



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년12월19일  
(11) 등록번호 10-1687464  
(24) 등록일자 2016년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C04B 7/48 (2006.01) C04B 7/00 (2006.01)  
C04B 7/38 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7025912  
(22) 출원일자(국제) 2013년03월08일  
심사청구일자 2014년09월17일  
(85) 번역문제출일자 2014년09월17일  
(65) 공개번호 10-2014-0122763  
(43) 공개일자 2014년10월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/056452  
(87) 국제공개번호 WO 2013/146186  
국제공개일자 2013년10월03일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2012-077525 2012년03월29일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
US20030108842 A1

(73) 특허권자  
미츠비시 마테리알 가부시기가이샤  
일본 도쿄도 짜요다꾸 오오메마찌 1조메 3-2  
(72) 발명자  
니노미야 유우키  
일본 3688504 사이타마켄 치치부군 요코제마치 오  
오아자 요코제 2270반치 미츠비시 마테리알 가부  
시기가이샤 시멘트 겐큐우조 내  
다나카 히사노부  
일본 3688504 사이타마켄 치치부군 요코제마치 오  
오아자 요코제 2270반치 미츠비시 마테리알 가부  
시기가이샤 시멘트 겐큐우조 내  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
장수길, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 2 항

심사관 : 류동언

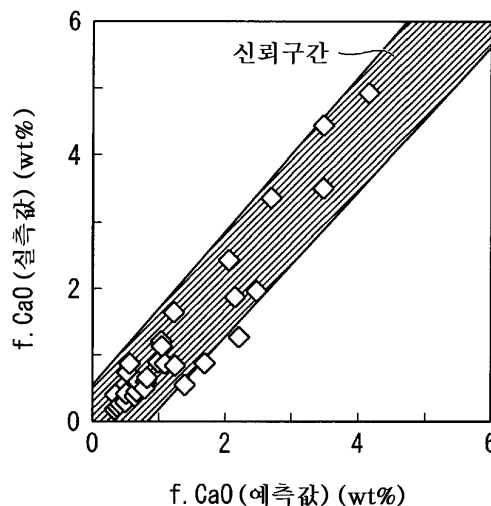
(54) 발명의 명칭 클링커 중의 유리 석회량의 예상 방법

(57) 요약

본 발명의 과제는 클링커 중의 유리 석회량을 일정 범위 내에 들어가게 하여, 유리 석회량의 변동에 의한 시멘트의 품질의 변동을 억제하는, 클링커 중의 유리 석회량을 제어하는 방법이 제공되는 것이다. 그와 같은 클링커 중의 유리 석회량을 제어하는 방법은 연료 유래의 3산화유황량 및 불소계 광화제의 사용량을 다음 식 1 내지 식

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



3에 따라서 조정함으로써, 클링커 중의 유리 석회량( $f.CaO$ )을 제어한다.

[식 1]

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

[식 2]

$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times HM - 9.2$$

[식 3]

$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times HM + 28.4$$

$SO_3$ 은 클링커 중의 3산화유황량,  $a$ 는 식 2를 만족시키는 계수,  $b$ 는 식 3을 만족시키는 계수,  $F$ 는 클링커 중의 불소량,  $t$ 는 소성 온도  $^{\circ}C$ 일 때  $t = X/1450$ ,  $HM$ 은 수경율.

(72) 발명자

**야마시타 마키오**

일본 3688504 사이타마켄 치치부군 요코제마치 오  
오아자 요코제 2270번지 미즈비시 마테리알 가부시  
키가이샤 시멘트 겐큐우조 내

**나카니시 요오이치로오**

일본 1008117 도쿄도 치요다구 오오테마치 1쵸메  
3방 2고 미즈비시 마테리알 가부시키가이샤 내

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

클링커 중의 유리 석회량( $f.CaO$ )을 식 1 내지 식 3에 따라서,  $0.5 < f.CaO < 1.0$ 의 범위로 예상하는 것을 특징으로 하는, 시멘트 클링커 중의 유리 석회량의 예상 방법.

[식 1]

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

[식 2]

$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times HM - 9.2$$

[식 3]

$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times HM + 28.4$$

식 1에 있어서,  $f.CaO$ 은 유리 석회량(wt%),  $SO_3$ 은 클링커 중의 3산화유황량(wt%),  $a$ 는 식 2를 만족시키는 계수,  $b$ 는 식 3을 만족시키는 계수,  $F$ 는 클링커 중의 불소량(mg/kg),  $t$ 는 1450℃를 기준으로 한 계수이며 소성 온도 X℃일 때  $t = X/1450$ ,  $HM$ 은 수경율.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 클링커 중의 불소원인 광화제로서 사용되는 형석 내지 불소 함유 폐기물의 첨가량에 유래하는 불소량, 및 클링커 중의  $SO_3$ 원이 되는 연료의 사용량 내지 폐석고의 첨가량에 유래하는 3산화유황량을 상기 식 1 내지 식 3에 대입하여, 클링커 중의 유리 석회량( $f.CaO$ )을 예상하는, 시멘트 클링커 중의 유리 석회량의 예상 방법.

## 발명의 설명

### 기술분야

[0001] 본 발명은 시멘트의 제조 방법에 있어서, 클링커 중의 유리 석회량을 제어하여, 유리 석회량의 변동에 의한 시멘트 품질의 변동을 억제하는 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2012년 3월 29일에, 일본에 출원된 일본 특허 출원 제2012-077525호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

### 배경기술

[0003] 시멘트 공장에서는 석회석, 점토, 규석 및 철 원료 등의 혼합 분쇄물을 SP 킬른 혹은 NSP 킬른에 있어서 고온 소성하여 수경성의 클링커를 제조하고 있다. 이 클링커 중의 유리 석회량은 시멘트의 물성에 영향을 미치므로, 공장에 있어서는 유리 석회량이 일정 범위 내에 들어가도록 클링커를 제조하고 있다.

[0004] 유리 석회량을 제어하는 방법으로서, 종래부터, 각 원료의 혼합 비율(원료 혼합물의 화학 성분의 조정), 킬른에 대한 원료 투입량, 킬른의 회전 속도, 버너 화염의 길이, 킬른 배기 가스 유인량 등을 변경하거나, 광화제를 사용하는 방법이 채용되고 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1의 제조 방법에서는 클링커 등에 포함되는 유리 석회량을 0.5질량% 이하로 되도록 제어하고 있다. 또한, 특허문헌 2의 방법에서는 시멘트 중의 유리 석회량과 불소 함유량이 일정한 관계식을 만족시키도록 제어하고 있다. 또한, 특허문헌 3에는 클링커 소성물이 불소와 황과 염소 및 브롬을 포함하는 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상과, 제3족 원소 내지 제12족 원소를 포함하는 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속 원소를 함유함으로써, 불소량을 증대시키지 않고 시멘트 클링커 소성 온도를 저하시킬 수 있는 제조 방

법이 개시되어 있다.

[0006] 그러나, 이들 방법에 의한 유리 석회량의 제어에는 한계가 있고, 유리 석회량은 큰 변동이 부득이하게 되어 있는 것이 현실이다. 유리 석회량이 변동되면, 시멘트(콘크리트)의 응결 성상, 강도나 유동성 등의 기초적 물성이 영향을 받는다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 출원 공개 제2008-285370호 공보  
(특허문헌 0002) 일본 특허 출원 공개 제2001-130932호 공보  
(특허문헌 0003) 일본 특허 출원 공개 제2011-207752호 공보

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 시멘트 제조 공정에 있어서, 클링커 중의 유리 석회량을 일정 범위 내에 들어가게 하여, 유리 석회량의 변동에 의한 시멘트의 품질의 변동을 억제하는 방법을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에 따르면 이하의 구성을 포함하는 유리 석회량의 제어 방법이 제공된다.

[0010] [1] 클링커 중의 유리 석회량( $f.CaO$ )을 식 1 내지 식 3에 따라서,  $0.5 < f.CaO < 1.0$ 의 범위로 예상하는 것을 특징으로 하는, 시멘트 클링커 중의 유리 석회량의 예상 방법.

[0011] [식 1]

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

[0013] [식 2]

$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times HM - 9.2$$

[0015] [식 3]

$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times HM + 28.4$$

[0017] 식 1에 있어서,  $f.CaO$ 은 유리 석회량(wt%),  $SO_3$ 은 클링커 중의 3산화유황량(wt%),  $a$ 는 식 2를 만족시키는 계수,  $b$ 는 식 3을 만족시키는 계수,  $F$ 는 클링커 중의 불소량(mg/kg),  $t$ 는 1450℃를 기준으로 한 계수이며 소성 온도 X℃일 때  $t = X/1450$ ,  $HM$ 은 수경율.

[0018] [2] 클링커 중의 불소원인 광화제로서 사용되는 형석 내지 불소 함유 폐기물의 첨가량에 유래하는 불소량, 및 클링커 중의  $SO_3$ 원이 되는 연료의 사용량 내지 폐석고의 첨가량에 유래하는 3산화유황량을 상기 식 1 내지 식 3에 대입하여, 클링커 중의 유리 석회량( $f.CaO$ )을 예상하는, 시멘트 클링커 중의 유리 석회량의 예상 방법.

### 발명의 효과

[0019] 본 발명의 제어 방법에 따르면, 클링커 중의  $SO_3$ 원이 되는 연료 내지 폐석고의 사용량을 조정하고, 또한 클링커 중의 불소원인 광화제로서 사용되는 형석 내지 불소 함유 폐기물의 첨가량을 식 1에 따라서 조정함으로써, 클링커 중의 유리 석회량( $f.CaO$ )을 제어할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 유리 석회량에 대해 산출값과 실측값의 대응을 나타내는 그래프.  
 도 2는 소성 온도 1450℃에 있어서의 SO<sub>3</sub>량과 불소량의 관계를 나타내는 그래프.  
 도 3은 소성 온도 1350℃에 있어서의 SO<sub>3</sub>량과 불소량의 관계를 나타내는 그래프.  
 도 4는 소성 온도 1300℃에 있어서의 SO<sub>3</sub>량과 불소량의 관계를 나타내는 그래프.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 제어 방법을 실시 형태에 기초로 하여 구체적으로 설명한다.
- [0022] 본 발명의 제어 방법은 클링커 중의 유리 석회량(f.CaO)을 식 1 내지 식 3에 따라서, 0.5<f.CaO<1.0의 범위로 예상하는 것을 특징으로 하는, 시멘트 클링커 중의 유리 석회량의 예상 방법이다.
- [0023] [식 1]
- [0024] 
$$f.CaO = 0.29 \times e^{(0.65 \times A)} \quad (A = a \times SO_3 + b)$$
- [0025] [식 2]
- [0026] 
$$a = 0.0001 \times F + 9.2 \times t - 0.18 \times HM - 9.2$$
- [0027] [식 3]
- [0028] 
$$b = -0.0005 \times F - 32.8 \times t + 2.9 \times HM + 28.4$$
- [0029] 식 1에 있어서,
- [0030] f.CaO은 유리 석회량(wt %),
- [0031] SO<sub>3</sub>은 클링커 중의 3산화유황량(wt %),
- [0032] a는 식 2를 만족시키는 계수,
- [0033] b는 식 3을 만족시키는 계수,
- [0034] F는 클링커 중의 불소량(mg/kg),
- [0035] t는 1450℃를 기준으로 한 계수이며 소성 온도 X℃일 때 t=X/1450,
- [0036] HM은 수경율이다.
- [0037] 클링커 중의 3산화유황량 SO<sub>3</sub>은 연료에 유래하는 것이 대부분이다. 또한, 폐석고 보드분을 연료에 혼입하거나, 또는 킬른 입구로부터 킬른 내에 투입하여 클링커 중의 SO<sub>3</sub>량이 조정된다. 이 연료의 사용량이나 폐석고의 투입량을 조정함으로써 식 1에 의해 나타나는 SO<sub>3</sub>량을 제어할 수 있다.
- [0038] 또한, 클링커 원료에는 광화제가 첨가된다. 광화제로서 형석이나 불소를 포함하는 폐기물(오니) 등이 사용된다. 클링커 중에 포함되는 불소는 주로 광화제에 유래하므로, 예를 들어 광화제의 첨가량을 조정함으로써, 불소량 F를 포함하는 식 2의 계수 a 및 식 3의 계수 b를 조정하여, 최종적으로 식 1에 의해 나타나는 클링커 중의 SO<sub>3</sub>량을 제어할 수 있다.
- [0039] 수경율 HM은  $HM = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$ 로 나타나는 지표이고, HM이 크면 클링커 중의 산화칼슘량이나 엘라이트량이 많아져, 소성 반응성이 저하되므로 유리 석회량이 많아진다. 일반적으로, 클링커 원료의 수경율 HM은 1.90 내지 2.30이다.
- [0040] 또한, 식 1은 클링커 중의 불소량 F가 300mg/kg 이상인 경우에 잘 성립된다. 클링커 중의 불소량 F가 이보다 적으면 불소와 SO<sub>3</sub>의 상관 관계가 저하되고, 클링커 중의 유리 석회량(f.CaO)은 식 1에서 나타나는 값보다 많아지는 경향이 있다.

- [0041] 실시예
- [0042] 본 발명의 실시예를 이하에 나타낸다.
- [0043] 클링커 중의  $\text{SO}_3$ 량은 JIS R 5202:2010 「시멘트의 화학 분석 방법」에 따라서 측정하였다. 클링커 중의 불소량은 형광 X선 분석(분말 브리켓법 혹은 비드법)에 의해 측정하였다.
- [0044] 클링커 중의 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )은 JCAS I-01:1997 「유리 산화칼슘의 정량 방법」에 따라서 측정하였다.
- [0045] 소성 온도 계수  $t$ 는  $1450^\circ\text{C}$ 를 기준으로 한 계수이고, 소성 온도가  $1350^\circ\text{C}$ 일 때  $t = 1350/1450 = 0.93$ , 소성 온도가  $1450^\circ\text{C}$ 일 때  $t = 1450/1450 = 1.00$ 이다.
- [0046] [실시예 1]
- [0047] 제조한 시멘트 클링커에 대해, 클링커 중의  $\text{SO}_3$ 량, 불소량, 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )을 측정하였다. 이 결과를 수경율 HM, 소성 온도 계수  $t$ 와 함께 표 1에 나타냈다. 또한, 원료의 수경율, 소성 온도 계수 및 측정된  $\text{SO}_3$ 량, 불소량을 식 1에 대입하여 산출한 유리 석회량(예상  $f.\text{CaO}$ )을 나타냈다.
- [0048] 또한, 식 1에 기초하는 유리 석회량(예상  $f.\text{CaO}$ )과, 실측한 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )의 관계를 도 1에 나타냈다.
- [0049] 식 1에 기초하는 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )과 실측한 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )의 차는 표 1에 나타낸 바와 같이 작고, 도 1에 나타낸 바와 같이 좁은 범위에 들어가 있다. 따라서, 클링커 중의 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )을 나타내는 식 1은 신뢰성이 높고, 식 1에 기초하여 클링커 중의 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )을 신뢰성 좋게 제어할 수 있다.
- [0050] [실시예 2]
- [0051] 수경율 HM이 1.9, 2.1, 2.3인 클링커 원료를 각각  $1300^\circ\text{C}$ ,  $1350^\circ\text{C}$ ,  $1450^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 경우, 식 1에 기초하여, 각 소성 온도에 있어서 유리 석회량( $f.\text{CaO}$ )이  $0.5 < f.\text{CaO} < 1.0$ 의 범위 내가 되는  $\text{SO}_3$ 량과 불소량의 관계를 도 2 내지 도 3에 나타낸다. 도면 중의 사선 부분이  $0.5 < f.\text{CaO} < 1.0$ 의 범위이고,  $\text{SO}_3$ 량과 불소량을 조정하여 유리 석회량을  $0.5 < f.\text{CaO} < 1.0$ 의 범위 내에 들어가게 할 수 있다.

표 1

	SO <sub>3</sub>	F	t	HM	f. CaO	예상 f. CaO		SO <sub>3</sub>	F	t	HM	f. CaO	예상 f. CaO
예1	1.83	1160	1.00	1.89	0.18	0.30	예22	2.00	2700	0.90	2.10	0.63	0.80
예2	0.43	1015	1.00	1.89	0.21	0.38	예23	0.88	595	1.00	2.31	0.66	0.84
예3	0.84	2455	1.00	2.31	0.26	0.50	예24	3.15	2740	0.90	2.31	0.71	0.50
예4	2.64	2610	1.00	2.31	0.26	0.42	예25	2.72	695	1.00	2.30	0.74	0.56
예5	0.41	305	1.00	1.88	0.33	0.46	예26	1.12	2780	0.93	2.31	0.82	1.23
예6	1.83	1150	0.93	1.90	0.36	0.64	예27	3.05	1580	0.93	2.31	0.84	0.57
예7	2.11	340	1.00	1.89	0.38	0.35	예28	0.50	5000	0.90	2.10	0.86	1.10
예8	2.00	5000	0.93	2.10	0.39	0.36	예29	1.10	1595	0.93	2.31	0.87	1.71
예9	1.62	2535	1.00	2.31	0.39	0.46	예30	2.07	1565	0.93	2.31	0.87	1.00
예10	3.05	2370	0.93	2.30	0.41	0.51	예31	2.00	1390	0.90	2.10	1.14	1.06
예11	2.09	340	0.93	1.91	0.43	0.66	예32	2.12	2700	0.90	2.30	1.20	1.03
예12	1.72	1450	1.00	2.30	0.46	0.58	예33	0.50	620	0.93	2.10	1.25	2.21
예13	2.62	1605	1.00	2.30	0.46	0.49	예34	2.00	655	0.93	2.31	1.63	1.25
예14	0.84	1625	1.00	2.30	0.49	0.63	예35	1.10	675	0.93	2.30	1.86	2.17
예15	2.01	2670	0.93	2.30	0.49	0.81	예36	0.50	2310	0.90	2.10	1.96	2.49
예16	2.00	2440	0.93	2.10	0.50	0.61	예37	1.15	2650	0.90	2.31	2.41	2.09
예17	0.50	5000	0.93	2.10	0.50	0.58	예38	1.15	1635	0.90	2.31	3.39	2.71
예18	2.00	5000	0.90	2.10	0.55	0.50	예39	0.50	1195	0.90	2.10	3.52	3.50
예19	2.00	1340	0.93	2.10	0.56	0.77	예40	1.16	670	0.90	2.30	4.44	3.45
예20	1.73	645	1.00	2.31	0.56	0.70	예41	0.50	640	0.90	2.10	4.89	4.15
예21	0.43	1020	0.93	1.90	0.56	1.41							

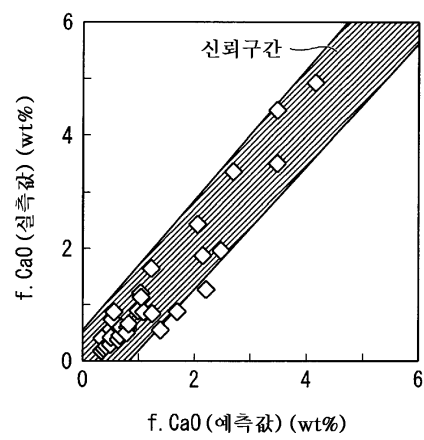
(주) SO<sub>3</sub>은 클링커 중의 SO<sub>3</sub>량(wt%), F는 클링커 중의 불소량(mg/kg)  
t는 소성 온도에 기초하는 계수이고, 1.00=1450/1450, 0.93=1350/1450  
f. CaO는 질측값 (wt%), 예상 f. CaO는 식 1에 기초하여 산출한 값 (wt%)

산업상 이용가능성

본 발명은 클링커 중의 SO<sub>3</sub>원이 되는 연료 내지 폐석고의 사용량을 조정하고, 또한 클링커 중의 불소원인 광화제  
로서 사용되는 형석 내지 불소 함유 폐기물의 첨가량을 식 1에 따라서 조정함으로써, 클링커 중의 유리 석회량  
(f.CaO)을 제어하는 방법에 적용할 수 있다.

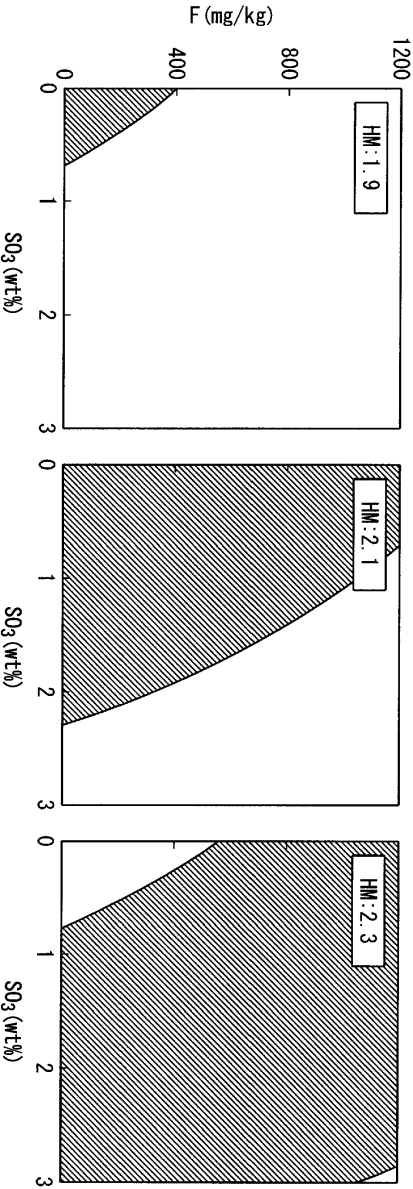
도면

도면1

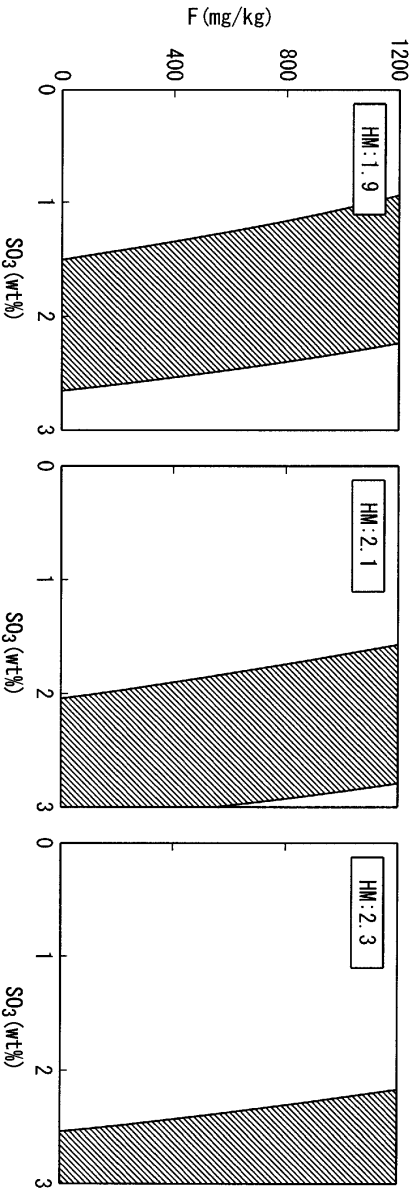




도면2



도면3



도면4

