

カーボンニュートラルに向けた  
石灰石の混合材利用技術 **その6**

# 人工炭酸カルシウム

太平洋セメント株式会社 GX推進部カーボンニュートラル技術開発グループ企画管理チーム **山崎 里沙**  
太平洋セメント株式会社 GX推進部カーボンニュートラル技術開発グループ企画管理チームリーダー **星野 清一**

## 1. はじめに

地球温暖化の進行を背景に、カーボンニュートラル実現に向けた取り組みが急務となる中、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の有効利用(CCU)技術の一つとして鉱物炭酸塩化技術の研究開発が進められている。中でも間接炭酸塩化技術は、廃コンクリートやコンクリートスラッジなどの産業廃棄物・副産物に含まれるカルシウム(Ca)を抽出し、そのCaにCO<sub>2</sub>を固定化すると同時に、人工的に炭酸カルシウムを合成する技術であり、資源循環とCO<sub>2</sub>の固定化を両立する技術として注目されている。また、得られた炭酸カルシウムについては、石灰石微粉末を代替する材料として、セメント・コンクリート用混合材への応用を目指した研究開発も行われている。

本稿では、まず前半で炭酸塩化技術や、これによって合成された炭酸カルシウムのセメント・コンクリート用混合材としての検討状況などについて概説した後、後半では当社におけるこれらの取り組みについて紹介する。

なお、炭酸塩化技術によって得られた炭酸カルシウムは、現在、「人工炭酸カルシウム」や「合成炭酸カルシウム」、「人工石灰石」、「CCU材料」などいくつかの呼び方がされているが、本稿では「人工炭酸カルシウム」と称す。

## 2. 炭酸塩化技術について

炭酸塩化技術は、天然の鉱物や産業廃棄物・副産物に含まれるCaやマグネシウムとCO<sub>2</sub>とを反応させて、炭酸カルシウムや炭酸マグネシウムといった炭酸塩化物の形でCO<sub>2</sub>を固定化する技術である。このうち、特にセメント・コンクリート産業や資源循環の観点からは、前者の産業廃棄物・副産物に含まれるCaに着目した炭酸塩化技術が重要であることから、以降ではこれに焦点を当てて示す。

炭酸塩化技術は主に直接炭酸塩化法と間接炭酸塩化法の2種類が挙げられる。各プロセスの概要を図-1に示す。本稿では、対象とする産業廃棄物・副産物は、廃コンクリートやコンクリートスラッジなどのセメント系材料や、鉄鋼スラグなどのスラグ類、石炭灰や都市ごみ焼却灰などの灰類を想定しており、これらは以下Ca源と称す。

直接炭酸塩化法は、Ca源とCO<sub>2</sub>を直接的に反応させる手法であり、Ca源の粒子周囲の水分にCO<sub>2</sub>が溶解し、Ca

と反応することにより炭酸塩化が行われる<sup>1)</sup>。そのため、ある程度加湿された環境下での炭酸塩化<sup>2)</sup>や、水を含んだ状態または水に浸漬した状態で炭酸塩化する方法<sup>3)</sup>が取られている。直接炭酸塩化法は、1段階で反応が行われるためプロセスとしては比較的シンプルではあるが、Ca源中に炭酸カルシウムが生成されるため、基本的に生成物はCa源と炭酸カルシウムの混合物となる。

一方、間接炭酸塩化法は、反応液や水を用いてCa源から一度Caを抽出する。その後、ろ過などによって残渣と反応液を分け、その反応液中のCaに対してCO<sub>2</sub>もしくは炭酸イオンを含む溶液を反応させて炭酸カルシウムを生成させる。直接炭酸塩化法に比べて反応工程は多くなるが、炭酸カルシウムを単一物質として得られる利点がある。例えば、水を使ってコンクリートスラッジに含まれるCaを抽出する方法が提案されている<sup>4)</sup>。この方法では、Ca抽出後の液相と残渣を固液分離した後に、液相に対してCO<sub>2</sub>を通気させて人工炭酸カルシウムを生成させる。

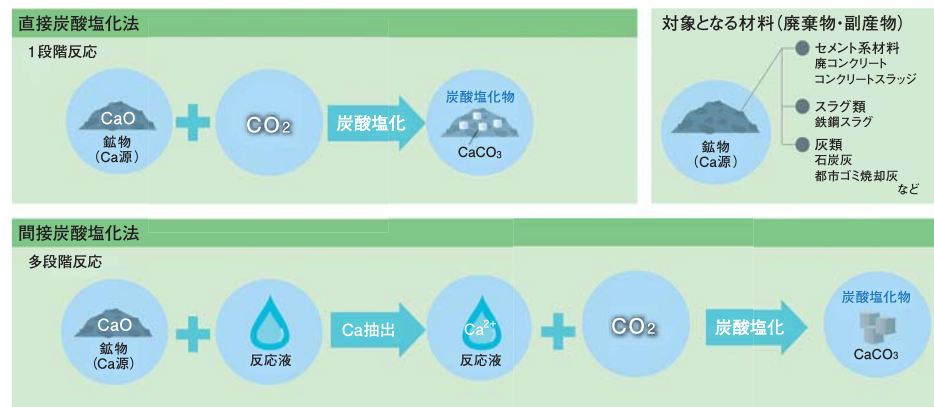


図-1 炭酸塩化技術の概要

他にも塩酸や硝酸水素アンモニウムなどの強酸を用いて、Ca源中のCaを効率的に抽出して、人工炭酸カルシウムを生成させる方法が提案されている。Cleitonらは、廃コンクリート中のCaを塩酸で抽出した溶液に対し、あらかじめ水酸化ナトリウムを用いてCO<sub>2</sub>を回収した炭酸ナトリウム溶液を反応させることで、人工炭酸カルシウムを生成する手法を報告している<sup>5)</sup>。また人工炭酸カルシウムを分離した後の反応液は、電気透析によって塩酸と水酸化ナトリウムに分離することで反応液の循環利用を図る方法も提案されている<sup>6)</sup>。

また、他にはpHスイング法と呼ばれる方法がある。この方法はCa抽出反応と炭酸塩化反応を通して、pHが各反応での適切な値に変化することが特徴である。例えば反応液に、塩化アンモニウム溶液を用いると、Ca源中からCaが抽出されるとともに、pHが上昇する。その後、固液分離後の反応液とCO<sub>2</sub>との反応により人工炭酸カルシウムが生成され、その際pHは低下することから、反応液を再度循環利用することができる<sup>7)</sup>。

## 3. 人工炭酸カルシウムについて

人工炭酸カルシウムは、前章で述べた間接炭酸塩化法などによって化学的に生成された炭酸カルシウムである。粒径の分布としては比較的均一である一方で、反応温度や、反応液のCa濃度などの合成条件によって粒径や粒子の形状が変化することも報告されている<sup>8)</sup>。また密度は、2.4~2.7g/cm<sup>3</sup>とする報告が多く見られる。純度については、間接炭酸塩化法における反応液の除去状態や不純物の除去操作、出発材料となるCa源の種類などによって違いが生じることが考えられる。純度の観点からは、間接炭酸塩化法のプロセスにおいて、必要に応じてpHの調整などを行い、不要な成分を除去することも必要になる<sup>9)</sup>。これらの要因によって人工炭酸カルシウムの純度にはばらつきが生じ、おおよそ75~98%の範囲で報告されている例が多く見られる。

## 4. 人工炭酸カルシウムの混合材としての利用

セメント・コンクリート用混合材として、石灰石微粉末は古くから利用されてきており、またそのための指針案などもこれまで提案されてきている<sup>10)11)</sup>。石灰石微粉末は、セメント・コンクリートの流動性や材料分離抵抗性の改善、組織の緻密化などの特性に寄与するとされている。昨今ではCO<sub>2</sub>削減の観点から、石灰石微粉末の代替として人工炭酸カルシウムのセメント・コンクリート用混合材としての利用に向けた研究が行われている。

人工炭酸カルシウムを使用したモルタルやコンクリートの強度については、セメントに対して内割りか、または外割りかの混合方法によってその傾向が異なる。例えば、細骨材に置換し、セメントの外割りで混合した場合には、人工炭酸カルシウムの混合率の増加とともに、ある一定の混合率までは強度は増加するとする例<sup>12)</sup>が多く見られる。一方で、セメントに対して内割りで置換した場合には、5%程度の少量の置換率では、人工炭酸カルシウム無置換のセメントと強度は同程度となり、またそれよりも置換率が多い場合には、置換率とともに強度は低下する傾向にあるとする例が多く見られる。また、高炉セメントに人工炭酸カルシウムを混合したモルタルでは、石灰石微粉末に比べて、材齢初期の強さが高くなったとする<sup>13)</sup>報告もある。

流動性については、人工炭酸カルシウムをセメントに内割りで置換した場合には、置換率の増加に従って低下するとされている。人工炭酸カルシウムをセメントに対して外割りで混合した場合にも、傾向として

は同様に、流動性が低下し、また粘性が増加<sup>12)</sup>する例が多く見られている。ただし、流動性の低下は、減水剤の添加量の調整によって改善できるとの見解も示されている。流動性の低下については、人工炭酸カルシウムは粒子径が比較的均一であることや、もしくは凹凸のある粒子形状によって粉体の充填性が低下することによる<sup>14)</sup>と考察されている。

他にも、人工炭酸カルシウムを5~10%混合したコンクリートを対象に、凍結融解抵抗性や中性化、塩分浸透性などの特性は、普通コンクリートとほぼ同等であるとする報告<sup>14)</sup>など、耐久性の観点からも広く検討が行われている。

## 5. 当社における間接炭酸塩化技術と人工炭酸カルシウムに関する検討

### 5-1 間接炭酸塩化法による人工炭酸カルシウムの合成

当社では、公財)地球環境産業技術研究機構(RITE)との共同研究として、pHスイング法を用いた間接炭酸塩化技術の検討を行っている<sup>15)16)</sup>。図-2に本技術の概要を示す。本技術は、2章で概説したように、強酸と弱塩基を混合した溶液を反応液として用いることで、Ca源中に含まれるCaを選択的に抽出し、その後、反応液中に抽出されたCaとCO<sub>2</sub>とを反応させることで、CO<sub>2</sub>を固定化すると同時に、高純度な人工炭酸カルシウムを得ることに特徴がある。また反応液のpHがそれぞれの反応に適した値に変化するため、反応液やプロセスの循環が可能であることも特徴の一つである。ここでは、Ca源には廃コンクリートの微粉分を想定し、

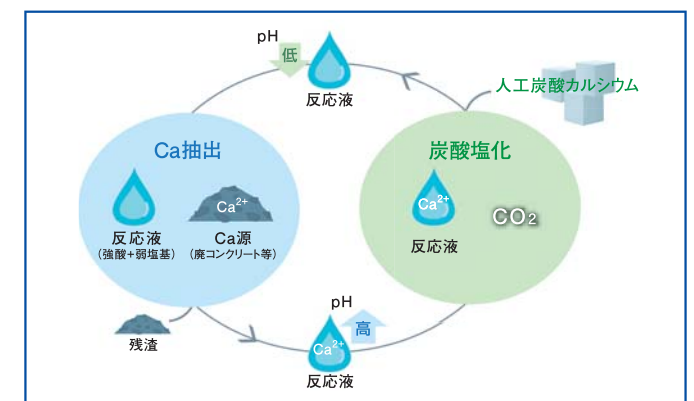


図-2 pHスイング法を用いた間接炭酸塩化技術

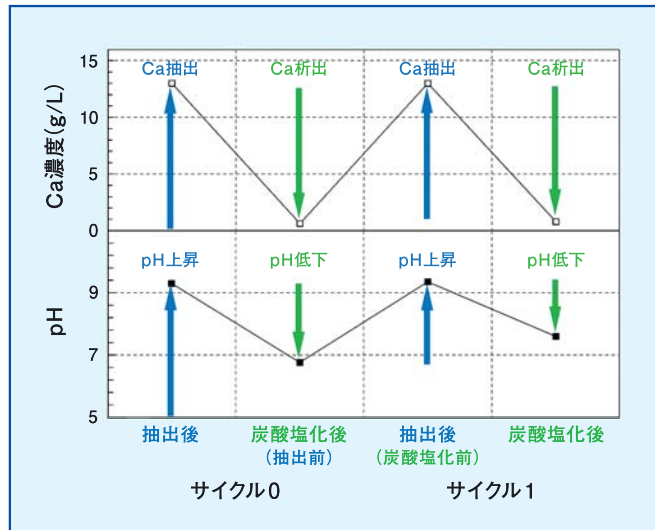


図-3 反応液中のCa濃度とpHの変化

普通セメントモルタルを粉砕した試料を、反応液にはジェタノールアミンと塩酸をモル比1:1で混合した溶液を使用して検討した。モルタル粉末中のCaと、反応液中のClの割合がモル比で1:2となるようにそれらを混合し、15分間攪拌することでCaを抽出した後、吸引ろ過により反応液と残渣を分離した。得られた反応液にCO<sub>2</sub>を通気することで、反応液中に炭酸カルシウムを生成させ、これを固液分離することで人工炭酸カルシウムを得た。分離した反応液は再度、抽出用の反応液として循環利用した。本検討では、Caの抽出から炭酸塩化までの手順をサイクル0とし、その後サイクル1までの手順を繰り返した。

この操作により得られた反応液中のCa濃度とpHの変化を図-3に示す。抽出後には、モルタル粉末中からCaが抽出されることにより、反応液中のCa濃度が上昇するとともに、pHも上昇している。その後、抽出後から炭酸塩化後にかけては、反応液中のCaがCO<sub>2</sub>と反応し、人工

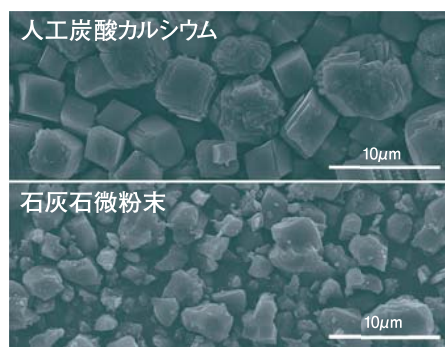


図-4 人工炭酸カルシウムと石灰石微粉末の電子顕微鏡画像

炭酸カルシウムとして析出することで、Ca濃度が低下するとともにpHも低下していることが示されている。また本技術では、Ca抽出と炭酸塩化が繰り返されること示されている。本結果をもとに、抽出前後のCa濃度差と、モルタル粉末中のCa含有量から、別途Caの抽出率を求めた

ところ、モルタル粉末中に含まれるCaの57%が抽出されていることが示されている。また、抽出されたCaの99%は、炭酸塩化のプロセスで人工炭酸カルシウムとして析出し、採取できることも示されている。

サイクル1で生成した人工炭酸カルシウムの電子顕微鏡画像を図-4に示す。本図には参考として、市販の石灰石微粉末の画像も併せて示す。本プロセスで生成した人工炭酸カルシウムは、X線回折分析により、鉱物相としてはほぼカルサイトであることを確認している。ここで得られた人工炭酸カルシウムは、石灰石微粉末に比べて大きな粒子が均一に生成しているように見て取れたが、特に粒度については炭酸塩化のプロセスにおける種々の条件によって変わることは予想される。

### 5-2 人工炭酸カルシウムを混合したセメントの強さ発現性

ここでは、人工炭酸カルシウムをセメント・コンクリート用混合材として用いた時の強さ発現性を検討するため、前節と同様のプロセスで合成した人工炭酸カルシウム、および比較用として石灰石微粉末を混合したセメントの強さを評価した例を示す。

本検討に用いた人工炭酸カルシウムと石灰石微粉末の特性を表-1に示す。pHスイング法を用いた間接炭酸塩化技術によって得られた人工炭酸カルシ

ウムの密度は2.70g/cm<sup>3</sup>であり、石灰石微粉末と近いものである。また、プレーン比表面積は2,470cm<sup>2</sup>/gであり、石灰石微粉末の4,690cm<sup>2</sup>/gと比べると粒度としては粗いものとなっている。圧縮強さの測定は、少量混合成分を含まない研究用普通ポルトランドセメントに対して人工炭酸カルシウム(C)および石灰石微粉末(L)を内割りで8~30%混合したモルタルについて行った。セメントの配合や圧縮強さの測定は、JIS R5201「セメントの物理試験方法」に準じている。

人工炭酸カルシウムを15%混合したセメントについて、材齢によるモルタル圧縮強さの変化を図-5に示す。人工炭酸カルシウムを混合したセメント(N85+C15)の圧縮強さは、石灰石微粉末を混合した場合(N85+L15)と比較して、材齢3日から28日までおおよそ同様の強さ発現性を示すことが確認された。また普通ポルトランドセメント(N100)と比較して、材齢3日、7日、28日で圧縮強さがそれぞれ13.2%、5.6%、10.9%低下することが示された。今回の結果の範囲では、材齢7日における強さの低下が小さいものとなっていた。

人工炭酸カルシウムを混合したセメントについて、材齢28日における人工炭酸カルシウムの混合率とモルタル圧縮強さ比(N100の圧縮強さを1として規格化)の関係を図-6に示す。本結果では、人工炭酸カルシウムの混合率が小さいほど、圧縮強さ比の低下の程度が小さいことが示された。また、人工炭酸カルシウムを混合したセメントでは、おおよそ石灰石微粉末を混合したセメントと近い強さ発現性が得られることが確認されている。なお、人工炭酸カルシウムを混合したセメントでは、石灰石微粉末に比べて圧縮強さ比はわずかに小さくなっている傾向も見られるが、これは今回の評価に用いた人工炭酸カルシウムのプレーン比表面積が

表-1 人工炭酸カルシウムと石灰石微粉末の特性

特性	人工炭酸カルシウム	石灰石微粉末
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.70	2.72
プレーン比表面積 (cm <sup>2</sup> /g)	2,470	4,690

石灰石微粉末より小さいことが影響している可能性も考えられる。

人工炭酸カルシウムはCa源の種類や合成の方法、条件などによって特性が大きく異なることも考えられるため、今後もさらに幅広いデータの蓄積と検討は必要と思われるが、今回得られた結果の範囲では、前述の通り人工炭酸カルシウムがモルタルの圧縮強さに与える影響は石灰石微粉末とおおよそ同様のものとなっていた。

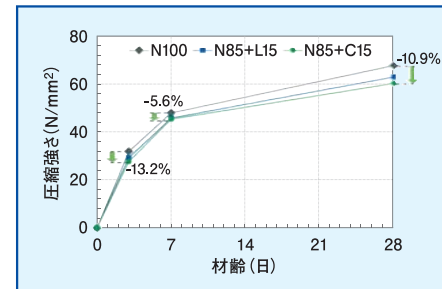


図-5 人工炭酸カルシウムを15%混合したセメントの材齢によるモルタル圧縮強さの変化

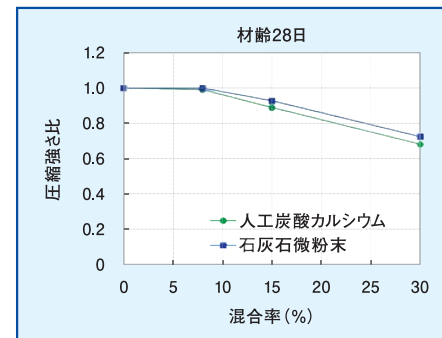


図-6 材齢28日における人工炭酸カルシウムの混合率とモルタル圧縮強さ比の関係

## 6. おわりに

人工炭酸カルシウムは、産業廃棄物・副産物由来のCaを利用してCO<sub>2</sub>を固定化することが可能であり、本稿で説明してきた通りCO<sub>2</sub>排出量の削減と資源循環を同時に果たせる材料である。昨今ではCO<sub>2</sub>排出量を削減するセメント・コンクリート用混合材としての研究開発も進展しており、建設分野における脱炭素化の新たな選択肢として期待が高まっている。一方で、実用化に当たっては、建設材料としての人工炭酸カルシウムの特性や、混合材としての性能に関する知見はまだ十分とは言えず、制度面や規格面も含めてさらに検討していく必要があるものと思われる。今後も技術の確立に向け、研究が一層発展していくことが期待される。

## 謝辞

5章の「当社における間接炭酸塩化技術と人工炭酸カルシウムに関する検討」では、共同研究者として、公財)地球環境産業技術研究機構(RITE)の皆様より貴重な知見や技術的な支援をいただきました。記して謝意を表します。

## 【参考文献】

- 1) 石田哲也ほか:物質移動則と化学平衡論に基づく空隙水のpH評価モデル,土木学会論文集, Vol.648, pp.203-215, 2000
- 2) 葛間雄飛ほか:加熱炭酸化処理による廃コンクリートへのCO<sub>2</sub>固定化に及ぼす処理条件の検討,セメント・コンクリート論文集, Vol.78, pp.474-480, 2024
- 3) 石井祐輔ほか:CO<sub>2</sub>有効利用技術を活用した材料を用いた低炭素型舗装の試験施工,太平洋セメント研究報告,第187号, pp.34-43, 2024
- 4) 佐々木猛ほか:コンクリートスラッジを用いた炭酸塩化およびその利活用~エコタンカル®, PAdeCS®~,アジア太平洋研究,特別号, pp.49-59, 2022
- 5) Cleiton Kunzler et al.:CO<sub>2</sub> storage with indirect carbonation using industrial waste, Energy Procedia, Vol.4, pp.1010-1017, 2011
- 6) Hsing-Jung Ho et al.:Circular indirect carbonation of coal fly ash for carbon dioxide capture and utilization, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol.10, pp.1-14, 2022
- 7) Satoshi Kodama et al.:Development of a new pH-swing CO<sub>2</sub> mineralization process with a recyclable reaction solution, Energy, Vol.33, pp.776-784, 2008

- 8) M. de Beer et al.:Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste, Waste Management, Vol.46, pp.619-627, 2015
- 9) Amin Azdarpour et al.:A review on carbon dioxide mineral carbonation through pH-swing process, Chemical Engineering Journal, Vol.279, pp.615-630, 2015
- 10) 社団法人セメント協会:石灰石微粉末専門委員会報告書, 2001
- 11) コンクリート工学会:コンクリートにおける石灰石微粉末の実用性に関する研究委員会報告書, 2025
- 12) 田中寛人ほか:CCU粉体を混入した低炭素型のコンクリートの品質・施工性に関する検討, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.1393-1398, 2024
- 13) 古川雄太ほか:軽質炭酸カルシウムおよび酸化カルシウムが高炉スラグ微粉末を高含有したコンクリートに及ぼす影響に関する研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.1375-1380, 2024
- 14) 梅津真見子ほか:廃石膏ボードを原料とした合成炭酸カルシウムを添加したコンクリートの基本的品質, コンクリート工学年次論文集, Vol.46, No.1, pp.91-96, 2024
- 15) 大西里沙ほか:pHスイングを利用したセメント系材料からのCa抽出・CO<sub>2</sub>炭酸塩固定化に関する研究~反応液組成の影響~,第150回無機マテリアル学会学術講演会講演要旨集, pp.13-14, 2025
- 16) 山崎里沙ほか:ジェタノールアミン系反応液を用いたpHスイング法によるCa抽出・CO<sub>2</sub>炭酸塩固定化に関する研究,第151回無機マテリアル学会学術講演会講演要旨集, pp.65-66, 2025

やまざき・りさ

## 【著者略歴】

2023年 太平洋セメント株式会社入社  
現在 同社GX推進部カーボンニュートラル技術開発グループ企画管理チーム

ほしの・せいいち

## 【著者略歴】

1996年 日本セメント株式会社(現 太平洋セメント株式会社)入社  
現在 同社GX推進部カーボンニュートラル技術開発グループ企画管理チームリーダー