.7	2.3	64.5	55.3	52.7	4.4	112.4	71.4
	60	30 (29.7)	8.49	26.94	38.24	11.3	2.19	35.7	62.6	1.7	62.1	41.0	72.0	4.4	117.4	71.4
	90	30 (76.6)	5.42	31.94	40.72	8.8	2.45	22.8	74.4	2.7	59.0	27.6	90.1	4.4	122.1	71.4

[0027]（実施例３の結果の検討）

図４は、実施例３のサンプル４、５、６の固相構成の経時変化を示すグラフである。

図４、表３の結果から、反応工程において原料の含水率を所定範囲内に制御することによって、３０～９０分という短時間で固相構成における炭酸カルシウムの割合がかなり多くなることが確認できた。言い換えると、本発明によれば、所定時間内における炭酸カルシウムの生成量が多くなり、優れた生成効率を発揮できることが確認できた。

そして、サンプル４、５、６のいずれも良い結果が得られたが、特に、サンプル４とサンプル５について、非常に好ましい結果が得られた。

なお、表３における含水率の下段の括弧内の数値は、水を補給する直前の原料の含水率であり、含水率の上段の数値は、目標値であり、後記する表４、５も同様である。

[0028]［実施例４］

実施例４では、反応工程での雰囲気温度による影響を確認した。

（試験内容）

サンプル７、８、９の原料は、表４に示す水酸化カルシウム（市販品）を使用した。

まず、各原料に対して水（水道水）を添加し、サンプル７の原料の含水率を１０％（ＷＢ）、サンプル８の原料の含水率を２０％（ＷＢ）、サンプル９の原料の含水率を３０％（ＷＢ）とした。その後、パドルミキサー（実施例２と同じ装置）を用いて、各原料６ｋｇを攪拌しながら、CO_2の含有量が２０％のガスを５０Ｌ／ｍｉｎで供給しつつ、９０分の反応処理を実施した。なお、実施例４の反応処理中、パドルミキサー内の温度（雰囲気温度）を概ね７０～９０℃となるように制御した。そして、反応処理前、及び、反応処理開始から３０分後、６０分後、９０分後に、サンプリングした各原料について、赤外線水分計（実施例２と同じ装置）で含水率を測定し、ＴＧ－Ｄ

ＴＡ（実施例１と同じ装置）で各指標を測定した。

サンプル７、８、９については、含水率の測定時において確認された蒸発した水の分だけ、原料に対して水を供給（つまり、原料の含水率がサンプル７は１０％、サンプル８は２０％、サンプル９は３０％となるように水を供給）した。

なお、ＴＧ－ＤＴＡによる測定方法、及び、各指標の算出方法は実施例１と同じであった。

[0029]

[表4]

	反応時間（分）	含水率 WB（%）	TG-DTA測定（測定結果） CH 減量（%）	$CaCO_3$ 減量（%）	全減量（%）	含水量（%）	300℃以下の水量(%)	無水物換算（%） $Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	CaO計	初期CaO量換算値（%） $Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	計	CaO計（換算）
原料（Ca(OH)2 市販品）	-	-	21.8	2.22	25.41	23.19	1.05	90.5	5.1	4.4	71.4	68.5	2.9	4.4	75.7	71.4
サンプル 7～9	0	-	-	-	-	-	-	90.5	5.1	4.4	71.4	90.5	5.1	4.4	100.0	71.4
サンプル 7	30	10 (0.6)	13.3	18.7	33.3	14.6	0.98	55.1	42.9	2.0	65.7	59.8	46.6	4.4	110.8	71.4
	60	10 (0.5)	9.5	25.5	36.2	10.7	0.87	39.3	58.5	2.2	62.5	44.9	66.8	4.4	116.0	71.4
	90	10 (0.5)	5.1	33.4	39.8	6.4	0.89	21.2	76.6	2.1	59.0	25.7	92.7	4.4	122.8	71.4
サンプル 8	30	20 (2.7)	12.6	19.8	33.9	14.1	1.05	52.3	45.5	2.2	65.0	57.4	49.9	4.4	111.6	71.4
	60	20 (4.6)	8.0	28.4	38.0	9.5	1.06	33.3	65.3	1.4	61.8	38.5	75.5	4.4	118.3	71.4
	90	20 (5.5)	2.7	38.2	42.3	4.1	0.85	11.0	87.5	1.5	57.3	13.7	109.0	4.4	127.0	71.4
サンプル 9	30	30 (19.6)	13.4	18.2	33.3	15.2	1.20	55.7	41.8	2.5	65.6	60.6	45.5	4.4	110.5	71.4
	60	30 (19.0)	8.7	27.0	37.4	10.5	1.14	36.3	62.0	1.8	62.1	41.6	71.2	4.4	117.2	71.4
	90	30 (17.5)	4.2	35.3	41.2	6.0	1.11	17.3	81.0	1.6	58.5	21.2	98.9	4.4	124.4	71.4

[0030]（実施例４の結果の検討）

図５は、実施例４のサンプル７、８、９の固相構成の経時変化を示すグラフである。

図５、表４の結果から、反応工程の雰囲気温度を７０～９０℃に制御した場合も、３０～９０分という短時間で固相構成における炭酸カルシウムの割合を多くできることが確認できた。

ただし、図５に示すサンプル７、８、９と図４に示すサンプル４、５、６とを比較すると、雰囲気温度が２０～５０℃である後者のグループの方が、固相構成における炭酸カルシウムの割合が僅かに多かった。よって、エネルギー効率の観点から、反応工程の雰囲気温度をあえて高く制御する必要はないことが確認できた。

[0031]［実施例５］

実施例５では、ガスの二酸化炭素の含有量による影響を確認した。

（試験内容）

サンプル１０、１１、１２、１３の原料は、表５に示す水酸化カルシウム（市販品）を使用した。

まず、各原料に対して水（水道水）を添加し、各原料の含水率を２０％（ＷＢ）とした。その後、パドルミキサー（実施例２と同じ装置）を用いて、各原料６ｋｇを攪拌しながら、サンプル１０についてはCO_2の含有量が１０％のガス、サンプル１１についてはCO_2の含有量が２０％のガス、サンプル１２についてはCO_2の含有量が５０％のガス、サンプル１３についてはCO_2の含有量が１００％のガスを、それぞれ５０Ｌ／ｍｉｎで供給しつつ、６０分の反応処理（サンプル１０、１１のみ９０分）を実施した。なお、実施例５の反応処理中、加温や冷却の温度制御は行っていなかったが、パドルミキサー内の温度（雰囲気温度）は２０～５０℃であった。そして、反応処理前、及び、反応処理開始から１５分後、３０分後、６０分後、９０分後（サンプル１０、１１のみ）に、サンプリングした各原料について、赤外線水分計

（実施例２と同じ装置）で含水率を測定し、ＴＧ－ＤＴＡ（実施例１と同じ装置）で各指標を測定した。

サンプル１０、１１、１２、１３については、含水率の測定時において確認された蒸発した水の分だけ、原料に対して水を供給（つまり、各原料の含水率が２０％となるように水を供給）した。

なお、ＴＧ－ＤＴＡによる測定方法、及び、各指標の算出方法は実施例１と同じであった。

[0032]

[表5]

	反応時間（分）	含水率	TG-DTA測定（測定結果）				無水物換算（%）				初期CaO量換算値（%）				
			CII	$CaCO_3$	全減量	含水量	300℃以下の水量(%)	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	CaO計	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	計	CaO計（換算）
		WB（%）	減量（%）	減量（%）	（%）	（%）										
原料（Ca(OH)2市販品）	-	-	21.8	2.22	25.41	23.19	1.05	90.5	5.1	4.4	71.4	68.5	2.9	4.4	75.7	71.4
サンプル10～13	0	-	-	-	-	-	-	90.5	5.1	4.4	71.4	90.5	5.1	4.4	100.0	71.4
サンプル10	15	20 (15.68)	15.72	13.5	31.25	17.8	1.86	65.9	31.3	2.9	67.3	69.8	33.1	4.4	107.3	71.4
	30	20 (20.93)	13.77	17.34	33.34	16.0	1.86	57.7	40.2	2.2	66.1	62.2	43.3	4.4	109.9	71.4
	60	20 (21.73)	10.62	23.04	36.25	13.2	1.89	44.5	53.4	2.1	63.6	50.0	59.9	4.4	114.3	71.4
	90	20 (20.9)	6.43	31.02	40.16	9.1	1.88	26.9	71.9	1.2	60.6	31.7	84.6	4.4	120.7	71.4
サンプル11	15	20 (10.6)	11.18	20.92	34.61	13.7	2.05	46.9	48.5	4.5	62.7	53.4	55.3	4.4	113.0	71.4
	30	20 (12.0)	3.6	34.96	41.66	6.7	2.55	15.2	81.5	3.3	57.1	19.0	101.8	4.4	125.1	71.4
	60	20 (19.4)	1.21	38.86	43.51	4.6	2.69	5.1	90.8	4.1	54.7	6.7	118.4	4.4	129.5	71.4
	90	20 (19.6)	0.49	39.85	44.30	4.4	2.92	2.1	93.3	4.6	53.8	2.8	123.7	4.4	130.8	71.4
サンプル12	15	20 (6.5)	3.45	35.76	41.44	5.7	1.67	14.4	82.7	2.9	57.2	18.0	103.1	4.4	125.5	71.4
	30	20 (12.3)	2.84	36.58	42.28	5.7	2.28	11.9	85.1	3.0	56.7	15.0	107.1	4.4	126.5	71.4
	60	20 (19.0)	2.44	36.97	42.24	5.3	2.14	10.3	85.9	3.9	55.8	13.1	109.7	4.4	127.2	71.4
サンプル13	15	20 (10.6)	3.87	34.72	40.68	6.0	1.45	16.1	80.1	3.8	57.1	20.2	100.2	4.4	124.7	71.4
	30	20 (11.5)	3.6	35.26	41.17	5.9	1.73	15.1	81.5	3.4	57.1	18.8	102.0	4.4	125.2	71.4
	60	20 (17.8)	2.24	37.33	42.07	4.7	1.85	9.4	86.4	4.2	55.5	12.1	111.1	4.4	127.6	71.4

[0033]（実施例５の結果の検討）

図６は、実施例５のサンプル１０、１１、１２、１３の固相構成の経時変化を示すグラフである。

図６、表５の結果から、供給するガスの二酸化炭素の含有量が高いほど、迅速に反応が起こり、より短時間で固相構成における炭酸カルシウムの割合を増加できることが確認できた。

なお、供給するガスの二酸化炭素の含有量が５０％であるサンプル１２と１００％であるサンプル１３とを比較すると大きな差が確認できなかったことから、５０％程度であれば十分に反応の迅速化の効果が発揮されることがわかった。

[0034]［実施例６］

実施例６では、原料としてカーバイド滓を用いた場合の影響を確認した。

（試験内容）

サンプル１４の原料は、表６に示すカーバイド滓（固形分中の水酸化カルシウムの含有量：約８６％）を使用した。

まず、原料に対してスラリーろ過を実施し、原料の含水率を３７．７％（ＷＢ）とした。その後、パムアペックスミキサ（大平洋機構株式会社製ＷＢ－２０Ｖ）を用いて、原料５ｋｇを攪拌しながら、CO_2の含有量が２０％のガスを５０Ｌ／ｍｉｎで供給しつつ、１２０分の反応処理を実施した。なお、実施例６の反応処理中、ミキサーによる乾燥処理は実施せずに雰囲気温度は制御しなかった。そして、反応処理前、及び、反応処理開始から３０分後、６０分後、９０分後、１２０分後に、サンプリングした原料について、赤外線水分計（実施例２と同じ装置）で含水率を測定し、ＴＧ－ＤＴＡ（実施例１と同じ装置）で各指標を測定した。

サンプル１４については、反応期間中、一切、原料に対して水を供給しなかった。

なお、ＴＧ－ＤＴＡによる測定方法、及び、各指標の算出方法は実施例１

と同じであった。

[0035]

[表6]

	反応時間（分）	含水率	TG-DTA測定（測定結果）				無水物換算（%）				初期CaO量換算値（%）				
		WB（%）	CII	$CaCO_3$	全減量（%）	含水量（%）	300℃以下の水量(%)	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	CaO計	$Ca(OH)_2$	$CaCO_3$	その他	計	CaO計（換算）
			減量（%）	減量（%）												
原料（カーバイド滓）	-	-	20.4	1.4	26.05	24.7	2.89	86.4	3.3	10.4	67.2	86.4	3.3	10.4	100.0	67.2
サンプル１４	0	37.7	-	-	-	-	-	86.4	3.3	10.4	67.2	86.4	3.3	10.4	100.0	67.2
	30	31.8	12.94	15.7	32.96	17.3	3.47	55.1	36.9	8.0	62.4	59.4	39.7	10.4	109.5	67.2
	60	28.6	6.46	27.7	38.92	11.2	3.82	27.6	65.5	6.9	57.6	32.2	76.4	10.4	119.0	67.2
	90	25.8	1.81	35.9	42.76	6.8	3.65	7.7	84.7	7.5	53.3	9.7	106.8	10.4	126.9	67.2
	120	24.3	0.37	39.4	44.15	4.7	3.00	1.6	92.4	6.1	52.9	2.0	117.3	10.4	129.6	67.2

[0036]（実施例６の結果の検討）

図７は、実施例６のサンプル１４の固相構成の経時変化を示すグラフである。

図７、表６の結果から、カーバイド滓を原料として使用した場合も、固相構成における炭酸カルシウムの割合を十分に多くできることが確認できた。

そして、図７、表６の結果から、反応工程での原料に対して水を供給しなかったにもかかわらず（原料の含水率を一定に制御していないにもかかわらず）、好ましい結果が得られることが確認できた。この結果から、本発明において、反応工程での原料の含水率を一定に制御する行為が必須なのではなく、反応工程での原料の含水率が所定範囲内に入っていることが重要であるとわかった。

請求の範囲

[請求項1] 水酸化カルシウムを含有し、含水率が０．３～４０％の原料を準備する準備工程と、

前記原料の含水率を０．３～４０％に維持しつつ、前記原料を攪拌しながら、二酸化炭素を含有するガスを前記原料に供給して、前記水酸化カルシウムと前記二酸化炭素とを反応させる反応工程と、を含む炭酸カルシウムの製造方法。

[請求項2] 前記反応工程における原料の含水率を前記準備工程における原料の含水率よりも低くすることを特徴とする請求項１に記載の炭酸カルシウムの製造方法。

[請求項3] 前記原料の固形分における水酸化カルシウムの含有量が３０％以上であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の炭酸カルシウムの製造方法。

[請求項4] 前記ガスにおける二酸化炭素の含有量が５％以上であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の炭酸カルシウムの製造方法。

[請求項5] 前記反応工程における雰囲気温度を１０～７５℃とすることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の炭酸カルシウムの製造方法。

[請求項6] 前記原料が、カーバイド滓、廃コンクリート、生コンクリートのスラッジ、セメント、又は、これらの混合物であることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の炭酸カルシウムの製造方法。