

明 細 書

発明の名称：

ポルトランドセメントクリンカー、セメント組成物、及びポルトランドセメントクリンカーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、新規なセメントクリンカーおよびセメント組成物に係る。詳しくは従来よりも低温で焼成可能な組成において、良好な長期強度発現性を示すセメントクリンカーおよびセメント組成物に係る。

背景技術

[0002] セメント産業は、大量生産・大量消費型産業であり、近年のCO₂排出量などの環境問題から省資源・省エネルギーは最重要課題となっている。例えば、最も大量に製造されているポルトランドセメントは所定の化学組成に調整された原料を1450℃～1550℃もの高温で焼成してクリンカーとする必要があり、焼成工程が最もエネルギー消費の大きい工程である。すなわち、クリンカーの焼成温度を低減することができればエネルギー削減につながる。クリンカーの焼成温度低減には、低温焼成クリンカーとしてクリンカーの主要鉱物であるC₄AF（4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃）を増加させる技術が開発されている（特許文献1参照）。

[0003] また、資源循環の観点からも廃棄物・副産物等の有効利用は重要な課題となっている。セメント産業、セメント製造設備の特徴を生かし、セメント製造時に原料や熱エネルギー源として廃棄物を有効利用あるいは処理を行なうことは、安全かつ大量処分が可能という観点から有効とされている。廃棄物、副産物はAl₂O₃含有量が高いものが多く、上記したC₄AFを増やす系においては、該セメントクリンカーのAl₂O₃含有量が従来のポルトランドセメントクリンカーよりも増加することから、廃棄物・副産物を従来のポルトランドセメントクリンカーよりも多く使用することが可能となる。この点においても特許文献1記載の低温焼成クリンカー（以下、単に低温焼成クリン

カーともいう。)は優れている。

[0004] クリンカー鉱物のうち C_3A ($3CaO \cdot Al_2O_3$)や C_4AF を多くしたクリンカーは、 Al_2O_3 や Fe_2O_3 の含有量が多くなるため、これら成分を含む廃棄物・副産物を多く使用可能であるという点でも有利である(例えば、特許文献2)。

[0005] 一方で廃棄物・副産物を活用することで、廃棄物・副産物に含有する成分がセメントクリンカー中に持ち込まれる。セメントクリンカーの主要成分である CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 だけでなく、その他の少量成分もクリンカーの易焼成および実鉱物組成やセメントの物性に影響するため、少量成分の適切な管理が求められる。低温焼成クリンカーにおいても、少量成分がセメントの物性に及ぼす影響について結果が開示されている(例えば、非特許文献1)。この文献によれば、低温焼成クリンカー中の MnO の含有量を増加させることにより、材齢28日以降の長期の圧縮強度が増加するという結果が示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-224504号公報

特許文献2：特開2004-352515号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：大田将巳ほか，第75回セメント技術大会講演要旨，pp20-21(2021)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 低温焼成クリンカーは低温で焼成でき、 Al_2O_3 や Fe_2O_3 を含有する廃棄物の使用量も多くできる。しかしながら、従来から汎用されてきた C_3A と C_4AF の合計量が20質量%以下程度のポルトランドセメントクリンカーに比べて、長期強度に寄与するとされている C_2S ($2CaO \cdot SiO_2$)量を

減らしており、その結果として長期の強度が若干低い傾向があった。非特許文献1のように低温焼成クリンカー中のMnO含有量を調整することにより、長期の強度を増加させることが可能であるが、その他の少量成分を用いた場合に長期の強度がどうなるかは不明である。そこで本発明は、長期材齢のセメント強度発現性が良好な低温焼成クリンカー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

- [0009] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討を進め、前記組成のクリンカーにおいて、BaO含有量を0.8～1.4質量%に調整することで、BaOを含まないか、ほとんど含まない低温焼成クリンカー（以下、単にBaOをほとんど含まない低温焼成クリンカーとも称す。）に比べて良好な長期強度発現性を示すことを見出し、本発明の完成に至った。
- [0010] 第一の本発明は、ボーグ式により算出された C_3A および C_4AF の合計量が22質量%以上、 C_3S （ $3C_3S \cdot SiO_2$ ）量が60質量%以上、鉄率（I.M.）が1.3以下であり、かつBaO含有量が0.8～1.4質量%であるポルトランドセメントクリンカーである。 C_4AF 量が15質量%以上であることが好ましい。また、 C_3S および C_2S の合計量が69質量%以上であることが好ましい。
- [0011] また第二の本発明は、上記、ボーグ式により算出された C_3A および C_4AF の合計量が22質量%以上、 C_3S 量が60質量%以上、鉄率（I.M.）が1.3以下であり、かつBaO含有量が0.8～1.4質量%であるポルトランドセメントクリンカーに対して石こうが加えられたセメント組成物である。該セメント組成物は高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュおよび石灰石からなる群から選ばれるいずれか1種以上の混合材を含むことが好ましい。
- [0012] さらに、第三の本発明は、CaO源と SiO_2 源、 Al_2O_3 源、 Fe_2O_3 源、及びBaO源を、
ボーグ式により算出される、 C_3A および C_4AF の合計量が22質量%

以上、 C_3S 量が60質量%以上、鉄率（I.M.）が1.3以下となり、
かつポルトランドセメントクリンカー中のBaO含有量が0.8～1.4
質量%となるように配合し、
1300℃以上1400℃未満で焼成する、ポルトランドセメントクリン
カーの製造方法である。

[0013] 好ましくは、ポルトランドセメントクリンカーは、 C_3A および C_4AF の
合計量が22質量%以上で32質量%以下、 C_3S 量が60%質量以上で70
質量%以下、 C_2S 量が3質量%以上で18質量%以下であり、 C_3A および
 C_4AF の合計量と、 C_3S 量と、 C_2S 量の和が100質量%以下である。

[0014] この明細書での、ポルトランドセメントクリンカーに関する記載は、セメ
ント組成物にもポルトランドセメントクリンカーの製造方法にもそのまま当
てはまる。組成は原則として質量%で示し、組成の範囲を上限と下限で指定
した場合、上限と下限を含むものとする。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、従来のセメントクリンカーよりも低温で焼成することが
可能であり、かつ廃棄物使用量を増大させることが可能であり、さらにはBa
Oをほとんど含まない低温焼成クリンカーに比べて良好な長期強度（28
日後モルタル圧縮強度）発現性を示すクリンカーが得られる。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明のポルトランドセメントクリンカー（以下、単に「セメントクリン
カー」と記す）における C_3A 、 C_4AF 、 C_3S および C_2S 量は、ボーグ（
Bogue）式によって求められるものである。

[0017] ボーグ式は、係数・諸比率とならんで利用され、主要化学分析値を用いて
およその主要化合物組成を算出する計算式であり、当業者には周知の式であ
るが、念のため、以下にボーグ式によるセメントクリンカー中の各鉱物量の
求め方を記しておく。

$$C_3S \text{ 量} = (4.07 \times CaO) - (7.60 \times SiO_2) - (6.72 \times Al_2O_3) - (1.43 \times Fe_2O_3)$$

$$C_2S \text{ 量} = (2.87 \times SiO_2) - (0.754 \times C_3S)$$

$$C_3A \text{ 量} = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3)$$

$$C_4AF \text{ 量} = 3.04 \times Fe_2O_3$$

[0018] また鉄率 (I.M.) は、水硬率 (H.M.) ケイ率 (S.M.)、活動係数 (A.I.) および石灰飽和度 (L.S.D.) とならんで、主要化学成分値を用いて求められ、セメントクリンカー製造管理のための特性値として、回数・諸比率の一つとして利用されており、当業者には周知の係数であるが、念のため、以下に当該鉄率の計算方法を他の係数値と併せて記しておく。

$$\text{水硬率 (H.M.)} = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$\text{ケイ酸率 (S.M.)} = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$\text{鉄率 (I.M.)} = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

$$\text{活動係数 (A.I.)} = SiO_2 / Al_2O_3$$

$$\text{石灰飽和度 (L.S.D.)} = CaO / (2.8 \times SiO_2 + 1.2 \times Al_2O_3 + 0.65 \times Fe_2O_3)$$

[0019] なお、上記中の「CaO」、「SiO₂」、「Al₂O₃」および「Fe₂O₃」は、それぞれ JIS R 5202「ポルトランドセメントの化学分析法」や JIS R 5204「セメントの蛍光 X 線分析法」などに準拠した方法により測定できる。

[0020] 上述の通り、本発明のセメントクリンカーにおいては、C₃A、C₄AF の量はその合計が 22 質量%以上でなくてはならない。これらの量が 22%を下回ると強度発現性などの物性の良好なセメントクリンカーを低温の温度で焼成して得ることが困難になる。より好ましい合計量は 24 質量%以上である。なお、後述するように高い強度発現性を得るためには C₃S が 60 質量%以上必要である。よって、C₃A および C₄AF の合計量は 40%が上限となる。好ましくは 35 質量%以下、より好ましくは 32 質量%以下、特に好ましくは 28 質量%以下である。またこの両成分のうち、C₄AF は、低温でも十分に焼結させることができ、かつセメントクリンカー中の f-CaO 量を少なくできる点で、単独で 15 質量%以上存在することが好ましい。

- [0021] C_3S 量は本発明のセメントクリンカーを用いたセメント組成物（以下、単に「セメント」）の強度発現性に対して極めて重要である。この量が60%を下回ると C_3A および C_4AF の合計量および後述する鉄率を所定の範囲にしても良好な強度発現性を得られない。 C_3S 量は62質量%以上であることが好ましく、63質量%以上であることが特に好ましい。なお上述した C_3A および C_4AF の合計量は少なくとも22%であるから、 C_3S 量の上限は78%となる。凝結の開始から終結までの時間のある程度確保するために、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。
- [0022] 本発明のセメントクリンカーにはさらに C_2S が含まれていてもよい。その量は18質量%以下であり、好ましくは15質量%以下であり、3質量%以上であることが好ましい。長期強度を得るという観点から、特に好ましくは C_3S 量との合計量が69質量%以上となる量である。
- [0023] 本発明のセメントクリンカーの鉄率（I.M.）は1.3以下である。鉄率が1.3を超えると、本発明のセメントクリンカーにおける他の要件を満足していても十分な強度発現性（より具体的には、例えばモルタル強さ発現）を得ることができない。さらに鉄率が1.3を超える場合、凝結開始から終結までの時間が長くなりすぎる傾向にあり、この点からも鉄率は1.3以下とする。より好ましい鉄率の範囲は1.0～1.3であり、特に好ましくは1.14～1.27である。
- [0024] 水硬率およびケイ酸率は特に限定されるものではないが、各種物性のバランスに優れたものとするために、水硬率は好ましくは1.8～2.2、特に好ましくは1.9～2.1であり、またケイ酸率は好ましくは1.0～2.0、特に好ましくは1.1～1.7である。
- [0025] 本発明のセメントクリンカーにおいて最も重要なことは、BaOの含有量を0.8～1.4質量%とすることである。なお、セメントクリンカー中のBaOは、一般的な蛍光X線分析装置を用いて測定を行えばよく、例えば検量線法などの定量分析により、BaOの含有量を測定することができる。
- [0026] 上記組成のセメントクリンカーを一般的な原料で調製すると、該セメント

クリンカーは BaO を含まないか、ほとんど含まない。それに対し、BaO が 0.8 ~ 1.4 質量% となるように調整することにより、BaO 含有量をほとんど含まない低温焼成クリンカーに比べて良好な長期強度発現性を示す。ここで良好な長期強度発現性を示すのは、低温焼成クリンカー中の C_2S は β 相が主体であるが、Ba 成分により α または α' 相に安定化し、水和反応性が向上するためであると推測される。より好ましい BaO 含有量は、0.8 ~ 1.3 質量% であり、特に好ましい BaO 含有量は、0.9 ~ 1.2 質量% である。

[0027] 上記範囲で BaO を含む本発明のセメントクリンカーは、BaO をほとんど含まない低温焼成クリンカーに比べて良好な強度発現性を示すという特徴を有する。

[0028] 本発明のセメントクリンカーは、従来の一般的なポルトランドセメントクリンカーに比べて低温での焼成で製造できる。即ち、従来、普通ポルトランドセメントクリンカーは焼成に 1450℃ 前後の温度を必要としたが、本発明のセメントクリンカーは 1300 ~ 1400℃ の温度で焼成して得ることが可能である。

[0029] 本発明でのセメントクリンカーを製造する方法は特に限定されることがなく、公知のセメント（クリンカー）原料を、上記各鉱物比率および係数となるように所定の割合で調製混合し、公知の方法（例えば、SPキルンやNSPキルン等）で焼成することにより容易に得ることができる。

[0030] 当該セメント原料の調製混合方法も公知の方法を適宜採用すればよい。例えば、事前に廃棄物、副産物およびその他の原料（石灰石、生石灰、消石灰等の CaO 源、珪石等の SiO_2 源、粘土等の Al_2O_3 源、銅カラミ、チタンカラミ等のカラミ等の Fe_2O_3 源など）の組成を測定し、これら原料中の各成分割合から上記範囲になるように各原料の調合割合を計算し、その割合で原料を調合すればよい。

[0031] なお、本発明のセメントクリンカーの製造に用いる原料は、従来セメントクリンカーの製造において使用される原料と同様なものが特に制限なく使用

される。廃棄物、副産物等を利用することも、無論可能である。

[0032] 本発明のセメントクリンカーの製造において、廃棄物、副産物等から一種以上を使用することは、廃棄物、副産物等の有効利用を促進する観点から好ましいことである。使用可能な廃棄物・副産物をより具体的に例示すると、高炉スラグ、製鋼スラグ、非鉄鉱滓、石炭灰、下水汚泥、浄水汚泥、製紙スラッジ、建設発生土、鋳物砂、ばいじん、焼却飛灰、溶融飛灰、塩素バイパスダスト、木屑、廃白土、ボタ、廃タイヤ、貝殻、都市ごみやその焼却灰等が挙げられる（なお、これらの中には、セメント原料になるとともに熱エネルギー源となるものもある）。

[0033] 特に本発明のセメントクリンカーは、 C_3A および C_4AF という Al_2O_3 をその構成元素とする鉱物を多く含む。そのため、従来のセメントクリンカーに比べて、 Al_2O_3 分の多い廃棄物・副産物をより多く使用して製造できるという利点を有する。

[0034] 上記のような天然原料、廃棄物・副産物原料を用いてボグ式による化合物組成や諸比率を調整すると、そのままでは焼成後に得られるセメントクリンカー中のBaO含有率は0.7%に達することがない。そのため、セメントクリンカー中のBaO含有量の調整は、上記した廃棄物、副産物や天然原料に加えてBaO原料をそれぞれ分析し、所定のBaO含有量となるように各原料の配合比率を調整すればよい。廃棄物、副産物等の有効利用を促進する観点からは、BaO含有率が高い廃棄物や副産物を従来より若干多めに使用して製造することが好ましい。BaO原料としては、硫酸バリウム、炭酸バリウム、塩化バリウム、水酸化バリウム等や、これらを含む産業廃棄物、一般廃棄物およびバリウムで汚染された土壌を使用することができ、具体的にはブラウン管パネルガラスや下水汚泥焼却灰等が挙げられる。

[0035] ただし、クリンカーの焼成条件によっては若干のズレが生じることもあるから、最終的には焼成後のクリンカーを分析して化学組成を決定する必要がある。

[0036] 本発明のセメントクリンカーは、従来公知のセメントクリンカーと同様、

石こうと共に粉砕または個別に粉砕した後、混合することにより、セメントとすることができる。当該セメントとしては、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメントが挙げられる。またポルトランドセメントとする以外にも、各種混合セメントや、土壌固化材等の固化材の構成成分として使用することも可能である。

[0037] 石こうを加えてセメント組成物とする場合、使用する石こうについては、二水石こう、半水石こう、無水石こう等のセメント製造原料として公知の石こうが特に制限なく使用できる。石こうの添加量は、ポルトランドセメントの場合、そのなかの SO_3 量が1.5～5.0質量%となるように添加することが好ましく、1.8～3質量%となるような添加量がより好ましい。上記セメントクリンカーおよび石こうの粉砕方法については、公知の技術が特に制限なく使用できる。

[0038] また、当該セメント組成物には、高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ、炭酸カルシウム、石灰石等の混合材や粉砕助剤を適宜添加して混合粉砕するか、粉砕後に混合材と混合してもよい。また塩素バイパスダスト等を混合してもよい。

[0039] セメント組成物の粉末度は、特に制限されないが、ブレン比表面積で $2800 \sim 4500 \text{ cm}^2/\text{g}$ に調整されることが好ましい。

[0040] さらに必要に応じ、粉砕後に高炉スラグ、フライアッシュ等を混合し、高炉スラグセメント、フライアッシュセメント等にすることも可能である。

実施例

[0041] 以下、実施例により本発明の構成および効果を説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0042] (比較例1、2および実施例1、2)

廃棄物を含む工業原料および試薬の BaCO_3 を用いて、セメントクリンカー原料を調整し、 1360°C で100分間焼成し、セメントクリンカーを得た。焼成後に得られたクリンカーの化学組成を表1に、ボーグ式による鉱物組成および係数・諸比率を表2に示す。このセメントクリンカー100質量

部に対して2水石こう2.2質量部、半水石こう1.8質量部を混合し、ブレン比表面積が $3200 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるように粉碎し、各セメントを製造した。各セメントのモルタル圧縮強さの測定結果を表3に示す。

[0043] なお、各種測定方法は以下の方法による。

(1) セメントクリンカー原料およびセメントクリンカーのBaO以外の化学組成の測定：JIS R 5204に準拠する蛍光X線分析法により測定した。

(2) セメントクリンカーのBaO量の測定：走査型蛍光X線分析装置（株式会社リガク製、ZSX Primus IV）を用いて、検量線法による定量分析により測定した。

(3) モルタル圧縮強さの測定：JIS R 5201に準拠する方法により測定した。

[0044] [表1]

	化学組成 (%)												
	BaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SrO	Cl
比較例1	0.0	19.60	7.00	5.81	65.54	0.87	0.18	0.17	0.29	0.34	0.12	0.04	0
比較例2	0.59	19.70	7.06	5.58	65.40	0.89	0.15	0.16	0.31	0.35	0.12	0.04	0
実施例1	0.89	19.81	7.04	5.59	65.21	0.90	0.16	0.18	0.33	0.37	0.13	0.04	0
実施例2	1.15	19.75	7.01	5.56	65.34	0.90	0.15	0.18	0.35	0.36	0.12	0.04	0

[0045] [表2]

	Bogue式による鉱物組成				係数・諸比率		
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	H.M.	S.M.	I.M.
比較例1	63	9	9	17	2.03	1.55	1.25
比較例2	61	11	9	17	2.02	1.56	1.27
実施例1	60	12	9	17	2.01	1.57	1.26
実施例2	61	11	9	17	2.02	1.57	1.26

[0046]

[表3]

	28日 モルタル圧縮強さ (N/mm ²)
比較例1	58.3
比較例2	58.0
実施例1	60.2
実施例2	60.0

[0047] 比較例1は、BaOを含んでいない低温焼成クリンカーである。即ち、各実施例・比較例の結果の良否は、この比較例1の結果を基準として論じることになる。

[0048] 比較例2は、BaO含有量が0.7質量%未満のものであり、28日後のモルタル圧縮強さは比較例1と同等の値となっている。

[0049] 実施例1および2は本発明に係るものであり、セメントの28日後のモルタル圧縮強さは、比較例1を超える値を示している。

請求の範囲

- [請求項1] ボーグ式により算出された、 C_3A および C_4AF の合計量が22質量%以上、 C_3S 量が60質量%以上、鉄率（I.M.）が1.3以下であり、かつBaO含有量が0.8～1.4質量%のポルトランドセメントクリンカー。
- [請求項2] C_4AF 量が15質量%以上であることを特徴とする、請求項1記載のポルトランドセメントクリンカー。
- [請求項3] C_3S および C_2S の合計量が69質量%以上であることを特徴とする、請求項1または2記載のポルトランドセメントクリンカー。
- [請求項4] C_3A および C_4AF の合計量が22質量%以上で32質量%以下、 C_3S 量が60%質量以上で70質量%以下、 C_2S 量が3質量%以上で18質量%以下であり、 C_3A および C_4AF の合計量と、 C_3S 量と、 C_2S 量の和が100質量%以下であることを特徴とする、請求項1記載のポルトランドセメントクリンカー。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれかに記載のポルトランドセメントクリンカーに対して石こうが加えられたセメント組成物。
- [請求項6] 高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュおよび石灰石からなる群から選ばれるいずれか1種以上の混合材を更に含む請求項5記載のセメント組成物。
- [請求項7] CaO源と SiO_2 源、 Al_2O_3 源、 Fe_2O_3 源、及びBaO源を、
 ボーグ式により算出される、 C_3A および C_4AF の合計量が22質量%以上、 C_3S 量が60質量%以上、鉄率（I.M.）が1.3以下となり、
 かつポルトランドセメントクリンカー中のBaO含有量が0.8～1.4質量%となるように配合し、
 1300℃以上1400℃未満で焼成する、ポルトランドセメントクリンカーの製造方法。

[請求項8] C a O源とS i O₂源、A l₂O₃源、F e₂O₃源、及びB a O源を、
 C₃AおよびC₄A Fの合計量が22質量%以上で32質量%以下、
 C₃S量が60%質量以上で70質量%以下、
 C₂S量が3質量%以上で18質量%以下であり、
 かつC₃AおよびC₄A Fの合計量と、C₃S量と、C₂S量の和が100質量%以下となるように配合することを特徴とする、請求項7記載のポルトランドセメントクリンカーの製造方法。