明　細　書

発明の名称 ：

混和材、混和材の製造方法、コンクリート、コンクリートの製造方法およびカルシウム含有物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、コンクリート用の混和材およびその製造方法、混和材を含むコンクリートおよびその製造方法、カルシウム含有物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 地球温暖化の原因の１つである二酸化炭素（CO_2）は、セメントの製造時に発生する。セメントは、水と反応して硬化する粉体であり、モルタルやコンクリートを製造するために使用される。CO_2の発生量を低減するために、セメントに代えて、高炉スラグやフライアッシュを使用してコンクリートを製造することが提案されている。

[0003] また、CO_2を固定した材料として、炭酸カルシウム（$CaCO_3$）やバイオ炭を利用し、製造工程で発生するCO_2を実質ゼロ以下に引き下げたコンクリートも知られている（例えば、特許文献１参照）。

[0004] $CaCO_3$を配合したコンクリートは、古くから研究されており、既存の技術を利用して製造することができる。しかしながら、$CaCO_3$の製造における石灰石の焼成時に大量のエネルギーが必要で、焼成により製造された生石灰（CaO）から$CaCO_3$にする過程でCO_2を固定するものの、その焼成時にCO_2が発生する。

[0005] このため、$CaCO_3$を、石灰石の焼成によるものではなく、生コン工場等で生じるコンクリートスラッジに含まれるカルシウム分に二酸化炭素を供給して製造したものを用いることが提案されている（例えば、特許文献２、３参照）。また、海水から水酸化マグネシウムを製造した後のカルシウム分を含む廃海水に工場の廃棄ガスや大気中のCO_2を供給して製造したものを用いることが提案されている（例えば、特許文献３参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０２３－１６００５６号公報

特許文献2：特開２０２３－９６６６８号公報

特許文献3：特開２０２３－１２７６４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記の特許文献２、３に記載のカルシウム源は、廃棄物由来のものであるが、生コン工場やマグネシウム製造工場のような特定の工場においてCO_2を固定するための専用の設備が必要であるという問題があった。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、生石灰を製造する工程で得られる副生産物を水および二酸化炭素と反応させて製造され、カルシウムを５質量％以上３７質量％以下含有する、コンクリート用の混和材が提供される。

[0009] また、生石灰を製造する工程で得られる副生産物を原料とし、原料を水と反応させる第１の工程と、第１の工程により得られた生成物を二酸化炭素と反応させる第２の工程を含む、カルシウムを５質量％以上３７質量％以下含有する、コンクリート用の混和材の製造方法が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、CO_2を固定するための専用の設備が不要となる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]生石灰を製造する工程について説明する図。

[図2]製品ＣａＯの粉体と焼成ダストとを示した図。

[図3]生石灰から炭酸カルシウムを製造する装置の構成例を示した図。

[図4]コンクリート用の混和材の製造フローの一例を示した図。

[図5]篩の目開きと通過質量百分率との関係を示した図。

[図6]コンクリートの製造フローの一例を示した図。

発明を実施するための形態

[0012] 生石灰（酸化カルシウム：ＣａＯ）は、石灰石を焼成することにより得られ、鉄鋼、土壌改良、乾燥剤、建材原料等に利用されている。石灰石は、主に炭酸カルシウム（$CaCO_3$）からなり、約９００℃で分解し、二酸化炭素（CO_2）を放出してＣａＯを生成する。

[0013] 図１を参照して、ＣａＯの製造工程について説明する。山等から採掘された石灰石は、ステップ１００で、破砕機（クラッシャー）により細かく破砕される。ステップ１０１で、破砕された石灰石は、篩により分級される。ステップ１０２で、分級された石灰石は、炉に投入され、９００～１０００℃で焼成される。石灰石の焼成では、下記式（１）の反応が起こり、生石灰が生成される。

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (1)$$

[0014] 生石灰は、石灰石の成分や結晶構造が採掘される場所によって異なり、また、焼成方法により容積が収縮する焼き締まりの状況が変化し、反応性や特性が変わる。焼成方法は、石灰石を焼成する炉の種類等によって変わる。炉の種類は、石灰石と、重油等の燃料を燃焼させた燃焼ガスとの熱交換の方式によって決まり、メルツ炉やベッケンバッハ炉等の竪型炉や、ロータリキルン等の横型炉がある。

[0015] メルツ炉は、２本の炉筒で構成され、下方が通路により連結される。石灰石は、２本の炉筒の各々へ炉頂部から交互に充填され、一方の炉筒で焼成している間、他方の炉筒で予熱を行う動作を繰り返し、下方に設けられた冷却帯を経て、生石灰として炉底部から排出される。

[0016] ベッケンバッハ炉は、外筒と、その内部に挿入された内筒とから構成される。石灰石は、内筒と外筒との間に炉頂部から充填され、予熱帯、焼成帯、冷却帯を経て、生石灰として炉底部から排出される。

[0017] ロータリキルンは、予熱部、焼成部、冷却部を有し、予熱部で熱分解開始

温度まで予熱した後、焼成部で緩やかな傾斜と回転により移動しながら焼成して生石灰となり、冷却部を経て、炉外へ排出する。

[0018] 石灰石は、主成分が炭酸カルシウムであるが、その他の成分として、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化鉄（Fe_2O_3）、シリカ（SiO_2）等を含んでいる。

[0019] 生石灰を製造する過程における石灰石を焼成する工程では、製品となる生石灰の製造に付随して副生産物が生成される。副生産物は、例えば、炉内に浮遊する微粒子である焼成ダストであり、例えば、バグフィルター等の集塵装置により捕集される。焼成ダストは、石灰石の炉内への投入や炉との摩擦等により粉化し、それが焼成され、上記の式（１）により生成されたＣａＯの微粒子を含む。

[0020] 例えば、ベッケンバッハ炉では、燃料費低減の目的で、石灰石と塊状のコークスとを混合して炉内に供給し、コークスの燃焼により石灰石を焼成している。コークスには、Al_2O_3、Fe_2O_3、SiO_2、ＣａＯ、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）等の灰分が含まれ、燃焼後に灰分が残る。灰分は、焼成されて生成されたＣａＯに付着するほか、滞留ダストを構成するＣａＯの微粒子に付着したり、排ガス中に飛散したり、炉内に滞留したり、炉底部から排出され、一般に、表面および分別処理により対応されている（参考文献１：藤尾 導隆、「ベッケンバッハ式石灰焼成炉の操業技術の確立」、Journal of the Society of Inorganic Materials、Japan 7、220-226(2000)）。これらは、石灰石を製造する工程で得られる副生産物あるいは焼成ダストを構成する。

[0021] 焼成ダストは、ＣａＯの微粒子のほか、灰分等を含む粉体であるため、製品としてのＣａＯが白色であるのに対し、茶色、灰色、黒色等の色を呈する。その色は、炉の種類や燃料の成分等によって様々な色を呈し、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ

、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック等の色である。

[0022] また、ＪＩＳ　Ｚ　８１０２：２００１において、同規定７．２表３、同規定７．３表４に規定される用語で、上記の慣用色に修飾語名を加えることが許されており、上記のいずれかの慣用色名に、ＪＩＳ　Ｚ　８１０２：２００１．７．２表３および７．３表４にて規定される、「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」で修飾される色も含まれる（ＪＩＳ　Ｚ　８１０２：２００１．１１．２および７．２表３、７．３表４）。

[0023] 図２は、製品としてのＣａＯの色と、焼成ダストの色を示した図である。図２（ａ）は、製品としてのＣａＯの粉体を示し、その色は白色である。図２（ｂ）は、焼成ダストを示し、その色は灰色である。

[0024] 焼成ダストは、ＣａＯを含有するが、その含有量が少なく、一定の色を有しないことから、ＣａＯを含む廃棄Ｃａ分であり、通常、廃棄される。

[0025] ここで、ベッケンバッハ炉で石灰石を焼成して得られた焼成ダストの蛍光Ｘ線分析および粒度分布を測定した結果を、以下に示す。蛍光Ｘ線分析は、蛍光Ｘ線分析装置ＺＳＸ　Ｐｒｉｍｕｓ ＩＩ（株式会社リガク製）を使用して行った。

[0026] 蛍光Ｘ線分析の結果は、主成分として、酸素が４８．２質量％、カルシウムが２９．９質量％、炭素が１０．４質量％、ケイ素（シリカ）が４．８質量％、アルミニウムが４．１質量％であった。また、焼成ダストの他の成分として、硫黄が０．９質量％、鉄が０．６質量％、マグネシウムが０．３質量％、チタンが０．２質量％、ナトリウムが０．２質量％等であった。

[0027] 粒度分布は、レーザー回折・散乱式・粒子径分布測定装置（ベックマン・コールター株式会社製 LS 13 320XR：ユニバーサルリキッドモジュール・湿式測定ユニット：分散媒・イオン交換水：粒子径基準・体積基準）を用いて

測定した。そして、体積基準の粒子径が一定値以下の積算分率の値を算出した。レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値は、９９．０％、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値は、７９．３％、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値は、６０．８％であった。

[0028] 本発明の、生石灰を製造する工程で得られる副生産物あるいは焼成ダストは、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値は、７０％以上でよく、さらに、７５％以上、８０％以上、８５％以上、９０％以上、９５％以上、９７％以上が好ましい。

[0029] また、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値は、５０％以上でよく、また、５５％以上、６０％以上、６５％以上、７０％以上、７５％以上でもよい。上限値として、９５％以下、９０％以下、８５％以下としてもよい。

[0030] さらに、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径７５μｍ以下の積算分率の値は、３０％以上でよく、３５％以上、４０％以上、４５％以上、５０％以上、５５％以上でもよい。上限として、９５％以下、９０％以下、８５％以下、８０％以下、７５％以下、７０％以下、６５％以下としてもよい。

[0031] ちなみに、市販の工業用石灰（ＣａＯ）の品質は、日本産業規格（ＪＩＳ）Ｒ９００１：２００６に規定されている。ＪＩＳＲ９００１：２００６では、等級が特号の場合、ＣａＯ含有量９３質量％以上、等級が１号の場合、ＣａＯ含有量９０質量％以上、等級が２号の場合、ＣａＯ含有量８０質量％以上である。仮に、ＣａＯ含有量が８０質量％以上としても、Ｃａ含有量は、５７質量％を超える。

[0032] また、等級が１号の生石灰を製造する場合には、ＣａＯ含有量が９０質量％以上、Ｃａ含有量が６４質量％を超える生石灰の製造が必要であり、さらに、等級が特号の生石灰を製造する場合には、ＣａＯ含有量が９３質量％以上、Ｃａ含有量が６６質量％を超える生石灰の製造が必要である。これらのことから、いずれの等級も満たす生石灰を製造するためには、ＣａＯ含有量

が９３質量％以上、Ｃａ含有量が６６質量％を超える生石灰の製造が必要である。

[0033] これに対し、生石灰を製造する工程で得られる副生産物あるいは焼成ダストは、蛍光Ｘ線分析によるＣａ含有量が５７質量％以下であることがある。さらに、等級が１号の生石灰を製造する目的の場合の副生産物あるいは焼成ダストは、６４質量％以下となることがある。また、等級が特号の生石灰を製造する目的の場合の副生産物あるいは焼成ダストは、Ｃａ含有量６６質量％以下となることがある。このため、副生産物あるいは焼成ダストは、いずれの等級も満たすＣａＯ含有量９３質量％以上、Ｃａ含有量６６質量％を超える値とならないことがある。

[0034] また、本発明の、生石灰を製造する工程で得られる副生産物あるいは焼成ダストは、蛍光Ｘ線分析によるＣａ含有量は、６６質量％以下、６４質量％以下、６２質量％以下、６０質量％以下、５９質量％以下、５７質量％以下、５７質量％未満、５６質量％以下、５５質量％以下、５０質量％以下、４８質量％以下、４５質量％以下、４０質量％以下、３５質量％以下でよい。好ましい下限値は、５質量％以上、１０質量％以上、１５質量％以上、より好ましくは、２０質量％以上、２５質量％以上である。

[0035] また、市販の工業用石灰（ＣａＯ）は、６００μｍの目開きの篩を透過する篩透過率が１００％で、１５０μｍの目開きの篩を透過する篩透過率が９５％以上である。

[0036] このことから、副生産物、焼成ダストのＣａ含有量は、市販の工業用石灰（ＣａＯ）のＣａ含有量より少ない。

[0037] ところで、コンクリートは、セメント、水、骨材等を所定の配合で計量し、コンクリートミキサーに投入し、混練することにより製造される。コンクリートの製造には、必要に応じて、減水剤や急結剤等の混和剤が添加される。

[0038] セメントは、石灰石、粘土、珪石、鉄等の原料をロータリキルン等の焼成窯に入れ、約１５００℃の温度で焼成して急冷することによりクリンカーと

呼ばれる焼塊を作り、クリンカーに石膏を加え、粉砕することにより製造される。

[0039] クリンカーを作るための焼成では、上記式（１）のようにCO_2が発生し、焼成温度を約１５００℃にするために大量の燃料を燃焼し、大量のCO_2が発生する。CO_2は、地球温暖化の原因となる温室効果ガスの１つであり、排出量を削減することが求められている。この問題を解決するために、コンクリートにCO_2を吸収して硬化させるCO_2吸収コンクリートが注目されている。この技術を用いることで、CO_2の吸収量がCO_2の排出量を上回る、いわゆるカーボンネガティブを実現することができる。

[0040] カーボンネガティブを実現するためには、ＣａＯを含有する材料のように、CO_2を吸着または吸収できる材料を用いる必要がある。

[0041] なお、CO_2の吸収は、下記式（２）の水と反応させる水化反応と、下記式（３）の二酸化炭素と反応させる炭酸化反応とにより実現される。

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O \quad (3)$$

[0042] 従来は、生コン工場等で生じるコンクリートスラッジや、海水から水酸化マグネシウムを製造した後の廃海水を、ＣａＯを含有する材料として使用し、CO_2を供給して$CaCO_3$を製造し、$CaCO_3$を用いてコンクリートを製造している。

[0043] しかしながら、生コン工場やマグネシウム製造工場のような特定の工場においてCO_2を固定するための専用の設備が必要であるという問題がある。

[0044] コンクリートの製造において、タンカルと呼ばれる$CaCO_3$を主成分とした混和材が使用されている。コンクリート用の混和材に使用するタンカルの一例としては、近江鉱業株式会社製のカルファインダー（https://www.omi-mining.co.jp/business/calcium-carbonate/calfinder/）があり、$CaCO_3$の含有量は９０質量％以上である。この$CaCO_3$含有量９０質量％のＣａ含

有量を計算すると、Ｃａ含有量は３６質量％となる。この$CaCO_3$は、石灰石（$CaCO_3$）を粉砕して製造した炭酸カルシウムと説明されており、いわゆる「重質炭酸カルシウム」である。重質炭酸カルシウムは、石灰石（$CaCO_3$）を粉砕して製造した炭酸カルシウムであることから、その製造工程において、CO_2との反応工程はなく、したがって、大気中のCO_2を固定する効果はない。

[0045] コンクリート用の混和材に使用できるものとしては、日本コンクリート工業株式会社製のエコタンカル（登録商標）(https://www.ncic.co.jp/products/environment/ecocaco3.html)があり、$CaCO_3$の純度は９７～９９％で、高い白色度を有するものがある。この$CaCO_3$は、いわゆる「軽質炭酸カルシウム（「沈降性炭酸カルシウム」とも言う。）」と呼称される炭酸カルシウムである。この$CaCO_3$は、CO_2と反応して製造される。この軽質炭酸カルシウム（沈降性炭酸カルシウム）の$CaCO_3$含有量は９５質量％以上であり、Ｃａ含有量は３８質量％以上である。

[0046] また、参考文献２（佐藤 晴紀、小曽根 一欽、「天然炭酸カルシウムと人造炭酸カルシウムの識別」、関税中央分析所報、第５９号、p.101-112）には、数多くの市販の炭酸カルシウムの分析を蛍光Ｘ線により行っており、「Ｃ，Ｏ，and Ｃａ」の値として９７質量％以上と記載されている。したがって、$CaCO_3$の含有量が９０質量％未満の炭酸カルシウム、すなわち、Ｃａ含有量が３６質量％未満の材料を混和材として使用し、コンクリートを製造することは行われていない。さらに、これまでのコンクリート混和材には、高い白色度の素材のみが使用されていた。特に、ＣＯ２と反応して製造された炭酸カルシウム（軽質炭酸カルシウム（沈降性炭酸カルシウム））は、$CaCO_3$含有量が９５質量％以上であり、Ｃａ含有量が３８質量％以上である。

[0047] また、市販のコンクリート用の混和材として使用されるタンカルは、６００μｍの目開きの篩を透過する篩透過率が１００％で、１５０μｍの目開きの篩を透過する篩透過率が９０％以上で、７５μｍの目開きの篩を透過する篩透過率が７０％以上である。

[0048] 焼成ダストは、Ｃａ含有量が約３０質量％で、６６質量％以下あるいは５７質量％以下であり、上記式（２）および上記式（３）により水化および炭酸化しても、Ｃａ含有量が３８質量％未満あるいは３６質量％未満のものしか生成されない。ちなみに、上記のＣａ含有量が約３０質量％の焼成ダストを上記式（２）および上記式（３）により水化および炭酸化した場合、Ｃａ含有量が約２２質量％のものが生成される。また、焼成ダストは、白色を呈しないことが想定される。これらのことから、焼成ダストは、コンクリートの製造には利用されていなかった。

[0049] 本発明の発明者らは、特定の工場においてCO_2を固定するための専用の設備を使用することなく主成分を$CaCO_3$とする混和材を製造する原料について検討していたところ、通常において廃棄される焼成ダストから製造される材料を用いてコンクリートを製造し、材齢７日、２８日の圧縮強度（Ｎ／ｍｍ^2）を測定した結果が、市販のタンカルを用いた結果や高炉スラグ微粉末を用いた結果以上となり、焼成ダストから製造される材料を混和材として利用できることを見出した。本発明は、このことを見出すことによりなされたものである。

[0050] ちなみに、上記の測定は、ＪＩＳ　Ａ　１１０８：２０１８に準拠した方法で行い、結合材として普通ポルトランドセメントのみを使用したケースを普通配合とし、水／結合材の質量の比率(W/B)を５０％とした。早強ポルトランドセメントと高炉スラグを使用したケースをスラグ配合とし、早強ポルトランドセメントと高炉スラグを質量比で１：９とし、Ｗ／Ｂを４７％とした。市販のタンカルを使用したケースをタンカル配合とし、スラグ配合と同じ量の早強ポルトランドセメント、高炉スラグ、水を使用し、早強ポルトランドセメントおよび高炉スラグとタンカルを質量比で３：２とし、Ｗ／Ｂを４７％とした。焼成ダストから製造された材料を使用したケースを焼成ダスト製造材料配合とし、タンカル配合のタンカルに代えて焼成ダストから製造された材料を使用し、同じ早強ポルトランドセメントおよび高炉スラグと焼成ダストから製造された材料を質量比で３：２とし、Ｗ／Ｂを４７％とした。

なお、焼成ダストから製造された材料は、下記で説明されるように、焼成ダストを水と反応させ、CO_2を吸着・吸収・反応させて固定し、生成された、主成分が$CaCO_3$である材料である。

[0051] なお、測定にあたって、型枠に打設した試験体を翌日脱型し、標準養生（２０℃水中養生）を行った。測定結果は、普通配合で、材齢７日の圧縮強度が３９Ｎ／ｍｍ^2、材齢２８日の圧縮強度が５１Ｎ／ｍｍ^{2}となり、スラグ配合で、材齢７日の圧縮強度が２１Ｎ／ｍｍ^2、材齢２８日の圧縮強度が２６Ｎ／ｍｍ^{2}となり、タンカル配合では、材齢７日の圧縮強度が４２Ｎ／ｍｍ^2、材齢２８日の圧縮強度が５６Ｎ／ｍｍ^{2}となった。これに対し、焼成ダスト製造材料配合では、材齢７日の圧縮強度が５３Ｎ／ｍｍ^2、材齢２８日の圧縮強度が６４Ｎ／ｍｍ^{2}となり、普通配合、スラグ配合、タンカル配合を超える圧縮強度が得られた。このため、焼成ダストから製造された材料が、コンクリート用の混和材として十分に利用できることが分かった。

[0052] 焼成ダストは、石灰石を焼成する工程から得られる副生産物であり、ＣａＯを含む廃棄Ｃａ分である。このため、上記式（２）のように水と反応させて消石灰（$Ca(OH)_2$）を生成することができる。その後、上記式（３）のようにCO_2を吸着・吸収・反応させて固定し、コンクリート用の混和材（主成分：$CaCO_3$）を生成することができる。

[0053] 生成された混和材を、コンクリートの製造に利用することで、大気中や排ガス中等のCO_2を固定化し、貯留することができる。なお、石灰石の主成分が$CaCO_3$であるため、石灰石を混和材として利用しても、CO_2を固定化し、貯留したことにはならないが、焼成ダストを利用することで、CO_2を固定化し、貯留することができる。

[0054] 石灰石を焼成する工程から得られる副生産物、焼成ダストは、ＣａＯを含有しており、ＣａＯからコンクリートの混和材の主成分の$CaCO_3$を製造するには、公知の水化工程および公知の炭酸化工程を使用することができる。

[0055] 例えば、水化・炭酸化の方法として、乾式の手法を用いることができる。参考文献３（板谷 清司、外７名、「生石灰の水和反応による粒状消石灰の調

製」、Gypsum & Lime No.234、p.306-314(1991)）には、ＣａＯ粉末に、上部から脱イオン水をスプレーで噴霧し、スクラバーでかき混ぜ、ＣａＯの水化反応によりＣａ（ＯＨ）$_2$を乾式で製造する方法が記載されている。また、参考文献４（「石灰石の消化について」、無機マテリアル学会、石膏と石灰、1957巻29号、p.1434-1335(1957)）には、ＣａＯを床上または容器に堆積し、水をかけて水化する方法が我が国の中小工業の大部分で採用されていることが記載されている。参考文献４には、ＣａＯに水を加えて水化する乾式の機械的方法として、Ａｎｋｅｒ式自動水和機やＳｃｈｎｌｔｈｅｓｓ式自動水和機等があることや、ＣａＯは、空気中の湿気に触れても自然に水化作用を起こすことから、自然的に空気中の湿気を吸収してＣａ（ＯＨ）$_2$を生成し、Ｃａ（ＯＨ）$_2$は、空気中のＣＯ$_2$を吸収してＣａＣＯ$_3$を生成するため、水化・炭酸化反応を自然風化により行う方法もあることも記載されている。また、参考文献５（安江 任、外２名、「石灰の研究動向」、Inorganic Materials、Vol.1、No.252、p.370-381(1994)）には、炭酸化について多くの研究があることが記載されている。このように、水化・炭酸化の方法として乾式の手法は、広く用いられており、ＣａＯからコンクリートの混和材の主成分のＣａＣＯ$_3$を製造するには、公知の乾式の水化・炭酸化の方法を使用することができる。

[0056] 水化・炭酸化の方法は、乾式の方法のほか、湿式の方法を用いてもよい。図３は、公知の湿式の水化工程・炭酸化工程の一例を示した図である。図３に示す水化・炭酸化工程では、公知のＣａＯを水化・炭酸化してＣａＣＯ$_3$を製造する製造装置が用いられる。焼成ダストは、ＣａＯを含むことから、従来から知られているＣａＯを水化・炭酸化してＣａＣＯ$_3$を製造する装置および方法と同様の装置および方法を用いることができる。

[0057] ＣａＣＯ$_3$の製造装置１０は、消化槽１１、溶解槽１２、フィルター１３、反応槽１４、熟成槽１５、洗浄機１６、脱水・乾燥機１７、充填機１８を含む。消化槽１１には、ＣａＯを含む廃棄Ｃａ分である焼成ダストと、水とが投入される。消化槽１１では、焼成ダスト中のＣａＯが、上記式（２）のよ

うに水と反応し、Ｃａ(ＯＨ)$_2$を生成する。

[0058] 反応槽１４は、ＣＯ$_2$を供給し、上記式（３）のようにＣＯ$_2$と反応し、ＣａＣＯ$_3$を生成する。

[0059] 脱水・乾燥機１７は、ＣａＣＯ$_3$を脱水し、乾燥する。充填機１８は、乾燥したＣａＣＯ$_3$を梱包する。梱包されたＣａＣＯ$_3$は、製品として出荷される。

[0060] 焼成ダストを原料とし、水化・炭酸化して製造された主成分がＣａＣＯ$_3$である混和材は、Ｃａ含有量が３６質量％以上である市販のタンカル、特に、Ｃａ含有量が３８質量％以上である市販の軽質炭酸カルシウム（沈降性炭酸カルシウム）とは異なり、Ｃａ含有量が３７質量％以下、あるいは３５質量％以下である。混和材は、ＣａＣＯ$_3$を含むことから、Ｃａを含有し、Ｃａ含有量は５質量％以上含有することが望ましい。

[0061] したがって、コンクリート用の混和材は、ＣａＯを製造する工程で得られる副生産物を水およびＣＯ$_2$と反応させて製造され、Ｃａを３７質量％以下含有する。なお、コンクリート用の混和材のＣａ含有量の好ましい下限値は、上記の５質量％であるが、１０質量％がより好ましく、１５質量％がさらに好ましい。下限値は、１５質量％より１７質量％が好ましく、２０質量％がより好ましい。コンクリート用の混和材のＣａ含有量の上限値は、上記の３７質量％であるが、３６質量％以下、３５質量％以下、３４質量％以下、３３質量％以下、３２質量％以下、３０質量％以下、２８質量％以下、２５質量％以下でもよい。

[0062] 副生産物は、これに限られるものではないが、ＣａＯを製造する工程における石灰石を焼成する工程で得られる焼成ダストを用いることができる。副生産物は、Ｃａ含有量が６６質量％以下であり、５７質量％以下でもよい。

[0063] コンクリート用の混和材は、従来の方法と同様の方法で製造することができる。図４は、コンクリート用の混和材の製造フローを示した図である。以下、乾式の公知の水化・炭酸化の方法を用いるものとして説明する。コンクリート用の混和材は、ステップ２００で、ＣａＯを製造する工程で得られる

副生産物を原料とし、その原料に水を噴霧して反応させる。そして、ステップ２０１で、原料と水とを反応させて生成された生成物を回転する円筒状の筒に入れ空気を通気させることで空気中のCO_2と反応させる。この反応により、$CaCO_3$を生成し、生成した$CaCO_3$を主成分として含む材料を混和材として使用する。このように、水との反応は、溶液中でなくとも可能であり、また、水と反応させた後の、CO_2との反応も、溶液中でなくとも可能である。同様に、ＣａＯを製造する工程で得られる副生産物の含有物と水と反応させる工程も、溶液中でなくとも可能であり、水と反応させた後のCO_2との反応も、溶液中でなくとも可能である。また、ＣａＯを製造する工程で得られる副生産物の含有物と水と反応させる工程は、溶液中の反応であってもよく、水と反応させた後のCO_2との反応は、溶液中の反応であってもよい。

[0064] このように製造された混和材の篩分け試験を行い、通過質量百分率を測定した。粒径測定は、株式会社野中理化学器製作所のＪＩＳ　Ｚ　８８０１－１に準拠したステンレス製の枠径が２００ｍｍの篩を使用した。篩の目開きと通過質量百分率（％）の関係は、次の通りである。７５μｍ：６２．０％、１０６μｍ：６８．４％、２５０μｍ：８７．３％、４２５μｍ：９６．４％、８５０μｍ：９９．８％、２ｍｍ：９９．９％、４．７５ｍｍ：１００％。

[0065] 上記の通過質量百分率（％）から、縦軸を通過質量百分率（％）とし、横軸を対数目盛の粒子径となる粒径加積曲線を作成した。作成した粒径加積曲線を、図５に示す。図５に示す粒径加積曲線から、粒子径６００μｍ、１５０μｍ、７５μｍにおける、通過質量百分率（％）の値を読み取ったところ、粒子径６００μｍの通過質量百分率の値は、９９％であり、粒子径１５０μｍの通過質量百分率の値は、７６％であり、粒子径７５μｍの通過質量百分率の値は、６２％であった。

[0066] このように求めた粒子径６００μｍの通過質量百分率の値は、７０％以上で、粒子径１５０μｍの通過質量百分率の値は、４５％以上で、粒子径７５μｍの通過質量百分率の値は、３０％以上である。なお、このように求めた

混和材の粒子径６００μｍの通過質量百分率の値は、７５％以上が好ましく、８０％以上がより好ましく、８５％以上がさらに好ましい。粒子径６００μｍの通過質量百分率の値は、８５％以上より９０％以上が好ましく、９５％以上がより好ましく、９７％以上がさらに好ましい。

[0067] 混和材の上記のように求めた粒子径１５０μｍの通過質量百分率の値は、５０％以上、５５％以上が好ましく、６０％以上がより好ましく、６５％以上がさらに好ましい。粒子径１５０μｍの通過質量百分率の値は、６５％以上より７０％以上が好ましく、７５％以上がより好ましい。なお、粒子径１５０μｍの通過質量百分率の値の上限値は、９５％、もしくは９０％、または８５％とすることができる。

[0068] 混和材の上記のように求めた粒子径７５μｍの通過質量百分率の値は、３５％以上が好ましく、４０％以上がより好ましく、４５％以上がさらに好ましい。粒子径７５μｍの通過質量百分率の値は、４５％以上より５０％以上が好ましく、５５％以上がより好ましい。なお、粒子径７５μｍの通過質量百分率の値の上限値は、９５％、もしくは９０％、もしくは８５％、もしくは８０％、もしくは７５％または７０％とすることができる。

[0069] また、上記のように製造した混和材の一部を、株式会社リガク製（型番：EDXL300、測定条件：ＦＰ（ファンダメンタルパラメーター）法）のエネルギー分散型蛍光Ｘ線分析装置により分析を行った結果、Ｃａ含有量は、３３質量％であった。仮に、混和材のＣａ含有量が３５質量％であったとしても、原料となる焼成ダストのＣａ含有量は、５６．９質量％であり、５７質量％以下となる。また、仮に、混和材のＣａ含有量が３７質量％である場合、原料となる焼成ダストのＣａ含有量は６０質量％前後（約６２質量％）となり、６６質量％以下である。

[0070] 水化・炭酸化して製造された混和材は、図２（ｂ）の焼成ダストと同様に灰色を呈していた。製造された混和材は、白色ではなく、茶色、灰色、黒色等の色を呈する。その色は、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象

牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック等の色である。また、ＪＩＳ　Ｚ　８１０２：２００１において、同規定７．２表３、同規定７．３表４に規定される用語で、上記の慣用色に修飾語名を加えることが許されており、上記のいずれかの慣用色名に、ＪＩＳ　Ｚ　８１０２：２００１．７．２表３および７．３表４にて規定される、「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」で修飾される色も含まれる（ＪＩＳ　Ｚ　８１０２：２００１．１１．２および７．２表３、７．３表４）。混和材は、上記の粒子径を有する材料、もしくは上記の色を有する材料、またはその両方を有する材料である。

[0071] また、水化・炭酸化して製造された混和材（カルシウム含有物）の国際照明委員会（ＣＩＥ）により策定されたＬａｂ色空間による白色度Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）を測定した値は、９５未満、９０以下、８５以下、８０以下、７５以下、７０以下、６５以下、６０以下、５５以下、５０以下、４５以下、または４０以下であってもよい。さらに、水化・炭酸化して製造された混和材（カルシウム含有物）のＣＩＥにより策定されたＬａｂ色空間による明度指数Ｌ＊を測定した値は、９５未満、９０以下、８５以下、８０以下、７５以下、７０以下、６５以下、６０以下、５５以下、５０以下、４５以下、または４０以下であってもよい。

[0072] なお、ＣＩＥにより策定されたＬａｂ色空間における白色度Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）と、測定値Ｌ＊、ａ＊、ｂ＊との関係は、下記（４）の通りである。なお、Ｌ＊は、Ｌａｂ色空間における明度指数であり、ａ＊、ｂ＊は、Ｌａｂ色空間における色座標である。

Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）＝１００－［（１００－Ｌ＊）^{2}＋（ａ＊）^{2}＋（ｂ＊）^{2}］^{1}

／2　　（４）

[0073]　生石灰（ＣａＯ）を製造する焼成工程で発生する副産物は、ダスト等を原料とすることから、一般の軽質炭酸カルシウム（沈降性炭酸カルシウム）よりも、ＣＬＥにより策定されたＬａｂ色空間における白色度Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）は、低い値となる傾向がある。同様に、ＣＬＥにより策定されたＬａｂ色空間における明度指数Ｌ＊も、低い値となる傾向がある。

[0074]　上記と同様に、水化・炭酸化して製造した混和材（カルシウム含有物）の一部を、混和材Ａ、混和材Ｂとして、具体的に、下記の測定装置および測定条件で測定した。測定結果を、表１に示す。

測定装置：日本電色工業株式会社製の分光測色計ＳＥ７７００

測定条件：反射、光源／視野＝Ｃ／２、φ５８ｍｍ丸セルに充填し測定

[0075] [表1]

	L*	a*	b*	W(L*a*b*)
混和材A	36.03	0.07	2.15	36
混和材B	35.90	0.17	2.54	36

[0076]　上記表１の結果から、混和材Ａ、Ｂの白色度Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）は３６と低い値であり、明度指数Ｌ＊も、混和材Ａ、Ｂは３６．０３、３５．９０と低い値であった。

[0077]　混和材は、$CaCO_3$を含むことから、カルシウム含有物であり、図４に示した製造フローは、コンクリート用の混和材の製造フローであるとともに、カルシウム含有物の製造フローの１つでもある。

[0078]　図６は、コンクリートの製造フローを示した図である。ステップ３００で、ＣａＯを製造する工程で得られる副生産物を水およびCO_2と反応させて、Ｃａを３５質量％以下含有する混和材を製造する。具体的には、混和材は、図４に示す製造工程により製造される。

[0079]　混和材が製造されたところで、ステップ３０１で、ポルトランドセメント、骨材、水、混和材を所定の配合で計量する。ポルトランドセメントは、早

強ポルトランドセメントを用いることができるが、普通ポルトランドセメントであってもよい。骨材は、細骨材と、粗骨材とを含む。細骨材は、全ての粒が１０ｍｍ以下で、そのうちの８５質量％以上が５ｍｍ以下の骨材である。これに対し、粗骨材は、５ｍｍ以上の粒が全体の８５質量％以上含まれている骨材である。コンクリート中の全骨材量に対する細骨材量の体積比（ｓ／ａ）は、例えば百分率で表すと３５～５５％の範囲とすることができる。また、水：ポルトランドセメントの質量比は、例えば１００：５～１００：２５とすることができる。さらに、混和材の質量は、ポルトランドセメントの質量の５～１０倍の範囲とすることができる。

[0080] ステップ３０２で、計量されたポルトランドセメント、骨材、水、混和材を、コンクリートミキサーに投入する。そして、ステップ３０３で、コンクリートミキサー内の撹拌翼により混練し、まだ硬化していないコンクリートであるフレッシュコンクリート（生コン）を製造する。

[0081] 製造された生コンは、ミキサー車等の生コンを運搬する車両により現場へ運搬され、現場で型枠内に打設される。打設後、所定の期間養生され、型枠を取り除いた後、コンクリート構造物が構築される。

[0082] コンクリートを製造する際、ポルトランドセメント、骨材、水、ＣａＯの製造過程で生じる副生産物由来の混和材のほか、減水剤等の混和剤を用いることができ、また、その副生産物由来の混和材と、ポルトランドセメントとに加えて、高炉スラグ微粉末、フライアッシュ、シリカフューム、膨張材、防水材のうちの少なくとも１つを混合して用いることもできる。

[0083] 以上のことから、石灰石を焼成する工程から得られる副生産物を利用するため、製造によりCO_2は発生しない。混和材は、副生産物がCO_2と反応して製造されるだけであるため、ネガティブ材となる。また、副生産物を利用するため、混和材を安価で提供することができる。

[0084] 副生産物は、固形のＣａを含有する材料であり、CO_2を固定する場所を選ばないため、混和材を製造する際に、大掛かりな専用の設備は不要となる。また、以上のような製造方法により製造されたＣａ含有物は、$CaCO_3$の含

有物であるため、一般に広く販売されている肥料・土壌改良剤としてのＣａＣＯ$_3$（タンカル）と同様に、植物を栽培するための肥料、土壌改良剤、植物育成用物質、農業用資材として利用できる。さらに、これらを製造するための原料として利用できる。

[0085] これまで本発明の混和材、混和材の製造方法、コンクリート、コンクリートの製造方法およびカルシウム含有物の製造方法について図面に示した実施形態を参照しながら詳細に説明してきたが、本発明は、上述した実施形態に限定されるものではなく、他の実施形態や、追加、変更、削除など、当業者が想到することができる範囲内で変更することができ、いずれの態様においても本発明の作用・効果を奏する限り、本発明の範囲に含まれるものである。

符号の説明

[0086] １０…製造装置

１１…消化槽

１２…溶解槽

１３…フィルター

１４…反応槽

１５…熟成槽

１６…洗浄機

１７…脱水・乾燥機

１８…充填機

請求の範囲

[請求項1] 生石灰を製造する工程で得られる副生産物を水および二酸化炭素と反応させて製造され、カルシウムを５質量％以上３７質量％以下含有する、コンクリート用の混和材。

[請求項2] 前記副生産物は、前記生石灰を製造する工程における石灰石を焼成する工程で得られる焼成ダストである、請求項１に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項3] 前記焼成ダストに前記水を反応させ、その後、前記二酸化炭素を反応させることにより製造される、請求項２に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項4] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項5] 前記副生産物は、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項6] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μ

ｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上であり、かつ、日本産業規格（ＪＩＳ）　Ｚ　８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項7] 前記混和材は、日本産業規格（ＪＩＳ）　Ｚ　８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項8] 生石灰を製造する工程で得られる副生産物を原料とし、前記原料を水と反応させる第１の工程と、前記第１の工程により得られた生成物を二酸化炭素と反応させる第２の工程を含む、カルシウムを５質量％以上３７質量％以下含有する、コンクリート用の混和材の製造方法。

[請求項9] 前記副生産物は、前記生石灰を製造する工程における石灰石を焼成する工程で得られる焼成ダストである、請求項８に記載のコンクリート用の混和材の製造方法。

[請求項10] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上である、請求項８または９に記載のコンクリート用の混和材の製造方法。

[請求項11] 前記副生産物は、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項８または９に記載のコンクリート用の混和材の製造方法。

[請求項12] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上であり、かつ、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプ

ブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項８または９に記載のコンクリート用の混和材の製造方法。

[請求項13] カルシウムを５質量％以上３７質量％以下含有する混和材を含むコンクリートであって、

前記混和材が、生石灰を製造する工程で得られる副生産物を水および二酸化炭素と反応させて製造される、コンクリート。

[請求項14] 前記副生産物は、前記生石灰を製造する工程における石灰石を焼成する工程で得られる焼成ダストである、請求項１３に記載のコンクリート。

[請求項15] 前記焼成ダストに前記水を反応させ、その後、前記二酸化炭素を反応させることにより製造される、請求項１４に記載のコンクリート。

[請求項16] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上である、請求項１３～１５のいずれか１項に記載のコンクリート。

[請求項17] 前記副生産物は、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうす

い」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項１３～１５のいずれか１項に記載のコンクリート。

[請求項18] 前記混和材を１ｍ^{3}のコンクリートに対して４００ｋｇ以下含有させる、請求項１３～１５のいずれか１項に記載のコンクリート。

[請求項19] 前記コンクリートは、ポルトランドセメントと、骨材と、水と、前記混和材とを含み、

前記混和材の質量が、前記ポルトランドセメントの質量の５～１０倍の範囲である、請求項１３～１５のいずれか１項に記載のコンクリート。

[請求項20] コンクリートの製造方法であって、

生石灰を製造する工程で得られる副生産物を水および二酸化炭素と反応させて、カルシウムを５質量％以上３７質量％以下含有する混和材を製造する工程と、

製造された前記混和材と骨材と水とを混練して前記コンクリートを製造する工程と

を含む、コンクリートの製造方法。

[請求項21] 前記副生産物は、前記生石灰を製造する工程における石灰石を焼成する工程で得られる焼成ダストである、請求項２０に記載のコンクリートの製造方法。

[請求項22] 前記混和材を製造する工程は、前記副生産物に前記水を反応させる第１の工程と、前記第１の工程により得られた生成物を二酸化炭素と反応させる第２の工程とを含む、請求項２０または２１に記載のコンクリートの製造方法。

[請求項23] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上である、請求項２０または２１に記載のコンクリー

トの製造方法。

[請求項24] 前記混和材を１ｍ^{3}のコンクリートに対して４００ｋｇ以下含有させる、請求項２０または２１に記載のコンクリートの製造方法。

[請求項25] 前記コンクリートは、ポルトランドセメントと、骨材と、水と、混和材とを含み、

前記混和材の質量が前記ポルトランドセメントの質量の５～１０倍の範囲である、請求項２０または２１に記載のコンクリートの製造方法。

[請求項26] 生石灰を製造する焼成工程で得られる副生産物を原料とし、前記原料の含有物を水と反応させる第１の工程と、前記第１の工程により得られた生成物を二酸化炭素と反応させる第２の工程とを含む、カルシウム含有物の製造方法。

[請求項27] 生石灰を製造する焼成工程で得られる副生産物を原料とし、前記原料の含有物を水と反応させる第１の工程と、前記第１の工程により得られた生成物を二酸化炭素と反応させる第２の工程とを含む、カルシウム含有量が３７質量％以下であるカルシウム含有物の製造方法。

[請求項28] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項29] 前記副生産物は、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、

「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項30] 前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上であり、かつ、日本産業規格（ＪＩＳ） Ｚ ８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項31] 前記副生産物のカルシウム含有量が６６質量％以下である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項32] 前記副生産物のカルシウム含有量が６６質量％以下であり、かつ、

前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項33] 前記副生産物のカルシウム含有量が６６質量％以下であり、かつ、

前記副生産物は、日本産業規格（ＪＩＳ）　Ｚ　８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項34] 前記副生産物のカルシウム含有量が６６質量％以下であり、かつ、

前記副生産物は、レーザー回折・散乱法により測定した体積基準の粒子径６００μｍ以下の積算分率の値が７０％以上、粒子径１５０μｍ以下の積算分率の値が５０％以上、粒子径７５μｍ以下の積算分率の値が３０％以上であり、かつ、日本産業規格（ＪＩＳ）　Ｚ　８１０２：２００１（物体の色の色名）付表１に規定される、砂色、胡粉色、生成り色、象牙色、銀鼠、茶鼠、鼠色、利休鼠、鉛色、灰色、すす竹色、黒茶、墨、黒、鉄黒、銀色、アイボリー、スカイグレイ、パールグレイ、シルバーグレイ、アッシュグレイ、ローズグレイ、グレイ、スチールグレイ、ストレートグレイ、チャコールグレイ、ランプブラック、ブラック、および、これらの色に「明るい」、「つよい」、「こい」、「うすい」、「やわらかい」、「くすんだ」、「暗い」、「ごくうすい」、「明るい灰みの」、「灰みの」、「暗い灰みの」、「ごく暗い」、「中位の」の用語で修飾されるいずれかの色の粉体である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項35] 前記副生産物は、前記生石灰を製造する工程における石灰石を焼成

する工程で得られる焼成ダストである、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項36] 前記混和材は、国際照明委員会（ＣＩＥ）により策定されたＬａｂ色空間における白色度Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）が、９５未満の粉体である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項37] 前記混和材は、国際照明委員会（ＣＩＥ）により策定されたＬａｂ色空間における明度指数Ｌ＊が、９５未満の粉体である、請求項１～３のいずれか１項に記載のコンクリート用の混和材。

[請求項38] 前記カルシウム含有物は、国際照明委員会（ＣＩＥ）により策定されたＬａｂ色空間における白色度Ｗ（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）が、９５未満の粉体である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。

[請求項39] 前記カルシウム含有物は、国際照明委員会（ＣＩＥ）により策定されたＬａｂ色空間における明度指数Ｌ＊が、９５未満の粉体である、請求項２６または２７に記載のカルシウム含有物の製造方法。