

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5924484号

(P5924484)

(45) 発行日 平成28年5月25日(2016.5.25)

(24) 登録日 平成28年4月28日(2016.4.28)

(51) Int.Cl.

C O 4 B 7/38 (2006.01)

F I

C O 4 B 7/38

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2012-77525 (P2012-77525)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成24年3月29日(2012.3.29)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2013-203645 (P2013-203645A)		東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(43) 公開日	平成25年10月7日(2013.10.7)	(74) 代理人	100088719
審査請求日	平成26年9月25日(2014.9.25)		弁理士 千葉 博史
		(72) 発明者	二宮 祐希
			埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地
			三菱マテリアル株式会社セメント研究所
			内
		(72) 発明者	田中 久順
			埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬2270番地
			三菱マテリアル株式会社セメント研究所
			内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメントクリンカ中の遊離石灰量の予想方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

クリンカ中の遊離石灰量 (f.CaO) を式(1)～式(3)に従って、 $0.5 < f.CaO < 1.0$  の範囲で予想することを特徴とするセメントクリンカ中の遊離石灰量の予想方法。

$$f.CaO = 0.29 \times e^{0.65 \times A} \quad (A = a \times SO_3 + b) \quad (1)$$

$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times HM - 9.2 \quad (2)$$

$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times HM + 28.4 \quad (3)$$

式(1)において、f.CaOは遊離石灰量、SO<sub>3</sub>はクリンカ中の三酸化硫黄量(wt%)、aは式(2)を満たす係数、bは式(3)を満たす係数、Fはクリンカ中のフッ素量(mg/kg)、tは1450を基準とした係数であって焼成温度Xのとき  $t = X / 1450$ 、HMは水硬率。

【請求項2】

クリンカ中のフッ素源である鉍化剤として用いられる蛍石ないしフッ素含有廃棄物の添加量に基づくフッ素量、およびクリンカ中のSO<sub>3</sub>源になる燃料の使用量ないし廃石膏の添加量に基づく三酸化硫黄量を上記式(1)～式(3)に代入してクリンカ中の遊離石灰量 (f.CaO) を予想する請求項1に記載するセメントクリンカ中の遊離石灰量の予想方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメントクリンカ中の遊離石灰量をクリンカ中の三酸化硫黄量およびフッ素量に基づいて予想する方法に関する。

# 【背景技術】

## 【0002】

セメント工場では石灰石、粘土、珪石および鉄原料等の混合粉碎物をSPキルンあるいはNSPキルンにおいて高温焼成して水硬性のクリンカを製造している。このクリンカ中の遊離石灰量はセメントの物性に影響を及ぼすため、工場においては遊離石灰量が一定範囲内に収まるようにクリンカを製造している。

## 【0003】

遊離石灰量を制御する方法としては、従来より、各原料の混合比率（原料混合物の化学成分の調整）、キルンに対する原料投入量、キルンの回転速度、バーナ火炎の長さ、キルン排ガス誘引量などを変更したり、鉍化剤を使用する方法が採られている。

## 【0004】

例えば、特許文献1の製造方法では、クリンカ等に含まれる遊離石灰量を0.5質量%以下になるように制御している。また、特許文献2の方法では、セメント中の遊離石灰量とフッ素含有量が一定の関係式を満足するように制御している。さらに、特許文献3には、クリンカ焼成物がフッ素と硫黄と塩素および臭素からなる群から選ばれる何れか1つ以上と、第3族元素～第12族元素からなる群より選ばれる何れか1つ以上の金属元素とを含有することによって、フッ素量を増大させずにセメントクリンカ焼成温度を低下させることができる製造方法が開示されている。

## 【0005】

しかし、これらの方法による遊離石灰量の制御には限界があり、遊離石灰量は大きな変動を余儀なくされているのが現状である。遊離石灰量が変動すると、セメント（コンクリート）の凝結性状、強度や流動性などの基礎的物性が影響を受ける。

# 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0006】

【特許文献1】特開2008-285370号公報

【特許文献2】特開2001-130932号公報

【特許文献3】特開2011-207752号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

本発明は、セメント製造工程において、クリンカ中の遊離石灰量をクリンカ中の三酸化硫黄量およびフッ素量に基づいて予想する方法を提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明によれば以下の構成からなる遊離石灰量の予想方法が提供される。

〔1〕クリンカ中の遊離石灰量（ $f \cdot \text{CaO}$ ）を式（1）～式（3）に従って、 $0.5 < f \cdot \text{CaO} < 1.0$  の範囲で予想することを特徴とするセメントクリンカ中の遊離石灰量の予想方法。

$$f \cdot \text{CaO} = 0.29 \times e^{0.65 \times A} \quad (A = a \times \text{SO}_3 + b) \quad (1)$$

$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times \text{HM} - 9.2 \quad (2)$$

$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times \text{HM} + 28.4 \quad (3)$$

式（1）において、 $f \cdot \text{CaO}$ は遊離石灰量、 $\text{SO}_3$ はクリンカ中の三酸化硫黄量（wt%）、 $a$ は式（2）を満たす係数、 $b$ は式（3）を満たす係数、 $F$ はクリンカ中のフッ素量（mg/kg）、 $t$ は1450を基準とした係数であって焼成温度 $X$ のとき $t = X / 1450$ 、 $\text{HM}$ は水硬率。

〔2〕クリンカ中のフッ素源である鉍化剤として用いられる蛍石ないしフッ素含有廃棄物

の添加量に基づくフッ素量、およびクリンカ中の  $\text{SO}_3$  源になる燃料の使用量ないし廃石膏の添加量に基づく三酸化硫黄量を上記式(1)～式(3)に代入してクリンカ中の遊離石灰量 ( $f \cdot \text{CaO}$ ) を予想する請求項1に記載するセメントクリンカ中の遊離石灰量の予想方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明の制御方法によれば、クリンカ中の  $\text{SO}_3$  源になる燃料ないし廃石膏の使用量を調整し、また、クリンカ中のフッ素源である鉱化剤として用いられる蛍石ないしフッ素含有廃棄物の添加量を式(1)に従って調整することによって、クリンカ中の遊離石灰量 ( $f \cdot \text{CaO}$ ) を制御することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】遊離石灰量について算出値と実測値の対応を示すグラフ。

【図2】焼成温度1450における  $\text{SO}_3$  量とフッ素量の関係を示すグラフ。

【図3】焼成温度1350における  $\text{SO}_3$  量とフッ素量の関係を示すグラフ。

【図4】焼成温度1300における  $\text{SO}_3$  量とフッ素量の関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の予想方法を実施形態に基づいて具体的に説明する。

本発明の制御方法は、クリンカ中の遊離石灰量 ( $f \cdot \text{CaO}$ ) を式(1)～式(3)に従って、 $0.5 < f \cdot \text{CaO} < 1.0$  の範囲で予想することを特徴とするセメントクリンカ中の遊離石灰量の予想方法である。

20

$$f \cdot \text{CaO} = 0.29 \times e^{0.65 \times A} \quad (A = a \times \text{SO}_3 + b) \quad (1)$$

$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times \text{HM} - 9.2 \quad (2)$$

$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times \text{HM} + 28.4 \quad (3)$$

【0012】

式(1)において、

$f \cdot \text{CaO}$  は遊離石灰量、

30

$\text{SO}_3$  はクリンカ中の三酸化硫黄量 (wt%)、

$a$  は式(2)を満たす係数、

$b$  は式(3)を満たす係数、

$F$  はクリンカ中のフッ素量 (mg/kg)、

$t$  は1450を基準とした係数であって焼成温度  $X$  のとき  $t = X / 1450$ 、

$\text{HM}$  は水硬率である。

【0013】

クリンカ中の三酸化硫黄量  $\text{SO}_3$  は燃料に由来するものが大部分である。また、廃石膏ボード粉が燃料に混入され、または窯前から窯内に投入されて、クリンカ中の  $\text{SO}_3$  量に含まれる。この燃料の使用量や廃石膏の投入量に基づいた  $\text{SO}_3$  量が式(1)に示されている

40

【0014】

また、クリンカ原料には鉱化剤が添加される。鉱化剤として蛍石やフッ素を含む廃棄物(汚泥)などが用いられる。クリンカ中に含まれるフッ素は主に鉱化剤に由来するので、例えば、鉱化剤の添加量に基づくフッ素量  $F$  を含む式(2)の係数  $a$  および式(3)の係数  $b$  を最終的に式(1)に代入してクリンカ中の  $\text{SO}_3$  量を予想することができる。

【0015】

水硬率  $\text{HM}$  は、 $\text{HM} = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  で示される指標であり、 $\text{HM}$  が大き

50

いとクリンカー中の酸化カルシウム量やエーライト量が多くなり、焼成反応性が低下するので遊離石灰が多くなる。一般に、クリンカ原料の水硬HMは1.90～2.30である。

【0016】

なお、式(1)はクリンカ中のフッ素量Fが300mg/kg以上の場合によく成立する。クリンカ中のフッ素量Fがこれより少ないと、フッ素と $SO_3$ の相関関係が低下し、クリンカ中の遊離石灰量(f.CaO)は式(1)で示される値より多くなる傾向がある。

【実施例】

【0017】

本発明の実施例を以下に示す。

クリンカ中の $SO_3$ 量はJIS R 5202:2010「セメントの化学分析方法」に従って測定した。クリンカ中のフッ素量は蛍光X線分析(粉末ブリケット法あるいはビード法)により測定した。

10

クリンカ中の遊離石灰量(f.CaO)はJCAS I-01:1997「遊離酸化カルシウムの定量方法」に従って測定した。

焼成温度係数tは、1450を基準とした係数であり、焼成温度が1350のとき $t = 1350 / 1450 = 0.93$ 、焼成温度が1450のとき $t = 1450 / 1450 = 1.00$ である。

【0018】

〔実施例1〕

製造したセメントクリンカについて、クリンカ中の $SO_3$ 量、フッ素量、遊離石灰量(f.CaO)を測定した。この結果を水硬率HM、焼成温度係数tと共に表1に示した。また、原料の水硬率、焼成温度係数、および測定した $SO_3$ 量、フッ素量を式(1)に代入して算出した遊離石灰量(予想f.CaO)を示した。

20

また、式(1)に基く遊離石灰量(予想f.CaO)と、実測した遊離石灰量(f.CaO)の関係を図1に示した。

【0019】

式(1)に基く遊離石灰量(f.CaO)と実測した遊離石灰量(f.CaO)の差は表1に示すように小さく、図1に示す斜線の範囲に収まっている。従って、クリンカ中の遊離石灰量(f.CaO)を示す式(1)は信頼性が高く、式(1)に基づいてクリンカ中の遊離石灰量(f.CaO)を信頼性良く予想することができる。

30

【0020】

〔実施例2〕

水硬率HMが1.9、2.1、2.3のクリンカ原料をおのおの1300、1350、1450で焼成する場合、式(1)に基づき、各焼成温度において遊離石灰量(f.CaO)が $0.5 < f.CaO < 1.0$ の範囲内になる $SO_3$ 量とフッ素量の関係を図2～図4に示す。図中の斜線部分が $0.5 < f.CaO < 1.0$ の範囲であり、 $SO_3$ 量とフッ素量を含む式(1)～式(3)に基づく遊離石灰量は $0.5 < f.CaO < 1.0$ の範囲内に収まっている。

【0021】

【表 1】

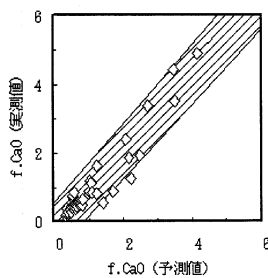
	SO <sub>3</sub>	F	t	HM	f. CaO	予想 f. CaO		SO <sub>3</sub>	F	t	HM	f. CaO	予想 f. CaO
例1	1.83	1160	1.00	1.89	0.18	0.30	例22	2.00	2700	0.90	2.10	0.63	0.80
例2	0.43	1015	1.00	1.89	0.21	0.38	例23	0.88	595	1.00	2.31	0.66	0.84
例3	0.84	2455	1.00	2.31	0.26	0.50	例24	3.15	2740	0.90	2.31	0.71	0.50
例4	2.64	2610	1.00	2.31	0.26	0.42	例25	2.72	695	1.00	2.30	0.74	0.56
例5	0.41	305	1.00	1.88	0.33	0.46	例26	1.12	2780	0.93	2.31	0.82	1.23
例6	1.83	1150	0.93	1.90	0.36	0.64	例27	3.05	1580	0.93	2.31	0.84	0.57
例7	2.11	340	1.00	1.89	0.38	0.35	例28	0.50	5000	0.90	2.10	0.86	1.10
例8	2.00	5000	0.93	2.10	0.39	0.36	例29	1.10	1595	0.93	2.31	0.87	1.71
例9	1.62	2535	1.00	2.31	0.39	0.46	例30	2.07	1565	0.93	2.31	0.87	1.00
例10	3.05	2370	0.93	2.30	0.41	0.51	例31	2.00	1390	0.90	2.10	1.14	1.06
例11	2.09	340	0.93	1.91	0.43	0.66	例32	2.12	2700	0.90	2.30	1.20	1.03
例12	1.72	1450	1.00	2.30	0.46	0.58	例33	0.50	620	0.93	2.10	1.25	2.21
例13	2.62	1605	1.00	2.30	0.46	0.49	例34	2.00	655	0.93	2.31	1.63	1.25
例14	0.84	1625	1.00	2.30	0.49	0.63	例35	1.10	675	0.93	2.30	1.86	2.17
例15	2.01	2670	0.93	2.30	0.49	0.81	例36	0.50	2310	0.90	2.10	1.95	2.49
例16	2.00	2440	0.93	2.10	0.50	0.61	例37	1.15	2650	0.90	2.31	2.41	2.09
例17	0.50	5000	0.93	2.10	0.50	0.58	例38	1.15	1635	0.90	2.31	3.39	2.71
例18	2.00	5000	0.90	2.10	0.55	0.50	例39	0.50	1195	0.90	2.10	3.52	3.50
例19	2.00	1340	0.93	2.10	0.56	0.77	例40	1.16	670	0.90	2.30	4.44	3.45
例20	1.73	645	1.00	2.31	0.56	0.70	例41	0.50	640	0.90	2.10	4.89	4.15
例21	0.43	1020	0.93	1.90	0.56	1.41							

(注) SO<sub>3</sub>はクリンカ中のSO<sub>3</sub>量(wt%)、Fはクリンカ中のフッ素量(mg/kg)

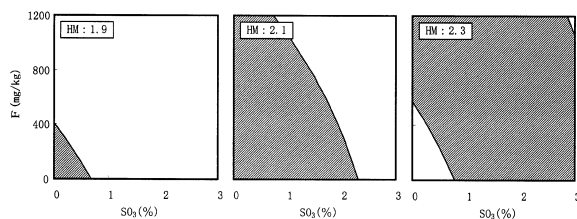
tは焼成温度に基く係数であり、1.00=1450/1450、0.93=1350/1450

f. CaOは実測値、予想f. CaOは式(1)に基づいて算出した値

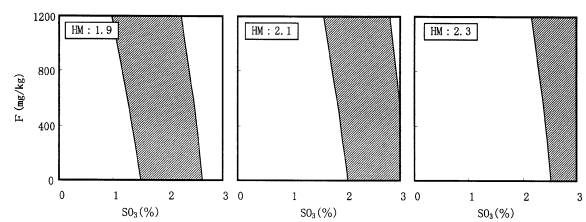
【図 1】



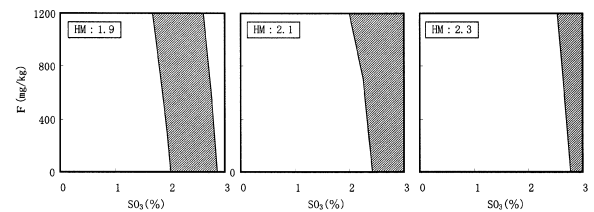
【図 2】



【図 3】



【図 4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 山下 牧生

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2 2 7 0 番地 三菱マテリアル株式会社セメント研究所内

(72)発明者 中西 陽一郎

埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬 2 2 7 0 番地 三菱マテリアル株式会社セメント研究所内

審査官 小川 武

(56)参考文献 特開昭 6 1 - 2 0 9 9 3 7 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 0 / 1 4 6 2 8 1 ( W O , A 1 )

特開 2 0 0 6 - 2 8 2 4 5 5 ( J P , A )

特開平 1 0 - 1 9 7 5 1 8 ( J P , A )

特開平 0 3 - 1 9 7 3 3 8 ( J P , A )

特開 2 0 0 8 - 2 8 5 3 7 0 ( J P , A )

特開 2 0 1 1 - 0 6 3 4 5 1 ( J P , A )

特開 2 0 1 1 - 2 0 7 7 5 2 ( J P , A )

A . H a r r i s s o n , C l i n k e r i n g m a d e e a s y ? , I n t e r n a t i o n a l C e m e n t R e v i e w , D E C E M B E R 2 0 0 8 , p p . 4 2 - 4 4

セメント製造プラントに期待されるもう1つの側面 - 環境浄化機能 - , 粉体と工業, 株式会社粉体と工業社, 2 0 0 5 年 5 月 1 日, 3 7 巻 5 号, 5 3 - 5 9 頁

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 4 B 7 / 0 0 - 2 8 / 3 6