

明 細 書

発明の名称：

セメントクリンカー、その製造方法、およびセメント組成物

技術分野

[0001] 本発明は、セメントクリンカーおよびその製造方法、並びにセメント組成物に関する。詳しくは、従来よりも低温で焼成しても良好な物性を発現する新規組成のセメントクリンカー、該クリンカーを含有するセメント組成物に関する。

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、省資源・省エネルギーは、これまでも、そしてこれからも最重要課題であり続けると考えられる。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を製造するためには、所定の化学組成に調製された原料を、 $1450^{\circ}\text{C}\sim 1550^{\circ}\text{C}$ もの高温で焼成してクリンカーとする必要があり、この温度を得るためのエネルギーコストは膨大なものとなる。

一方、近年の地球環境問題と関連して、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燃料として廃棄物を有効利用あるいは処理を行うことは、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（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-352515号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 廃棄物、副産物等の中で、都市ごみ焼却灰、高炉水砕スラグ、高炉徐冷スラグ等、特に石炭灰等は、通常のセメントクリンカー組成に比べ、酸化アル

ミニウム (Al_2O_3) 含有量が多い。 Al_2O_3 含有量が多い廃棄物、副産物等の使用量を増加させた場合、セメントクリンカーを構成する鉱物のうち C_3A 含有量が増加することになる。当該 C_3A は、 C_4AF と並び間隙相と呼ばれ、その量が多くなるとクリンカーの焼成温度を低くできるという利点があるが、一方で、セメントの強度に対して重要なクリンカーを構成する他の鉱物 (C_3S 、 C_2S) の量に影響を与え、セメント物性に影響が生じる。

[0005] そこで、本発明は、従来のセメントに比べ、廃棄物の使用量を増やすことが可能であり、しかも、フッ化カルシウム等の鉱化剤 (Mineralizer) を使用することなく、製造時の焼成温度を低減することができ、かつ、従来のものと同様に良好な強度発現特性を有する、新規な組成のセメント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

[0006] 本発明者等は上記課題を解決するため鋭意検討を進め、クリンカーの鉄率 (Iron Modulus: I. M.) を一定値以下にすると、 C_3A や C_4AF が多い場合でも良好な強度を発現することを見出し、さらに検討を進めた結果、本発明を完成した。

[0007] 即ち、本発明により、ボーグ式により算出されるアルミン酸三カルシウム (C_3A) および鉄アルミン酸四カルシウム (C_4AF) の合計量が 22 質量%以上、ケイ酸三カルシウム (C_3S) 量が 60 質量%以上であり、かつ、鉄率 (I. M.) が 1.3 以下であることを特徴とするセメントクリンカーが提供される。

上記セメントクリンカーの発明において、

- 1) C_4AF 量が、15 質量%以上であること
 - 2) C_3S およびケイ酸二カルシウム (C_2S) の合計量が、69 質量%以上であること
- が好適である。

[0008] 本発明により、また、上記記載のセメントクリンカー、およびセッコウを含有することを特徴とするセメント組成物が提供される。当該セメント組成

物は、更に、高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石からなる群から選ばれる少なくとも１種の混合材を含むことが好適である。

本発明により、更に、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、かつ鉄率（ $I.M.$ ）が１．３以下となるように原料を調製し、該原料を１３００～１４００℃で焼成することを特徴とするセメントクリンカーの製造方法が提供される。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、従来のセメントクリンカーよりも、原料としての廃棄物の使用量を増量することができ、かつ、焼成温度を１３００～１４００℃程度まで低下させることが可能となる。さらに、高温で焼成する従来公知の組成のセメントクリンカーに比べても、遜色のない強度発現特性が得られる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明における C_3A 、 C_4AF および C_3S の各量は、ボーグ（Bogue）式によって算出される値であり、後述する係数・諸比率（Modulus）とならんでクリンカーの製品管理ならびに製造工程における管理特性値として利用される、主要鉱物の組成（含有量）を示す値である。

ボーグ式は、主要化学成分の組成値（単位：質量％）を用いて主要鉱物の組成を近似的に算出する計算式であり、当業者には周知の式である。以下に、ボーグ式によるクリンカー中の各鉱物量の求め方を記す。単位は、何れも質量％である。

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

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

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

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

[0011] 鉄率（ $I.M.$ ）は、水硬率（Hydraulic Modulus： $H.M.$ ）、ケイ酸率（Silica Modulus： $S.M.$ ）、活動係数（Activity Index： $A.I.$ ）および石灰飽和度（Lime Saturation Degree： $L.S.D.$ ）とともに、係数・諸比率の一つである。該係数・諸比率は、クリンカーを製造管理するた

めに使用されている特性値であり、前記ボーグ式による鉱物組成と同様に、主要化学成分の組成値を用いて求められる。鉄率及びその計算方法は当業者には周知であるが、以下に、他の係数・諸比率の計算方法と併せて記す。

$$[0012] \text{ 水硬率 (H. M.) } = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{ケイ酸率 (S. M.) } = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{活動係数 (A. I.) } = \text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{鉄率 (I. M.) } = \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\text{石灰飽和度 (L. S. D.)}$$

$$= \text{CaO} / (2.8 \times \text{SiO}_2 + 1.18 \times \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

なお、上記式中の「CaO」、「SiO₂」、「Al₂O₃」および「Fe₂O₃」は、それぞれ J I R 5 2 0 2 「ポルトランドセメントの化学分析法」や J I R 5 2 0 4 「セメントの蛍光 X 線分析法」などに準拠した方法により得られる、各化学成分の組成を質量%で表した値である。

[0013] 本発明のセメントクリンカーは、CaO、SiO₂、Al₂O₃およびFe₂O₃を主要化学成分とし、その他の成分として、MgO、NaO、K₂O等の酸化物を微量含有しているものであるが、以下に示すボーグ式で算出される鉱物組成並びに鉄率 (I. M.) に特徴がある。

[0014] 本発明のセメントクリンカーは、C₃A、およびC₄AFの量はその合計が22質量%以上であることが必要である。これらの量が22質量%を下回ると、強度発現特性などの物性が良好なセメントクリンカーを、1300～1400℃の、従来より低い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特性を得るためにはC₃Sが60質量%以上必要である。従って、C₃AおよびC₄AFの合計量は40質量%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。

これら両成分のうち、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遊離酸化カルシウム (f-CaO) 量を少なく

できる観点から、単独で15質量%以上存在することが好ましい。

[0015] 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」ともいう）の強度発現特性に対して極めて重要である。この量が60質量%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たとしても良好な強度発現特性が得られない。 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質量%であるから、 C_3S 量の上限は78質量%となる。凝結の開始から終結までの時間（以下、凝結時間ともいう）を確保するために、70質量%以下が好ましく、65質量%以下がより好ましい。

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3質量%以上18質量%以下であることが好ましい。長期強度を得るという観点から、該 C_2S と C_3S 量との合計量が69質量%以上となることが、特に好ましい。

[0016] 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鉄率（I. M.）を1.3以下とすることにある。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特性（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以下とする必要がある。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。

[0017] 水硬率及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。

[0018] 本発明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、公知のセメント原料を、前記本発明に特定した各鉱物組成及び係数となるように所定の割合で調製混合し、サスペンションプレヒーター方式、ニュー

サスペンションプレヒーター方式等の公知の方法で焼成することにより製造することができる。

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、石炭灰等の Al_2O_3 源、銅カラム、高炉スラグ等の Fe_2O_3 源など）の化学成分を分析し、これら原料中の各成分割合から本発明に特定した前記各要件を満たすように、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。なお、本発明の製造方法で用いる原料は、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。

[0019] 本発明の製造方法において、廃棄物、副産物等から一種以上の廃棄物を使用することは、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、鑄物砂、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。

特に本発明のセメントクリンカーは、 C_3A および C_4AF というアルミニウム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、アルミニウム分の多い廃棄物・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。

[0020] 本発明の製造方法で製造された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、セッコウと共に粉砕、或い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。

セッコウを加えてセメントとする場合、使用するセッコウとしては、二水セッコウ、半水セッコウ、無水セッコウ等のセメント製造原料として公知のセッコウが特に制限なく使用できる。セッコウの添加量は、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セッコウ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。

[0021] 上記セメントには、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。

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、各々、高炉スラグセメント、フライアッシュセメント等にもすることも可能である。セメントの粉末度は、特に制限されないが、ブリーン比表面積で2800～4500 cm^2/g に調整されることが好ましい。

実施例

[0022] 以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。また、実施例の中で説明されている特徴の組み合わせすべてが本発明の解決手段に必須のものとは限らない。

[0023] 実施例 1

CaO 源として石灰石を75.98質量部、 SiO_2 源として珪石を4.41質量部、 Al_2O_3 源として石灰灰を14.75質量部、 Fe_2O_3 源として銅カラムミを4.85質量部で混合した後、1350℃で90分間焼成し、セメントクリンカーを得た。得られたセメントクリンカーの化学組成、ボーグ

式による鉱物組成、係数・諸比率{水硬率（H. M.）、ケイ酸率（S. M.）、鉄率（I. M.）}は表1に示すとおりである。このセメントクリンカーに SO_3 換算で $2 \pm 0.2\%$ となるようにセッコウを添加し、Blaine法による比表面積が $3200 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ となるように混合粉碎してセメントを製造した。

上記セメントを用いて、モルタル圧縮強さ及び凝結時間を、以下の方法で測定した。結果を表2に示す。

〔各種測定方法〕

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

（２）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。

（３）凝結時間：JIS R 5201に準拠する方法により測定した。

[0024] 実施例2～12、比較例1～8

各原料の配合量、焼成温度を変えた以外は、実施例1と同様にしてセメントクリンカー並びにセメントを製造した。得られたセメントクリンカーのボーグ式による鉱物組成その他を表1に、セメントの物性を表2に示す。

なお、表1および2において、従来から存在する標準的な組成のセメントクリンカーを標準的な温度で焼成したものを参考例として示した。各実施例、比較例の結果は、この参考例を基準として論じる。

[0025]

[表1]

	焼成 温度 (°C)	クリンカーの化学組成 (%)						Bogue式による鉱物組成 (%)					係数・諸比率		
		CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	C ₃ A+ C ₄ AF	H.M.	S.M.	I.M.
参考例	1450	67.01	21.76	5.73	3.16	0.92	0.3	64	14	9.8	9.6	19.4	2.19	2.45	1.81
実施例1	1350	64.82	18.90	7.11	6.25	1.09	0.43	63	7	8.3	19.0	27.3	2.01	1.41	1.14
実施例2	1350	65.46	19.87	6.53	5.40	1.05	0.39	64	9	8.2	16.4	24.6	2.06	1.67	1.21
実施例3	1350	66.02	19.40	6.48	5/3	1.05	0.38	70	3	8.1	16.3	24.4	2.11	1.64	1.21
実施例4	1350	65.50	19.36	7.06	5.31	0.99	0.42	64	7	9.7	16.1	25.8	2.06	1.57	1.33
実施例5	1350	64.88	18.64	7.53	5.94	1.09	0.44	63	6	9.9	18.1	28	2.02	1.38	1.27
実施例6	1350	64.78	18.24	7.72	6.30	1.03	0.46	64	4	9.8	19.2	29	2.01	1.30	1.23
実施例7	1350	64.34	17.97	7.92	6.62	1.12	0.47	63	4	9.8	20.1	29.9	1.98	1.24	1.20
実施例8	1350	63.89	17.39	8.28	7.19	1.14	0.5	62	3	9.8	21.9	31.7	1.94	1.12	1.15
実施例9	1350	66.22	20.08	5.63	5.14	0.98	1.0	72	4	6.2	15.6	21.8	2.15	1.86	1.10
実施例10	1350	65.95	19.81	5.83	5.43	1.00	1.0	71	3	6.3	16.5	22.8	2.12	1.76	1.08
実施例11	1350	65.33	18.88	7.32	5.46	1.01	1.0	65	5	10.2	16.6	26.8	2.06	1.48	1.34
実施例12	1350	65.53	20.70	5.60	5.11	1.00	1.0	64	11	6.2	15.5	21.7	2.09	1.93	1.10
比較例1	1350	66.84	21.69	5.79	3.18	0.92	0.34	64	14	10.0	9.7	19.7	2.18	2.42	1.82
比較例2	1350	66.09	20.64	6.43	4.16	0.96	0.36	63	12	10.0	12.6	22.6	2.12	1.95	1.55
比較例3	1350	65.68	19.89	6.87	4.82	0.99	0.39	63	10	10.1	14.7	24.8	2.08	1.70	1.43
比較例4	1350	66.34	21.71	5.28	4.13	0.98	0.3	64	14	7.0	12.6	19.6	2.13	2.31	1.28
比較例5	1350	66.22	21.74	5.21	4.13	0.98	0.3	63	15	6.6	13.0	19.6	2.12	2.29	1.22
比較例6	1350	66.11	21.75	5.03	4.57	0.97	0.29	63	15	5.6	13.9	19.5	2.11	2.27	1.10
比較例7	1350	64.29	20.88	6.57	5.44	1.05	0.39	51	21	8.2	16.5	24.7	1.96	1.74	1.21
比較例8	1400	63.56	23.1	7.07	3.52	0.99	0.3	31	43	12.8	10.7	23.5	1.89	2.18	2.01

[表2]

	モルタル圧縮強さ N/mm ²			始発から終結 までの凝結時間 (分)
	1日	3日	7日	
参考例	9.3	23.1	37.0	65
実施例1	10.2	25.9	40.9	55
実施例2	9.4	25.6	40.7	40
実施例3	11.3	27.9	41.2	25
実施例4	9.9	24.0	38.3	65
実施例5	8.7	25.4	40.6	35
実施例6	10.0	25.5	38.9	60
実施例7	8.1	24.3	39.4	40
実施例8	8.2	24.4	39.5	45
実施例9	12.4	28.5	41.0	60
実施例10	12.1	28.5	41.8	70
実施例11	9.5	24.5	38.1	55
実施例12	10.4	24.3	37.7	65
比較例1	7.4	18.1	29.5	65
比較例2	8.3	20.9	33.7	75
比較例3	7.9	23.0	36.3	80
比較例4	8.9	22.4	35.8	45
比較例5	9.1	22.8	36.6	60
比較例6	9.5	22.7	35.7	50
比較例7	7.0	19.1	31.0	55
比較例8	3.9	7.9	14.1	125

[0027] 実施例1～12は、本発明に関わるものであり、原料を1350℃と、参考例の組成のクリンカーよりも100℃低温で焼成している。いずれの場合にも、7日後のモルタル圧縮強度が参考例を超える値を示している。

[0028] 比較例1は、参考例1と同じ組成の原料を1350℃で焼成した例である。表2に示されているように、従来からある標準的な組成のセメントクリンカーでは、焼成温度を低くすると7日までのモルタル強さ発現が小さいことがわかる。

比較例 2 および 3 は、鉄率（I. M.）が 1.4 以上の場合の例である。表 2 に示すとおり 7 日までのモルタル強さ発現が小さい。また、凝結時間が、始発から終結まで参考例に比べて長くなってしまっていることもわかる。

比較例 4 ～ 6 は、 C_3A および C_4AF の合計量が 22 質量%を下回った場合の例である。この場合にも、7 日までのモルタル強さ発現が小さい。

比較例 7 は、 C_3S 量が 51 質量%であって、本発明で規定する 60 質量%よりもその含有量が小さい例である。この場合にもやはり、7 日までのモルタル強さ発現が小さい。

比較例 8 は、 C_3A および C_4AF の合計量が 22 質量%以上となっているものの、I. M. が 1.3 を越え、 C_3S 量が 31 質量%とその含有量が小さい例である。焼成温度を 1400℃にして、他の実施例、比較例よりも 50℃高くしたにも係わらず、7 日までのモルタル強さ発現が小さい。

請求の範囲

- [請求項1] ボーグ式により算出されるアルミン酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{C}_3\text{A}$) および鉄アルミン酸四カルシウム ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{C}_4\text{AF}$) の合計量が22質量%以上、ケイ酸三カルシウム ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 : \text{C}_3\text{S}$) 量が60質量%以上であり、かつ、鉄率 (I. M.) が1.3以下であることを特徴とする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記載のセメントクリンカー。
- [請求項3] C_3S およびケイ酸二カルシウム ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 : \text{C}_2\text{S}$) 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に記載のセメントクリンカー。
- [請求項4] 請求項1～3の何れか一項に記載のセメントクリンカー、およびセッコウを含有することを特徴とするセメント組成物。
- [請求項5] 更に、高炉スラグ、シリカ質混合材、フライアッシュ及び石灰石からなる群から選ばれる少なくとも1種の混合材を含むことを特徴とする請求項4に記載のセメント組成物。
- [請求項6] 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、かつ鉄率 (I. M.) が1.3以下となるように原料を調製し、該原料を1300～1400℃で焼成することを特徴とするセメントクリンカーの製造方法。