

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-7931

(P2017-7931A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C O 4 B	7/02	(2006.01)	C O 4 B	7/02	2 D O 4 O
C O 4 B	7/19	(2006.01)	C O 4 B	7/19	
C O 4 B	7/36	(2006.01)	C O 4 B	7/36	
E O 2 D	3/12	(2006.01)	E O 2 D	3/12	1 O 2

審査請求 未請求 請求項の数 21 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2016-100599 (P2016-100599)	(71) 出願人	000000206
(22) 出願日	平成28年5月19日 (2016.5.19)		宇部興産株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2015-126909 (P2015-126909)		山口県宇部市大字小串1978番地の96
(32) 優先日	平成27年6月24日 (2015.6.24)	(74) 代理人	100088155
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100113435
			弁理士 黒木 義樹
		(74) 代理人	100145012
			弁理士 石坂 泰紀
		(74) 代理人	100169063
			弁理士 鈴木 洋平
		(72) 発明者	佐々木 玲
			山口県宇部市大字小串1978番地の96
			宇部興産株式会社内
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 環境負荷低減クリンカー、セメント組成物及びその製造方法、並びに地盤改良方法

(57) 【要約】

【課題】原料の一部として廃棄物や産業副産物を十分に有効利用できるとともに製造過程におけるCO₂発生量を十分に低減できる環境負荷低減クリンカーを提供する。

【解決手段】本発明に係る環境負荷低減クリンカーは、水硬率(HM)が1.75~2.20、ケイ酸率(SM)が1.30以上2.50未満、鉄率(IM)が2.5~10.0であり且つボーグ式にて算定されるC₃A量が15質量%以上、C₄AF量が0.5~11質量%である。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水硬率 (H M) が 1.75 ~ 2.20、ケイ酸率 (S M) が 1.30 以上 2.50 未満、鉄率 (I M) が 2.5 ~ 10.0 であり且つボーグ式にて算定される C_3A 量が 15 質量%以上、 C_4AF 量が 0.5 ~ 11 質量%である環境負荷低減クリンカー。

【請求項 2】

ケイ酸率 (S M) の下限値が 1.50 であり、
鉄率 (I M) の下限値が 3.0 であり、
ボーグ式にて算定される C_4AF 量の上限值が 10 質量%である、請求項 1 に記載の環境負荷低減クリンカー。

10

【請求項 3】

遊離石灰 (f. CaO) 含有量は 8.0 質量%未満である、請求項 1 又は 2 に記載の環境負荷低減クリンカー。

【請求項 4】

モリブデン含有量は 30 mg / kg 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の環境負荷低減クリンカー。

【請求項 5】

全クロム含有量は 100 mg / kg 以下であり、
鉛含有量は 100 mg / kg 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の環境負荷低減クリンカー。

20

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の環境負荷低減クリンカーと、
石膏と、
を含むセメント組成物。

【請求項 7】

高炉スラグを更に含み、
当該セメント組成物 100 質量部に対する前記高炉スラグの含有量が 5 ~ 80 質量部であり、
当該セメント組成物 100 質量部に対する SO_3 量が 1.5 ~ 15.0 質量部である、
請求項 6 に記載のセメント組成物。

30

【請求項 8】

全石膏に対する半水石膏の割合が 40 質量%以下である、請求項 6 又は 7 に記載のセメント組成物。

【請求項 9】

吸着過程における相対圧 0.9265 での水蒸気吸着量が当該セメント組成物 100 g に対して 4.90 g 以下であり、
相対圧 0.1000 における吸着等温線と脱着等温線との水蒸気吸着量の差異が当該セメント組成物 100 g に対して 1.90 g 以下である、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載のセメント組成物。

40

【請求項 10】

熱重量測定において、20 から 115 までの重量減少が 0.2% ~ 1.0% である、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載のセメント組成物。

【請求項 11】

熱重量測定において、200 から 350 までの重量減少が 1.0% 以下である、請求項 6 ~ 10 のいずれか一項に記載のセメント組成物。

【請求項 12】

コンダクションカロリーメーターで測定した接水から 15 分間での水和発熱量が 3.8 J / g 以下である、請求項 6 ~ 11 のいずれか一項に記載のセメント組成物。

【請求項 13】

水硬率 (H M) が 1.75 ~ 2.20、ケイ酸率 (S M) が 1.30 以上 2.50 未満

50

、鉄率（IM）が2.5～10.0であり且つボーグ式にて算定されるC3A量が15質量%以上、C4AF量が0.5～11質量%である環境負荷低減クリンカーが得られるように原料を調合する原料調合工程と、

1200～1450の焼成温度で前記原料を焼成することによって前記環境負荷低減クリンカーを得る焼成工程と、

前記環境負荷低減クリンカーと、少なくとも石膏とを含む混合物を粉砕することによってセメント組成物を得る粉砕工程と、

を含む、セメント組成物の製造方法。

【請求項14】

ケイ酸率（SM）の下限値が1.50であり、

10

鉄率（IM）の下限値が3.0であり、

ボーグ式にて算定されるC₄AF量の上限値が10質量%である、請求項13に記載のセメント組成物の製造方法。

【請求項15】

前記原料は、

Al₂O₃量が10質量%以上、SiO₂/Al₂O₃質量比が5.0以下である廃棄物又は副産物を250～600kg/t-cl'と、

Fe₂O₃量が30質量%以上である鉄原料を30kg/t-cl'以下と、

石灰石を800～1200kg/t-cl'と、

を含む、請求項13又は14に記載のセメント組成物の製造方法。

20

【請求項16】

前記粉砕工程における前記混合物は、前記環境負荷低減クリンカーと、前記石膏と、高炉スラグと、粉砕助剤として有機系粉砕助剤及び/又は水とを含み、

前記環境負荷低減クリンカーと前記石膏と前記高炉スラグとの合計量100質量部に対し、前記混合物の前記有機系粉砕助剤の含有量は1.0質量部以下であり、前記混合物の前記水の含有量は0.5～5.0質量部である、請求項13～15のいずれか一項に記載のセメント組成物の製造方法。

【請求項17】

前記粉砕工程後、前記セメント組成物の水蒸気吸着量を測定する工程を更に含む、請求項13～16のいずれか一項に記載のセメント組成物の製造方法。

30

【請求項18】

前記粉砕工程後、前記セメント組成物の熱重量減少量を測定する工程を更に含む、請求項13～17のいずれか一項に記載のセメント組成物の製造方法。

【請求項19】

前記粉砕工程後、前記セメント組成物の水和発熱量を測定する工程を更に含む、請求項13～18のいずれか一項に記載のセメント組成物の製造方法。

【請求項20】

請求項6～12のいずれか一項に記載のセメント組成物を用いる地盤改良方法。

【請求項21】

水/セメント組成物の質量比が0.2～10.0のスラリーを用いて土壌を固化することを含む、請求項20に記載の地盤改良方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セメントクリンカー、特に環境負荷低減クリンカーに関する。また、本発明は、環境負荷低減クリンカーを含むセメント組成物及びその製造方法、並びに地盤改良方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、一般的なセメント系地盤改良材は、ポルトランドセメントクリンカーを含むボル

50

トランドセメントをベースに製造されている。特許文献 1, 2 は、固化処理土からの六価クロムの溶出量を低減可能な固化材を開示する。特許文献 3 は、 C_3S 含有量が 35 ~ 65 質量%、 C_3A 量が 10 ~ 20 質量%、 Fe_2O_3 含有量が 2 質量%以下、 Al_2O_3 / Fe_2O_3 (鉄率) が 3 以上であるセメント組成物と、石膏と、高炉スラグとを含む地盤改良材を開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2010 - 202463 号公報

【特許文献 2】特開 2011 - 195714 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 105234 号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

現状のポルトランドセメントクリンカーは、ポルトランドセメントの品質規格(水和熱、強度、流動性)を満足するための制約を受け、原料として使用できる廃棄物原単位が限定される。また、セメントの強度発現性の面から、クリンカー鉱物のうち C_3S の含有量を一定の範囲内とするため、原料としての石灰石原単位を大幅に低減したり、焼成温度を大幅に低くしたりすることが難しく、製造における CO_2 発生量が多くなるという問題がある。

20

【0005】

例えば、上記特許文献 1, 2 に記載のクリンカーの水硬率は 2.2 以上であり、当該クリンカーの焼成温度は普通ポルトランドセメントクリンカーや早強ポルトランドセメントクリンカーと同程度である。すなわち、特許文献 1, 2 に記載のクリンカーは、比較的高温で実施される焼成プロセスを経て製造されるものであり、 CO_2 発生量の低減の点において改善の余地があった。

【0006】

本発明は、原料の一部として廃棄物や産業副産物を十分に有効利用できるとともに製造過程における CO_2 発生量を十分に低減できる環境負荷低減クリンカーを提供することを目的とする。また、本発明は、上記環境負荷低減クリンカーを用いて製造されたセメント組成物及びその製造方法、並びに当該セメント組成物を使用した地盤改良方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明に係る環境負荷低減クリンカーは、水硬率(HM)が 1.75 ~ 2.20、ケイ酸率(SM)が 1.30 以上 2.50 未満、鉄率(IM)が 2.5 ~ 10.0 であり且つボーグ式にて算定される C_3A 量が 15 質量%以上、 C_4AF 量が 0.5 ~ 1.1 質量%である。

【0008】

上記環境負荷低減クリンカーは、従来のポルトランドセメントクリンカーと比較して水硬率及びケイ酸率が低めであり且つ鉄率が高めである。これらの諸率(水硬率、ケイ酸率及び鉄率)の範囲設定は、焼成温度を低温化することによって製造過程における CO_2 発生量を低減するとともに、原料の一部に例えば産業副産物である石炭灰(フライアッシュ、ボトムアッシュなど)を比較的多く使用するためである。なお、空隙相の量(C_3A 量及び C_4AF 量)を比較的高めに設定することも焼成温度の低温化に寄与する。

40

【0009】

上記環境負荷低減クリンカーが例えば地盤改良材(「固化材」又は「セメント系固化材」と称される場合もある。)の調製に使用される場合、ポルトランドセメントの調製に使用される場合と比較し、当該環境負荷低減クリンカーは遊離石灰(f.CaO)を多く含有してもよい。例えば、上記環境負荷低減クリンカーの遊離石灰含有量(f.CaO量)

50

は 8.0 質量%未満であればよい。

【0010】

上記環境負荷低減クリンカーは、例えば、 Al_2O_3 量が 10 質量%以上、 SiO_2 / Al_2O_3 質量比が 5.0 以下である廃棄物又は副産物を 250 ~ 600 kg / t - cl' と、 Fe_2O_3 量が 30 質量%以上である鉄原料を 30 kg / t - cl' 以下とを原料とし、当該原料を 1200 ~ 1450 の焼成温度で焼成する工程を経て製造することができる。鉄原料の使用量を 30 kg / t - cl' 以下（鉄原料を使用しない場合（0 kg / t - cl'）も含む）とすることで、鉄原料（例えば銅カラミ）に含まれる重金属がクリンカーに持ち込まれる量を十分に低減できる。例えば、上記環境負荷低減クリンカーにおいて、モリブデン含有量は 30 mg / kg 以下であることが好ましく、全クロム含有量は 100 mg / kg 以下であることが好ましく、鉛含有量は 100 mg / kg 以下であることが好ましい。

10

【0011】

本発明は、上記環境負荷低減クリンカーと、石膏とを含むセメント組成物を提供する。本発明に係るセメント組成物は、セメントクリンカーとして上記環境負荷低減クリンカーを含むため、原料の一部として廃棄物や産業副産物を十分に有効利用するとともに製造過程における CO_2 発生量を十分に低減できる。

【0012】

上記セメント組成物は、産業副産物の利用及び重金属の溶出量低減の観点から、適度な量の高炉スラグを更に含むことが好ましい。セメント組成物において、当該セメント組成物 100 質量部に対する高炉スラグの含有量は 5 ~ 80 質量部であればよい。また、強度発現性の観点から、上記セメント組成物の SO_3 量は、当該セメント組成物の全質量 100 質量部に対して 1.5 ~ 15.0 質量部であればよい。

20

【0013】

上記セメント組成物に含まれる全石膏に対する半水石膏の割合は 40 質量%以下であることが好ましい。この割合が 40 質量%以下であれば、セメント組成物に水を加えてスラリーを調製する際、スラリーに強張りが生じることを抑制できる。

【0014】

本発明は上記セメント組成物の製造方法を提供する。この製造方法は、水硬率（HM）が 1.75 ~ 2.20、ケイ酸率（SM）が 1.30 以上 2.50 未満、鉄率（IM）が 2.5 ~ 10.0 であり且つボーグ式にて算定される C_3A 量が 15 質量%以上、 C_4AF 量が 0.5 ~ 11 質量%である環境負荷低減クリンカーが得られるように原料を調合する原料調合工程と、1200 ~ 1450 の焼成温度で原料を焼成することによって環境負荷低減クリンカーを得る焼成工程と、環境負荷低減クリンカーと、少なくとも石膏とを含む混合物を粉砕することによってセメント組成物を得る粉砕工程とを含む。

30

【0015】

上記製造方法によれば、焼成温度を低温化することによって製造過程における CO_2 発生量を低減できるとともに、原料の一部に例えば産業副産物である石炭灰を比較的多く使用できる。

【0016】

上記セメント組成物に少なくとも水を加えて調製されるスラリーの流動性を十分に確保する観点から、セメント組成物の反応性を抑制する処理を当該セメント組成物に施してもよい。例えば、上記粉砕工程において環境負荷低減クリンカーに対して所定の粉砕助剤（有機系粉砕助剤及び／又は水）を添加して粉砕することにより、得られるセメント組成物を風化させればよい。すなわち、粉砕工程における混合物は、環境負荷低減クリンカーと、石膏と、高炉スラグと、粉砕助剤として有機系粉砕助剤及び／又は水とを含み、環境負荷低減クリンカーと石膏と高炉スラグとの合計量 100 質量部に対し、混合物における有機系粉砕助剤の含有量は 1.0 質量部以下であり、混合物における水の含有量は 0.5 ~ 5.0 質量部であることが好ましい。また、セメント組成物を適度に風化させることにより、クリンカーの C_3A 量が多くても十分に優れた強度発現性を達成しやすいという利点

40

50

もある。

【0017】

セメント組成物の風化の程度は、セメント組成物の水蒸気吸着量を測定することによって把握することができる。より具体的には、本発明に係るセメント組成物は、吸着過程における相対圧0.9265での水蒸気吸着量が当該セメント組成物100gに対して4.90g以下であり且つ相対圧0.1000における吸着等温線と脱着等温線との水蒸気吸着量の差異が当該セメント組成物100gに対して1.90g以下であることが好ましい。

【0018】

セメント組成物の風化の程度は、セメント組成物の熱重量減少量を測定することによっても把握することができる。より具体的には、本発明に係るセメント組成物は、熱重量測定において20 から115 までの重量減少が0.2%~1.0%であることが好ましく、また200 から350 までの重量減少が1.0%以下であることが好ましい。

10

【0019】

セメント組成物の風化の程度は、セメント組成物の水和発熱量を測定することによっても把握することができる。より具体的には、本発明に係るセメント組成物は、コンダクションカロリメーターで測定した接水から15分間での水和発熱量が3.8J/g以下であることが好ましい。

【0020】

本発明に係るセメント組成物の製造方法は、粉碎工程後、セメント組成物の水蒸気吸着量、熱重量減少及び水和発熱量のいずれかを測定する工程を更に含むことが好ましい。この工程を実施することで、製造されたセメント組成物の風化の程度が反応性の観点から適度な範囲であるか否かを把握することができ、製品管理上、有用な情報を得ることができる。

20

【0021】

本発明は上記セメント組成物を用いる地盤改良方法を提供する。本発明に係る上記セメント組成物の好適な用途の一つとして地盤改良を挙げることができる。このセメント組成物を地盤改良材として使用した場合、従来品と遜色ない固化処理強度を達成できる。

【0022】

本発明に係る上記セメント組成物を地盤改良材として使用する場合、水/セメント組成物の質量比を0.2~10.0としたスラリーを用いることで、良好なスラリー粘性を得ることができる。

30

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、廃棄物や産業副産物を原料の一部として有効利用でき且つ製造過程においてCO₂発生量を低減できる環境負荷低減クリンカーが提供される。また、本発明によれば、上記環境負荷低減クリンカーを用いて製造されたセメント組成物及びその製造方法、並びに当該セメント組成物を使用した地盤改良方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0024】

40

【図1】実施例11の水蒸気吸着量測定結果を示すグラフである。

【図2】実施例12の水蒸気吸着量測定結果を示すグラフである。

【図3】比較例6, 7及び実施例15~19の熱重量測定結果を示すグラフである。

【図4】比較例6, 7及び実施例15~19の熱重量測定結果を示すグラフである。

【図5】比較例6, 7及び実施例15~19の水和発熱測定結果(発熱速度)を示すグラフである。

【図6】比較例6, 7及び実施例15~19の水和発熱測定結果(発熱量)を示すグラフである。

【図7】熱重量測定結果と見掛け粘度との関係を示すグラフである。

【図8】水和発熱測定結果と見掛け粘度との関係を示すグラフである。

50

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、以下の実施形態においては、セメントクリンカー及びこれを含む地盤改良材を例示するが、本発明に係るセメントクリンカー（環境負荷低減クリンカー）の用途は地盤改良材に限定されず、当該セメントクリンカーを使用して他のセメント組成物（例えば、各種ポルトランドセメント、高炉セメント等）を製造してもよい。

【0026】

<セメントクリンカー>

本実施形態のセメントクリンカーは環境負荷低減クリンカー（以下、「セメントクリンカー」という。）であって、水硬率（HM）が1.75～2.20、ケイ酸率（SM）が1.30以上2.50未満、鉄率（IM）が2.5～10.0であり且つボーグ式にて算定されるC₃A量が15質量%以上、C₄AF量が0.5～11質量%である。本実施形態のセメントクリンカーによれば、廃棄物や産業副産物を原料の一部として有効利用でき且つ製造過程においてCO₂発生量を低減できる。

10

【0027】

セメントクリンカーの水硬率（HM）は、以下の式（1）で算出される。セメントクリンカーの水硬率は、1.75～2.20（1.75以上2.20以下）である。水硬率が1.75未満であると地盤改良材の水硬性が低下し強度発現性が不十分となりやすい。他方、水硬率が2.20を超えるとセメントクリンカーの製造プロセスにおける焼成温度を十分に低温化できない。セメントクリンカーの水硬率は、好ましくは1.85～2.20であり、より好ましくは1.95～2.20であり、更に好ましくは2.00～2.20である。

20

$$HM = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3) \cdots (1)$$

【0028】

セメントクリンカーのケイ酸率（SM）は、以下の式（2）で算出される。セメントクリンカーのケイ酸率は、1.30以上2.50未満である。ケイ酸率が1.30未満であると適正な組成のセメントクリンカーが得られ難い。他方、ケイ酸率が2.50以上であると従来のポルトランドセメントクリンカーと比較して廃棄物使用量を高めることが難しく、セメントクリンカーの製造原価が上がってしまう。セメントクリンカーのケイ酸率は、好ましくは1.50～2.48であり、より好ましくは1.60～2.30であり、更に好ましくは1.80～2.05である。

30

$$SM = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3) \cdots (2)$$

【0029】

セメントクリンカーの鉄率（IM）は、以下の式（3）で算出される。セメントクリンカーの鉄率は、2.5～10.0である。鉄率が2.5未満であると従来のポルトランドセメントクリンカーと比較して廃棄物又な産業副産物の使用量を高めることが難しく、セメントクリンカーの製造原価が上がってしまう。他方、鉄率が10.0を超えるとセメントクリンカーを含むセメント組成物に水を添加して得られるスラリーの流動性が悪化する。セメントクリンカーの鉄率は、好ましくは2.8～9.0であり、より好ましくは3.0～8.0であり、更に好ましくは4.0～8.0であり、最も好ましくは5.0～8.0である。

40

$$IM = Al_2O_3 / Fe_2O_3 \cdots (3)$$

【0030】

本実施形態のセメントクリンカーは、C₃A、C₄AF、C₃S及びC₂Sを含有するものであり、その組成は、ボーグ式により算出することができる。ボーグ式は、セメントクリンカー中の主要な四鉱物の含有量を求める計算式である。セメントクリンカーの場合のボーグ式は、下記のように表される。

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

50

$$C_2 S \text{ 量} = (2.87 \times SiO_2) - (0.754 \times C_3 S)$$

$$C_3 A \text{ 量} = (2.65 \times Al_2O_3) - (1.69 \times Fe_2O_3)$$

$$C_4 A F \text{ 量} = 3.04 \times Fe_2O_3$$

【0031】

式中の「CaO」、「SiO₂」、「Al₂O₃」及び「Fe₂O₃」は、それぞれ、セメントクリンカーにおけるCaO、SiO₂、Al₂O₃及びFe₂O₃のセメントクリンカー全体質量に対する含有割合（質量％）である。これらの含有割合は、JIS R 5202（2010）「ポルトランドセメントの化学分析方法」により測定することができる。

【0032】

本実施形態のセメントクリンカーは、ボーグ式にて算定されるC₃A量が15質量％以上である。C₃A量が15質量％未満であるとセメント組成物の強度発現性が不十分になるとともにセメントクリンカーの製造プロセスにおける焼成温度を十分に低温化できない。セメントクリンカーのC₃A量は、好ましくは15～40質量％であり、より好ましくは16～40質量％であり、更に好ましくは20～35質量％であり、特に好ましくは21～35質量％である。なお、セメントクリンカーのC₃A量が40質量％を超えるとセメントクリンカーを含むセメント組成物に水を添加して得られるスラリーの流動性が悪化しやすい。

【0033】

本実施形態のセメントクリンカーは、ボーグ式にて算定されるC₄AF量が0.5～11質量％である。C₄AF量が0.5質量％未満であるとセメントクリンカーの製造プロセスにおける焼成温度を十分に低温化できない。他方、C₄AF量が11質量％を超えるとセメント組成物の強度発現性が低下するほか、環境基準に定められる六価クロム等の重金属含有量が増加する。C₄AF量は、好ましくは0.7～10質量％であり、より好ましくは1～8.5質量％であり、更に好ましくは3～8質量％であり、更により好ましくは5～7.5質量％であり、特に好ましくは6～7.5質量％である。

【0034】

本実施形態において、C₃A量及びC₄AF量の合計量は21～35質量％であることが好ましい。この合計量が21質量％未満であるとセメントクリンカー原料として使用する粘土代替廃棄物の量が少なくなり、資源循環型社会への貢献が小さくなる。他方、この合計量が35質量％を超えるとセメント組成物の強度発現性及び流動性が低下するほか、セメントクリンカーの融液量が多くなり、通常のロータリーキルンで安定的に製造することが難しくなる。C₃A量及びC₄AF量の合計量は、より好ましくは24～32質量％であり、更に好ましくは27～30質量％である。

【0035】

本実施形態において、C₂S量は好ましくは10～50質量％であり、より好ましくは11～45質量％であり、更に好ましくは15～40質量％である。C₂S量が10質量％未満であると長期的な強度発現性が不十分となりやすく、他方、50質量％を超えると短期的な強度が低下する恐れがある。C₃S量は好ましくは20～70質量％であり、より好ましくは30～60質量％であり、更に好ましくは35～60質量％である。C₃S量が20質量％未満であると強度発現性が不十分となりやすく、他方、70質量％を超えると発熱量の増加に伴う収縮量の増大により強度発現性が不十分となる恐れがあるほか、間隙相量が十分でなくなることで焼成温度が上がる恐れがある。

【0036】

セメントクリンカーにおける遊離石灰含有量（f・CaO量）は、強度発現性の観点から、なるべく少ないことが好ましい（例えば1質量％以下）。ただし、このセメントクリンカーを地盤改良材の調製に使用する場合、ポルトランドセメントの調製に使用する場合と比較し、セメントクリンカーは遊離石灰を多く含有してもよい。この場合、セメントクリンカーの遊離石灰含有量の上限値は好ましくは8.0質量％であり、より好ましくは6.0質量％であり、更に好ましくは5.0質量％であり、特に好ましくは4.5質量％で

10

20

30

40

50

ある。他方、セメントクリンカーの遊離石灰（ $f \cdot CaO$ ）含有量の下限値は好ましくは 0 質量%であり、より好ましくは 1.0 質量%であり、更に好ましくは 3.0 質量%である。セメントクリンカーの遊離石灰（ $f \cdot CaO$ ）含有量が 8.0 質量%以下であれば、セメントクリンカーを地盤改良材として使用した場合に従来品と同等以上の強度発現性を確保できるとともに、その製造過程において十分に低い温度で焼成することができ、 CO_2 発生量を低減できる。

【0037】

セメントクリンカーにおけるモリブデン含有量は可能な限り少ないことが好ましく、例えば 30 mg / kg 以下であることが好ましい。モリブデン含有量が 30 mg / kg を超えるとセメントクリンカーを地盤改良材として使用した場合に固化処理条件によっては固化処理土からのモリブデン溶出量が増大する恐れがある。なお、セメントクリンカーにおけるモリブデン含有量を例えば 5 mg / kg 未満にしようとする廃棄物及び産業副産物のセメントクリンカー原料としての調合量が少なくなり、セメントクリンカーの製造原価が上がってしまう。十分に低い製造原価及び十分に低いモリブデン溶出量を両立させる観点から、セメントクリンカーにおけるモリブデン含有量は好ましくは 6 ~ 28 mg / kg であり、より好ましくは 12 ~ 24 mg / kg である。

10

【0038】

セメントクリンカーにおける全クロム含有量は可能な限り少ないことが好ましく、例えば 100 mg / kg 以下であることが好ましい。ここで、全クロム含有量とは、セメントクリンカー中に含まれる三価クロムや六価クロム等の価数の異なる全てのクロムの合計含有量をいう。セメントクリンカーにおける全クロム含有量が 100 mg / kg を超えると、セメントクリンカーを地盤改良材として使用した場合に固化処理条件によっては固化処理土からの六価クロム溶出量が増大する恐れがある。なお、セメントクリンカーにおける全クロム含有量を例えば 30 mg / kg 未満にしようとする廃棄物及び産業副産物のセメントクリンカー原料としての調合量が少なくなり、セメントクリンカーの製造原価が上がってしまう。十分に低い製造原価及び十分に低い六価クロム溶出量を両立させる観点から、セメントクリンカーにおける全クロム含有量は好ましくは 40 ~ 65 mg / kg であり、より好ましくは 43 ~ 62 mg / kg である。

20

【0039】

セメントクリンカーにおける六価クロム含有量は、20 ~ 45 mg / kg であることが好ましい。全クロム含有量と同様に、六価クロム含有量はできるだけ少ないことが好ましいが、セメントクリンカーにおける六価クロム含有量が 20 mg / kg 未満では、セメントクリンカー原料に使用できる廃棄物及び産業副産物の量が少なくなり、製造原価が上がる傾向がある。一方、セメントクリンカーにおける六価クロム含有量が 45 mg / kg を超えると、セメントクリンカーを地盤改良材として使用した場合に固化処理土からの六価クロム溶出量が増大する傾向がある。十分に低い製造原価及び十分に低い六価クロム溶出量を両立させる観点から、セメントクリンカーにおける六価クロム含有量は好ましくは 25 ~ 40 mg / kg であり、より好ましくは 30 ~ 35 mg / kg である。

30

【0040】

セメントクリンカーにおける鉛含有量は可能な限り少ないことが好ましく、例えば 100 mg / kg 以下であることが好ましい。セメントクリンカーにおける鉛含有量が 100 mg / kg を超えると、セメントクリンカーを地盤改良材として使用した場合に固化処理条件によっては固化処理土からの鉛溶出量が増大する恐れがある。なお、セメントクリンカーにおける鉛含有量を例えば 10 mg / kg 未満にしようとする廃棄物及び産業副産物のセメントクリンカー原料としての調合量が少なくなり、セメントクリンカーの製造原価が上がってしまう。十分に低い製造原価及び十分に低い鉛溶出量を両立させる観点から、セメントクリンカーにおける鉛含有量は好ましくは 10 ~ 100 mg / kg であり、より好ましくは 30 ~ 70 mg / kg である。

40

【0041】

上述のとおり、本実施形態に係るセメントクリンカーは、鉄率（ IM 、 Al_2O_3 / F

50

Fe_2O_3) が比較的高く (2.5 ~ 10.0) 且つ C_3A 量 ($(2.65 \times \text{Al}_2\text{O}_3) - (1.69 \times \text{Fe}_2\text{O}_3)$) が比較的多い (15 質量% 以上)。つまり、本実施形態のセメントクリンカーは原燃料から持ち込まれる Al_2O_3 の量が Fe_2O_3 の量と比較して多いといえる。特に、 C_3A (アルミネート相) は急速に水和反応が進むため、 C_3A 量が多いセメントクリンカーを含む地盤改良材に水を添加してスラリーを調製する場合、スラリーの流動性が不十分となる場合がある。スラリーの流動性の十分に確保するため、換言すると、セメントクリンカーに含まれる C_3A の水和活性を適度に抑制するため、セメントクリンカーを意図的に風化させる処置を施してもよい。この処置はセメントクリンカーを対象に実施してもよいし、地盤改良材を製造する過程において実施してもよい (後述の「粉砕工程」参照)。

10

【0042】

< 地盤改良材 >

本実施形態の地盤改良材 (セメント組成物) は、上記セメントクリンカーと石膏とを含む。地盤改良材における石膏の質量割合は、セメントクリンカー 100 質量部に対し、好ましくは 5 ~ 30 質量部であり、より好ましくは 10 ~ 25 質量部であり、更に好ましくは 15 ~ 20 質量部である。地盤改良材における石膏の質量割合が 5 質量部未満であると固化処理土の強度発現性が不十分となりやすい。なお、地盤改良材における石膏の質量割合が増えるほど、固化処理土の強度発現性は向上する傾向があるが、30 質量部を超えると添加効果が飽和する。

20

【0043】

上記地盤改良材に使用される石膏の形態は、特に限定されるものでなく、二水塩、半水塩、無水塩のいずれも使用可能である。石膏の具体例としては、天然石膏や排煙脱硫処理によって副生する副産石膏、天然無水石膏、ふっ酸の製造過程で副産するふっ酸無水石膏等が挙げられる。地盤改良材をスラリー工法で使用する場合には、半水石膏の使用量をなるべく低減し、主に二水塩又は無水塩を用いることが好ましい。例えば、地盤改良材に含まれる全石膏に対する半水石膏の割合は好ましくは 40 質量% 以下であり、より好ましくは 0.1 ~ 30 質量% であり、更に好ましくは 0.5 ~ 20 質量% である。半水石膏の割合を 40 質量% 以下にすることで、地盤改良材に水を加えてスラリーを調製する際、スラリーに強張りが生じることを抑制できる。

30

【0044】

上記地盤改良材における SO_3 量は、強度発現性の観点から地盤改良材 100 質量部に対して好ましくは 1.5 ~ 15.0 質量部であり、より好ましくは 1.8 ~ 14.5 質量部であり、更に好ましくは 3 ~ 14.0 質量部であり、特に好ましくは 8 ~ 13.0 質量% である。地盤改良材の SO_3 量が上記範囲となるように石膏の配合量を調整すればよい。

【0045】

上記地盤改良材は、適度な量の高炉スラグを更に含むことが好ましい。高炉スラグの具体例として、高炉水砕スラグ、高炉徐冷スラグ等が挙げられる。地盤改良材における高炉スラグの含有量は、地盤改良材 100 質量部に対して好ましくは 5 ~ 80 質量部であり、より好ましくは 10 ~ 70 質量部であり、更に好ましくは 20 ~ 50 質量部である。地盤改良材における高炉スラグの質量割合が 5 質量部未満では産業副産物 (高炉スラグ) の有効利用が不十分となりやすく、また関東ロームのような火山灰質粘性土を処理する場合、固化処理条件によってはクロムなどの重金属の溶出量の低減効果が不十分となりやすい。他方、地盤改良材における高炉スラグの質量割合が 80 質量部を超えると、固化処理土の強度が不十分となりやすい。

40

【0046】

< 地盤改良材の製造方法 >

上記地盤改良材 (セメント組成物) の製造方法について説明する。この製造方法は、原料調合工程と、焼成工程と、粉砕工程とをこの順序で含む。原料調合工程と焼成工程を経ることによってセメントクリンカーが製造され、その後の粉砕工程を経ることで地盤改良

50

材が製造される。

【0047】

(原料調合工程)

原料調合工程は、諸率(水硬率、ケイ酸率及び鉄率)が上記範囲であり且つボーグ式によって算定される構成化合物量(C_3A 量及び C_4AF 量)が上記範囲であるセメントクリンカーが得られるように原料を調合する工程である。つまり、この工程では、所望の物性(諸率及び構成化合物量)のセメントクリンカーが得られるように原料を選択するとともにその使用量(原料原単位)を調整する。

【0048】

セメントクリンカーの原料として石灰石、珪石、粘土系廃棄物等を主に使用する。粘土系廃棄物としては石炭灰、建設発生土、スラグ等が挙げられる。ここで、通常のポルトランドセメントクリンカーで使用される銅カラミや鉄精鉱等の鉄原料は極力使用量を抑える。鉄原料の使用量をなるべく少なくすることで、鉄原料に含まれる重金属がセメントクリンカーに持ち込まれることを十分に抑制できる。

10

【0049】

セメントクリンカー1トン当たりの原料原単位は以下の範囲であることが好ましい。

・石灰石：800～1300kg、より好ましくは900～1200kg、更に好ましくは1000～1150kg。

・珪石：0～100kg、より好ましくは0～50kg、更に好ましくは0～20kg。

・粘土系廃棄物：250～600kg、より好ましくは300～500kg、更に好ましくは350～450kg。

20

・鉄原料：0～30kg、好ましくは0～20kg、更に好ましくは0～10kg、特に好ましくは0kg。

【0050】

粘土系廃棄物(粘土系産業副産物も含む。)の Al_2O_3 量は、好ましくは10質量%以上であり、より好ましくは10～70質量%であり、更に好ましくは20～65質量%であり、特に好ましくは25～60質量%である。粘土系廃棄物の SiO_2/Al_2O_3 質量比は、好ましくは5.0以下であり、より好ましくは1.0～4.0であり、更に好ましくは2.0～3.0である。かかる粘土系廃棄物の具体例としては、石炭灰(例えば、フライアッシュ、ボトムアッシュ)などが挙げられる。なお、粘土系廃棄物として、 Fe_2O_3 を3質量%以上(より好ましくは4～6質量%)含む石炭灰等を選択して用いることが好ましく、これによって鉄原料を使用しなくても、セメントクリンカーの造粒を容易にし、セメントクリンカーの粉化を抑制することができる。これにより、クーラーでの熱交換効率やダストの集塵効率を高めることができるため、より省エネで且つ安定してセメントクリンカーを製造することができる。

30

【0051】

鉄原料の Fe_2O_3 量は、好ましくは30質量%以上であり、より好ましくは30～90質量%であり、更に好ましくは40～80質量%であり、特に好ましくは50～70質量%である。かかる鉄原料の具体例としては、銅カラミ、鉄精鉱、転炉滓などが挙げられる。

40

【0052】

(焼成工程)

焼成工程は、原料調合工程を経て得られた原料を焼成することによってセメントクリンカー(環境負荷低減クリンカー)を得る工程である。この工程を実施するための設備としては、NSPキルン、SPキルンなどが挙げられる。これらの設備は、焼成温度を測定する焼点温度測定機と、 $f.CaO$ 量測定機(もしくは $f.CaO$ 量分析装置)とを有していることが好ましい。

【0053】

焼成温度は、好ましくは1200～1450であり、より好ましくは1250～1400であり、更に好ましい範囲としては1300～1400であり、特に好ましくは

50

1350～1400 である。焼成温度が1200 未満であると地盤改良材の強度発現性が不十分となりやすく、他方、1450 を超えると焼成工程におけるCO₂ 排出量削減効果が不十分となりやすい。なお、焼成されたクリンカーを1～12 時間毎に採取し、そのf・CaO量を測定することが好ましい。f・CaO量をモニタリングし、その値が所定の条件（例えば8.0 質量%未満）を満たすように、焼成条件（温度、時間、ロータリーキルンであれば回転速度など）を調整してもよい。

【0054】

（粉砕工程）

粉砕工程は、セメントクリンカーと、少なくとも石膏とを含む混合物を粉砕することによって地盤改良材（セメント組成物）を得る工程である。この工程を実施するための設備としては、ボールミル、縦型ローラーミルなどが挙げられる。セメントクリンカーに石膏を添加する際に、高炉スラグや石炭灰を添加してもよい。

10

【0055】

粉砕工程を経て得られる地盤改良材のブレン比表面積は、地盤改良材の適度な反応性の観点から、好ましくは3000～5000 cm²/kg であり、より好ましくは3500～5000 cm²/kg であり、更に好ましくは4000～5000 cm²/kg である。

【0056】

地盤改良材を使用して調製されるスラリーの流動性を十分に確保する観点から、地盤改良材の反応性を抑制する処理を粉砕工程において実施してもよい。例えば、粉砕工程においてセメントクリンカーに対して所定の粉砕助剤（有機系粉砕助剤及び/又は水）を添加して粉砕することにより、地盤改良材を風化させればよい。有機系粉砕助剤として、ジエチレングリコール、トリエタノールアミンなどが挙げられる。粉砕助剤として、有機系粉砕助剤及び水をそれぞれ単独で使用してもよいし、これらを併用してもよい。粉砕工程において、粉砕助剤を使用することで粉砕時の温度を所定の温度以下（例えば120 以下）に抑えることができるという効果も奏される。なお、粉砕工程における風化処理の代わりに、あるいは、これとともにサイロ内において地盤改良材をエージングすることによって地盤改良材を風化させてもよい。

20

【0057】

粉砕処理すべき混合物において、セメントクリンカーと石膏と高炉スラグとの合計量100 質量部に対する有機系粉砕助剤の含有量は好ましくは0～1.0 質量部であり、より好ましくは0.001～0.1 質量部であり、更に好ましくは0.01～0.05 質量部である。有機系粉砕助剤の含有量（添加量）が1.0 質量部を超えるとセメント組成物の強度発現性が低下する恐れがある。

30

【0058】

粉砕処理すべき混合物において、セメントクリンカーと石膏と高炉スラグとの合計量100 質量部に対する水の含有量は好ましくは0.5～5.0 質量部であり、より好ましくは0.3～3.0 質量部であり、更に好ましくは0.5～2.0 質量部である。水の含有量（添加量）が0.5 質量部未満であるとセメント組成物のスラリー流動性及び強度発現性が改善されず、他方、5.0 質量部を超えるとセメント組成物が固結し、スラリー流動性及び強度発現性が低下する恐れがある。

40

【0059】

地盤改良材の風化の程度は、地盤改良材の水蒸気吸着量を測定することによって把握することができる。より具体的には、本実施形態の地盤改良材は、吸着過程における相対圧0.9265での水蒸気吸着量が当該地盤改良材100 g に対して4.9 g 以下（より好ましくは0.1～4.9 g）であり且つ相対圧0.1000における吸着等温線と脱着等温線との水蒸気吸着量の差異（ヒステリシス）が当該地盤改良材100 g に対して1.9 g 以下（より好ましくは0.1～1.9 g）であることが好ましい。ここで、相対圧0.9265での水蒸気吸着量は地盤改良材における水との反応性が高い成分の含有量（C₃A量及びf・CaO量）が反映される。一方、相対圧0.1000における吸着等温線と

50

脱着等温線との水蒸気吸着量の差異（ヒステリシス）は水蒸気吸着前の地盤改良材の水和活性が反映される。つまり、これらの二つの値が上記条件を満たすように地盤改良材を意図的に風化させることで、地盤改良材を含むスラリーの流動性を十分に確保することができる。

【0060】

地盤改良材の風化の程度は、地盤改良材の熱重量減少量を測定することによっても把握することができる。より具体的には、本実施形態の地盤改良材は、20 から 115 までの重量減少が例えば 0.2 ~ 1.0 % であり、好ましくは 0.2 ~ 0.7 % であり、更に好ましくは 0.2 ~ 0.5 % であり、特に好ましくは 0.2 ~ 0.3 % である。また、本実施形態の地盤改良材は、200 から 350 までの重量減少が例えば 1.0 % 以下であり、好ましくは 0.2 ~ 0.7 % であり、更に好ましくは 0.3 ~ 0.5 % であり、特に好ましくは 0.35 ~ 0.4 % である。ここで、20 から 115 までの重量減少には付着水とセメント水和物（エトリンガイト）の量が反映される。一方、200 から 350 までの重量減少にはセメント水和物（C - S - H）の量が反映される。つまり、これらの二つの値が上記条件を満たすように地盤改良材を意図的に風化させることで、地盤改良材を含むスラリーの流動性を十分に確保することができ、且つ強度への影響を抑えることができる。

10

【0061】

地盤改良材の風化の程度は、地盤改良材の水和発熱量を測定することによっても把握することができる。より具体的には、本実施形態の地盤改良材は、接水から 15 分間での水和発熱量が例えば - 1.0 ~ 3.8 J / g であり、好ましくは - 0.7 ~ 3.5 J / g であり、より好ましくは - 0.6 ~ 3.4 J / g であり、更に好ましくは - 0.5 ~ 3.3 J / g であり、最も好ましくは 0 ~ 3.2 J / g である。ここで、接水から 15 分間での水和発熱量は水和の程度を反映している。つまり、この値が上記条件を満たすように地盤改良材を意図的に風化させることで、地盤改良材を含むスラリーの流動性を十分に確保することができる。なお、意図的に風化した地盤改良材では、接水から 15 分間での水和発熱量がマイナスになる場合もある。これは、地盤改良材が水和する際の発熱よりも、含有する一部の化合物が水に溶解する際の吸熱が大きくなる為と考えられる。

20

【0062】

本実施形態の製造方法は、粉碎工程後、地盤改良材の水蒸気吸着量、熱重量減少及び水和発熱量のいずれかを測定する工程を更に含むことが好ましい。この工程を実施することで、製造されたセメント組成物の風化の程度が反応性の観点から適度な範囲であるか否かを把握することができ、製品管理上、有用な情報を得ることができる。水蒸気吸着量の測定は高精度全自動ガス吸着装置（日本ベル社製、BELSORP18）、熱重量減少量は示唆熱熱重量分析装置（セイコーインスツルメンツ社製、TG-DTA5200）、水和発熱量はコンダクションカロリメーター（東京理工社製、TCG-26）を用いて実施することができる。

30

【0063】

本実施形態の製造方法は、地盤改良材の製造に使用する石膏における半水石膏の割合（半水石膏化率）を測定する工程を更に含むことが好ましい。半水石膏化率が 40 質量 % 以下の石膏を使用することで、地盤改良材に水を加えてスラリーを調製する際、スラリーに強張りが生じることを抑制できる。

40

【0064】

< 地盤改良方法 >

上記地盤改良材を用いた地盤改良方法の実施形態について説明する。本実施形態の地盤改良方法は、上記の地盤改良材と、土壌とを混合する工程を備える。対象の土壌として、ローム、粘土、砂質土、有機質土などが挙げられる。土壌 1 m³ にする地盤改良材の混合量は、土壌の固化強度を十分に高める観点から、好ましくは 30 ~ 500 kg であり、より好ましくは 50 ~ 450 kg であり、更に好ましくは 200 ~ 400 kg である。半水石膏化率の測定は、粉末エックス線回折測定による二水石膏ならびに半水石膏の定量、あ

50

るいは熱重量測定・示差熱分析（ＴＧ－ＤＴＡ）装置により脱水温度、脱水量を測定することで実施することができる。

【００６５】

土壌と地盤改良材の混合方法は、従来の地盤改良材と同様に、粉体として土壌に添加して混合する、あるいは水を混ぜてスラリーとして土壌に混合することが可能である。水／セメント組成物の質量比は例えば０．２～１０．０であり、好ましくは０．４～５．０であり、更に好ましくは０．６～１．５である。この範囲を満たすことで地盤改良材を含むスラリーの流動性を十分に確保することができる。

【実施例】

【００６６】

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【００６７】

[１．セメントクリンカーの製造]

表１に示す化学組成の原料と、以下の試薬とを準備した。

【００６８】

【表１】

	ig.loss (質量%)	SiO ₂ (質量%)	Al ₂ O ₃ (質量%)	Fe ₂ O ₃ (質量%)	CaO (質量%)
石灰石A	43.91	0.06	0.02	0.02	55.45
石灰石B	42.35	2.81	0.58	0.22	53.27
石炭灰A	1.88	60.57	26.31	4.97	1.99
石炭灰B	9.29	61.14	20.62	3.93	1.48
珪石A	2.85	89.66	2.61	1.84	1.81
珪石B	1.74	90.74	3.35	2.35	0.44
鉄源A	16.27	4.36	1.61	64.86	7.02
鉄源B	-4.9	32.81	6.28	49.45	5.92

【００６９】

(試薬)

・酸化アルミニウム：和光純薬株式会社製、試薬特級

【００７０】

表２に示す割合で各成分を調合して得られたクリンカー原料を以下のようにして電気炉で焼成することによってセメントクリンカーを得た。すなわち、１０００の電気炉にクリンカー原料を投入し、最高焼成温度まで１０／分で昇温した。最高焼成温度では３０分間保持した後、電気炉から取り出した試料を空冷した。なお、表２に記載の「焼成温度」はここでいう最高焼成温度を意味する。

【００７１】

得られたセメントクリンカーについて、ＪＩＳ Ｒ５２０２：２０１０「セメントの化学分析方法」に準じて化学成分を測定し、クリンカーの諸率及び鉱物組成を以下の式により算出した。また、Cukα線により測定したクリンカーの粉末エックス線回折パターンをリートベルト解析することで鉱物組成（参考値）及びf・CaO量を算出し、f・CaO量から易焼成性を評価した。表３～５にセメントクリンカーの化学成分、諸率及び鉱物組成を示す。

$$HM = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$SM = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

$$IM = Al_2O_3 / Fe_2O_3$$

$$C_3S = 4.07 \times CaO - 7.60 \times SiO_2 - 6.72 \times Al_2O_3 - 1.43 \times Fe_2O_3$$

10

20

30

40

50

$C_2S = 2.87 \times SiO_2 - 0.75 \times C_3S$
 $C_3A = 2.65 \times Al_2O_3 - 1.69 \times Fe_2O_3$
 $C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3$
【 0 0 7 2 】
【 表 2 】

	クリンカー 種別	原料原単位(kg/t-cl')								焼成温度 (°C)	
		石灰石A	石灰石B	石炭灰A	石炭灰B	珪石A	珪石B	鉄源A	鉄源B		
比較例1	K1	1184	0	239	0	87	0	23	0	1500	Al ₂ O ₃
比較例2	K2	0	1211	0	218	0	84	0	20		0
実施例1	K3	1179	0	333	0	0	0	0	0	1400	0
実施例2	K4	1136	0	359	0	0	0	0	0		0
実施例3	K5	1169	0	324	0	0	0	0	0		0
比較例3	K6	0	1211	0	218	0	84	0	20	1350	0
実施例4	K7	1179	0	333	0	0	0	0	0		0
実施例5	K8	1144	0	297	0	0	0	16	0	1450	25
実施例6	K9	1150	0	328	0	0	0	7	0		0

10

20

30

40

50

【 0 0 7 3 】

【 表 3 】

	クリンカー 種別	クリンカーの化学組成(質量%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Mo (ppm)	T-Cr (ppm)	Pb (ppm)
比較例1	K1	21.9	5.8	3.3	65.3	0.7	61	67	69
比較例2	K2	21.2	5.7	3.0	67.2	0.6	67	66	73
実施例1	K3	19.8	8.6	1.6	66.0	0.8	6	43	55
実施例2	K4	21.3	9.2	1.8	63.7	0.8	6	45	61
実施例3	K5	18.9	9.1	2.7	65.8	0.6	6	54	58
比較例3	K6	21.2	5.7	3.0	67.2	0.6	67	66	73
実施例4	K7	19.8	8.6	1.6	66.0	0.8	6	43	55
実施例5	K8	18.0	9.7	3.3	64.9	0.8	5	41	56
実施例6	K9	20.1	8.1	2.6	65.2	0.8	5	43	58

【 0 0 7 4 】

【表 4】

	クリンカー 種別	諸率			計算上のボーグ鉱物組成(質量%)			
		H.M.	S.M.	I.M.	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
比較例1	K1	2.106	2.407	1.8	56	21	10	10
比較例2	K2	2.247	2.437	1.9	70	8	10	9
実施例1	K3	2.197	1.941	5.4	58	14	20	5
実施例2	K4	1.972	1.936	5.1	33	37	22	5
実施例3	K5	2.143	1.602	3.4	59	10	20	8
比較例3	K6	2.247	2.437	1.9	70	8	10	9
実施例4	K7	2.200	1.941	5.4	58	14	20	5
実施例5	K8	2.093	1.386	2.9	58	8	20	10
実施例6	K9	2.112	1.878	3.1	54	17	17	8

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

【表 5】

	クリンカー 種別	リートベルト解析による鉱物組成(%)				f.CaO (質量%)
		C3S	C2S	C3A	C4AF	
比較例1	K1	59.0	18.8	13.2	7.2	1.3
比較例2	K2	—	—	—	—	4.5
実施例1	K3	59.1	12.6	24.7	1.3	1.6
実施例2	K4	46.8	21.1	29.3	1.7	0.0
実施例3	K5	—	—	—	—	7.3
比較例3	K6	—	—	—	—	7.6
実施例4	K7	46.8	19.5	27.3	0.8	4.3
実施例5	K8	—	—	—	—	—
実施例6	K9	—	—	—	—	—

【0076】

実施例1, 2, 4に係るセメントクリンカーは、同じ温度で焼成した比較例2, 3に係るセメントクリンカーと比較してf.CaO量が低減されており、易焼成性が向上している。

【0077】

実施例1～6に係るセメントクリンカーは、原料に鉄源を使用しなかったこと、または鉄源の使用量を少なくしたことで、クリンカー中のMo含有量は30mg/kg以下、全Cr含有量は100mg/kg以下、Pb含有量は100mg/kg以下となっており、比較例1～3のセメントクリンカーよりも更に低減されている。

【0078】

実施例1～6に係るセメントクリンカーは、水硬率(HM)を1.75～2.20、ケイ酸率(SM)を1.30以上2.50未満、鉄率(IM)を2.5～10.0に設定することで、比較例1～3のセメントクリンカーよりも多量の石炭灰を原料の一部として使用することが可能となっている。

【0079】

[2.セメント組成物の製造]

セメントクリンカー(K1, K2, K3, K4, K7, K8, K9)に石膏及び/又は高炉スラグを加え、表6～表8に示す配合の固化材(セメント組成物)を得た。石膏として、ふっ酸無水石膏(セントラル硝子製、SO₃量:58.1%、ブレーン比表面積:3700cm²/g)を用いた。高炉スラグとして、高炉スラグ微粉末(千葉リバーメント株式会社製、SO₃量:0.1質量%、硫化物硫黄含有量:0.861質量%、ブレーン比表面積:3460cm²/g)を用いた。粉砕処理にはボールミルを使用し、有機系粉砕助剤としてジエチレングリコール(DEG)及び/又は水を使用した。表6～8に示すとおり、有機系粉砕助剤の添加量は、セメントクリンカーと石膏と高炉スラグの合計量を基準(外割質量)とした。セメント組成物の粉末度はいずれもブレーン比表面積で4500±50cm²/gとした。また、比較例5～7はK1とK2を2:1で混合したものを使用した。

【0080】

【表 6】

	クリンカー 種別	固化材配合A(スラグ無し)(質量%)			粉砕助剤(外割質量%*)		固化材のSO ₃ (質量%)
		クリンカー	石膏	高炉スラグ	DEG	水	
比較例4	K1	89	11	0	0.04	0	7.5
実施例7	K3	89	11	0	0.04	0	7.5
実施例8					0.04	1	7.5
実施例9	K7	84	16	0	0.04	0	10
実施例10					0.04	1	10

* クリンカーと石膏と高炉スラグの合計量に対して

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

【 表 7 】

	クリンカー 種別	固化材配合B(スラグ含有)(質量%)			粉碎助剤(外割質量%*)		固化材のSO ₃ (質量%)
		クリンカー	石膏	高炉スラグ	DEG	水	
比較例5	K1+K2 (2:1)	58	15	27	0.04	0	7.5
実施例11	K3	58	15	27	0.04	0	7.5
実施例12					0.04	1	7.5
実施例13	K4	53	20	27	0.04	0	10
実施例14					0.04	1	10

* クリンカーと石膏と高炉スラグの合計量に対して

10

【 0 0 8 2 】

【 表 8 】

	クリンカー 種別	固化材配合B(スラグ含有)(質量%)			粉碎助剤(外割質量%*)		固化材のSO ₃ (質量%)
		クリンカー	石膏	高炉スラグ	DEG	水	
比較例6	K1+K2 (2:1)	58	15	27	0.04	0	7.5
比較例7		58	15	27	0.04	1.0	7.5
実施例15	K8	58	15	27	0.04	0	7.5
実施例16		58	15	27	0.04	0.6	7.5
実施例17		58	15	27	0.04	1.0	7.5
実施例18	K9	58	15	27	0.04	0	7.5
実施例19		58	15	27	0.04	1.0	7.5

* クリンカーと石膏と高炉スラグの合計量に対して

20

【 0 0 8 3 】

[3 . セメント組成物を用いた固化処理土の作製]

対象土はローム（自然含水比：132.6%、湿潤密度：1.361g/cm³、礫分：0.1%、砂分：11.0%、細粒分：88.9%）とし、ローム1m³あたり固化材の配合量が300kgとなるようにロームと固化材を配合し、ホバートミキサーで3分間よく混合した後、円柱形の型枠に詰めて固化処理土供試体を作製した。

【 0 0 8 4 】

[4 . セメント組成物のスラリー粘性測定]

固化材（セメント組成物）60質量部と水100質量部とを混合してスラリーを作製し、その見かけ粘度を回転式粘度計（ThermoFisherScientific社製、HAAKE RheoStress 1、測定温度20又は35、パラレルプレート直径60mm、せん断速度200s⁻¹）にて測定した。

30

【 0 0 8 5 】

[5 . 固化処理土の強度試験]

固化処理土について、20で7日間及び28日間の養生後、針貫入試験機（丸東製作所製、SH-70）にて針の貫入量が10mmとなるときの貫入力を測定し、貫入勾配を算出した。更に、貫入勾配から固化処理土の強度を算出した。

なお、固化処理土の強度算出には以下の式を用いた。

$$A = 94.248 X^{1.2567}$$

40

A：固化強度（N/mm²）

X：針貫入勾配（N/mm）= 貫入力（N）/ 貫入量（mm）

【 0 0 8 6 】

[6 . 水蒸気吸着量の測定]

水蒸気吸着量は高精度全自動ガス吸着装置（日本ベル社製、BELSORP18）にてセメント組成物を40（真空下）で12時間脱気し、25で水蒸気吸着試験を行った。相対圧0.9265における水蒸気吸着量と、相対圧0.1000における吸着等温線と脱着等温線の水蒸気吸着量のヒステリシス（差異）を求めた。なお、セメント組成物に吸着した水蒸気量の体積から質量への換算には、以下の式を用いた。

【 0 0 8 7 】

50

$$B = C / (22.7 \times 1000) \times 18 \times 100$$

B：セメント組成物 100 g あたりの水蒸気吸着量 (g / 100 g)

C：セメント組成物 1 g あたりの水蒸気吸着量 (cm³ (STP) / g)

【0088】

[7 . 熱重量測定]

「TGの20～115 の減量(質量%)」及び「TGの200～350 の減量(質量%)」は、10 / 分で昇温した場合の20～115 及び200～350 の範囲での重量減少分(質量%)である。なお、測定方法は、示差熱重量分析測定装置としてTG-DTA5200(セイコーインスツルメンツ(株)製)を用い、直径20μmの孔を有する容量30μLのセル(アルミ容器)に、試料約20mg入れ、昇温速度10 / 分で室温(20)から500 まで昇温した。なお、リファレンスとしてアルミ板(20mg)を用いた。

10

【0089】

[8 . 水和発熱測定]

水和発熱量の測定方法は、コンダクションカロリメーター(東京理工製、TCG-26)にてセメント組成物と水とを、水：セメント組成物=60：100の質量比で混合して35 で接水から1時間後までの発熱量を測定した。

【0090】

[9 . 試験結果]

表9～11にスラリー粘性測定結果と固化処理土の固化強度試験結果を示す。表9は表6に示す固化材(高炉スラグの配合なし)の結果を示し、表10は表7に示す固化材(高炉スラグの配合あり)の結果を示し、表11は表8に示す固化材(高炉スラグの配合あり)の結果を示している。

20

【0091】

実施例7～14及び18, 19に係るセメント組成物では、普通ポルトランドセメントクリンカーを使用した比較例4～7と同等以上の固化強度が28日材齢で得られている。更に、粉砕助剤と水を併用して粉砕した実施例8, 10, 12, 14, 16, 17, 19に係るセメント組成物は、粉砕助剤のみで粉砕した実施例7, 9, 11, 13, 15, 18に係るセメント組成物よりも見掛け粘度が小さくなることで流動性が向上し、更に7日材齢でも比較例4～7を上回る固化強度が得られている。更に、実施例7～19のセメント組成物は、通常のクリンカーよりも多量の廃棄物を使用し低温で焼成されたセメントクリンカーを使用していることから、廃棄物利用の拡大とCO₂排出量の削減によって環境負荷を低減することができる。

30

【0092】

表12に実施例11(風化処理にDEG使用)と実施例12(風化処理にDEGと水を併用)のセメント組成物の水蒸気吸脱着測定の結果を示す。図1及び図2に実施例11及び実施例12において測定した吸着等温線をそれぞれに示す。図1及び図2に示すグラフの横軸は相対圧であり、縦軸は水蒸気の吸着量である。表12から読み取った相対圧0.9265及び0.1000における水蒸気吸着量を表10に示す。なお、表10中の水蒸気吸着量は、相対圧0.9265の実施例12を除き、表12に示すデータから二点の測定データの線形近似により内挿あるいは外挿することにより算出した。その際、相対圧0.1000よりも相対圧が低いデータと相対圧0.1000よりも相対圧の高いデータから、それぞれ相対圧0.1000に最も近い各1点のデータを使用した線形近似により相対圧0.1000における水蒸気吸着量を内挿した。一方、相対圧0.9265における水蒸気吸着量の算出には、相対圧0.9265に最も近い二点のデータを使用した線形近似により水蒸気吸着量を外挿した。

40

【0093】

その結果、粉砕時にDEGと水を併用した実施例12のセメント組成物は、相対圧0.9265での水蒸気吸着量がセメント組成物100gあたり4.9g以下、相対圧0.1000における吸着等温線と脱着等温線との水蒸気吸着量のヒステリシスがセメント組成

50

物 1 0 0 g あたり 1 . 9 g 以下であった。一方、粉碎時に水を使用せず、D E G のみを使用した実施例 1 1 のセメント組成物は、相対圧 0 . 9 2 6 5 における水蒸気吸着量がセメント組成物 1 0 0 g あたり 4 . 9 g 超、相対圧 0 . 1 0 0 0 における吸着等温線と脱着等温線との水蒸気吸着量のヒステリシスはセメント組成物 1 0 0 g あたり 1 . 9 g 超であった。

【 0 0 9 4 】

【表 9】

	クリンカー 種別	見掛け粘度(20℃)		固化強度			
				(N/mm ²)		水無添加との比(%)	
		(mPa・S)	水無添加との比(%)	7日	28日	7日	28日
比較例4	K1	103	100	505	624	100	100
実施例7	K3	294	100	488	677	100	100
実施例8		144	49	624	803	128	119
実施例9	K7	250	100	488	624	100	100
実施例10		88	35	624	1029	128	165

10

【 0 0 9 5 】

【表 1 0】

	クリンカー 種別	見掛け粘度(20℃)		固化強度				相対圧 0.9265にお ける水蒸気 吸着量 (g/100g)	相対圧 0.1000にお けるヒステリ シス (g/100g)
				(N/mm2)		水無添加との比(%)			
		(mPa・S)	水無添加 との比(%)	7日	28日	7日	28日		
比較例5	K1+K2 (2:1)	94	100	455	521	100	100	—	—
実施例11	K3	172	100	407	589	100	100	5.15 ^{*1}	1.98 ^{*2}
実施例12		92	53	555	659	136	112	4.71	1.74 ^{*2}
実施例13	K4	109	100	407	521	100	100	—	—
実施例14		77	71	538	624	132	120	—	—

20

* 1 最大相対圧と直近1点のデータから線形近似により外挿

* 2 相対圧0.1000付近2点のデータから線形近似により内挿

【 0 0 9 6 】

30

【 表 1 1 】

	クリンカー 種別	見掛け粘度(35℃) (mPa・s)		固化強度 (N/mm2)		TG 重量減少(%)		コンダクション
		即時	15分後	7日	28日	20℃～115℃	200～350℃	発熱量(J/g) 接水から15分間
比較例6	K1+K2 (2:1)	102	152	107	135	0.22	0.22	3.6
比較例7		90	129	89	126	0.54	0.36	-1.0
実施例15	K8	106	182	—	—	0.16	0.16	8.3
実施例16		74	113	—	—	0.21	0.24	3.1
実施例17		88	120	—	—	0.33	0.40	-0.5
実施例18	K9	121	198	101	126	0.15	0.19	4.0
実施例19		85	126	104	130	0.50	0.38	-0.6

【表 1 2】

	実施例11				実施例12		
	相対圧 (p/p0)	水蒸気吸 着量 (Va/cm ³ (S TP)g ⁻¹)	水蒸気吸 着量 (g/100g)		相対圧 (p/p0)	水蒸気吸 着量 (Va/cm ³ (S TP)g ⁻¹)	水蒸気吸 着量 (g/100g)
吸着	2.66E-03	0.2659	0.0211	吸着	2.39E-03	0.2634	0.0209
	4.19E-03	0.7059	0.0560		4.27E-03	0.6925	0.0549
	5.18E-03	1.3241	0.1050		5.35E-03	1.2967	0.1028
	6.17E-03	2.1200	0.1681		6.44E-03	2.0733	0.1644
	7.26E-03	3.0925	0.2452		7.63E-03	3.0214	0.2396
	9.98E-03	4.2244	0.3350		1.42E-02	4.0873	0.3241
	4.24E-02	5.2140	0.4134		4.07E-02	5.0770	0.4026
	8.32E-02	5.6285	0.4463		7.70E-02	5.5445	0.4397
	9.83E-02	5.7394	0.4551		9.39E-02	5.6921	0.4514
	0.1650	6.1147	0.4849		0.1582	6.1249	0.4857
	0.1815	6.1947	0.4912		0.1781	6.2326	0.4942
	0.2520	6.5013	0.5155		0.2467	6.5837	0.5221
	0.2648	6.5549	0.5198		0.2619	6.6020	0.5235
	0.2823	6.6272	0.5255		0.3272	7.0115	0.5560
	0.3467	6.9090	0.5479		0.4101	7.5534	0.5989
	0.4740	7.2920	0.5782		0.4851	8.2069	0.6508
	0.5193	7.9699	0.6320		0.5503	9.2779	0.7357
	0.5881	8.8629	0.7028		0.6022	10.795	0.8560
	0.6336	10.259	0.8135		0.6400	12.905	1.0233
	0.6723	12.252	0.9715		0.6744	15.681	1.2434
	0.6990	15.024	1.1913		0.6944	19.203	1.5227
	0.7211	18.574	1.4728		0.7368	23.057	1.8283
	0.7365	22.925	1.8178		0.7658	27.717	2.1978
	0.7498	28.016	2.2215		0.8004	32.877	2.6070
	0.7825	33.714	2.6734		0.8410	38.612	3.0617
	0.8225	39.983	3.1705		0.8847	44.748	3.5483
	0.8636	46.781	3.7095		0.9147	51.688	4.0986
	0.9021	53.997	4.2817		0.9265	59.403	4.7104
	0.9201	62.110	4.9250		0.9096	58.614	4.6478
脱着	0.9083	61.289	4.8599	脱着	0.9010	57.320	4.5452
	0.8937	60.046	4.7614		0.8912	55.583	4.4075
	0.8870	58.213	4.6160		0.8834	53.350	4.2304
	0.8782	55.989	4.4397		0.8623	50.794	4.0277
	0.8580	53.339	4.2295		0.8456	47.734	3.7851
	0.8390	50.285	3.9874		0.8099	44.523	3.5305
	0.8061	46.938	3.7220		0.7459	41.044	3.2546
	0.7479	43.286	3.4324		0.6320	37.618	2.9829
	0.6405	39.755	3.1524		0.5616	36.031	2.8571
	0.5691	38.116	3.0224		0.4697	34.260	2.7167
	0.4864	36.197	2.8702		0.4148	33.460	2.6532
	0.4292	35.347	2.8028		0.3803	31.973	2.5353
	0.3650	34.110	2.7048		0.3015	30.491	2.4178
	0.2649	32.813	2.6019		0.1897	28.896	2.2913
	0.2104	32.216	2.5546		0.1267	28.159	2.2329
	0.1400	31.307	2.4825		8.59E-02	27.449	2.1766
	8.93E-02	30.562	2.4234				

10

20

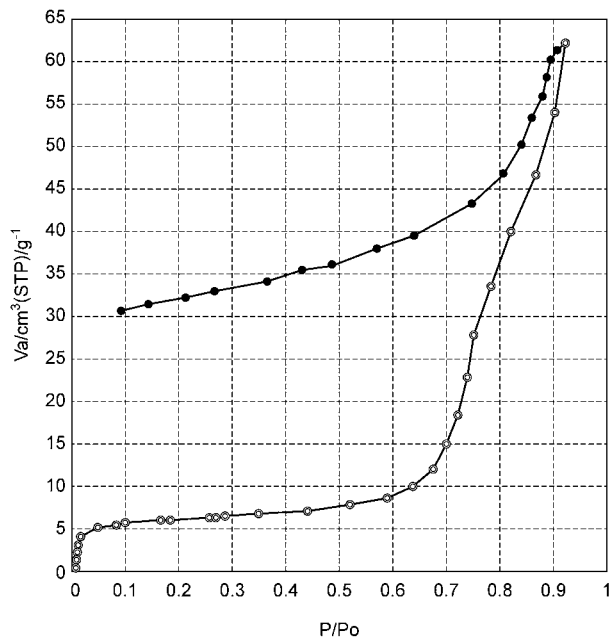
30

40

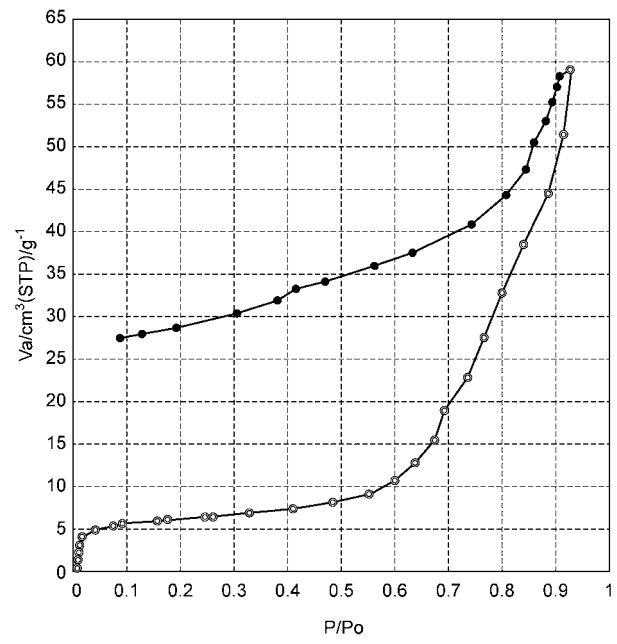
【0098】

セメント組成物の熱重量測定と水和発熱測定の結果を表11に示す。粉砕助剤と水を併用して粉砕した実施例16, 17, 19に係るセメント組成物は、20 ~ 115 の重量減少が0.2 ~ 1.0%と、粉砕助剤のみで粉砕した実施例15, 18に係るセメント組成物よりも大きくなり、200 ~ 350 の重量減少は1.0%以下となった。接水から15分間の発熱量についても、実施例16, 17, 19は実施例15, 18よりも小さい3.8 J/g以下となった。

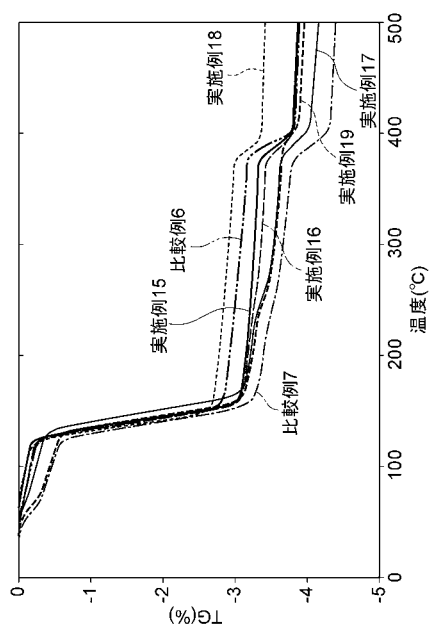
【 図 1 】



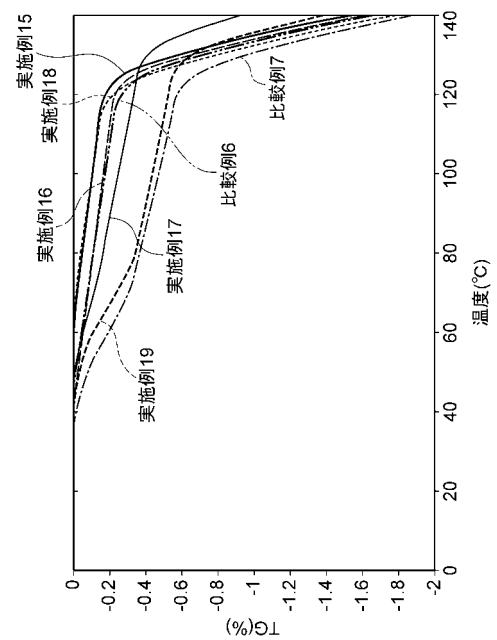
【 図 2 】



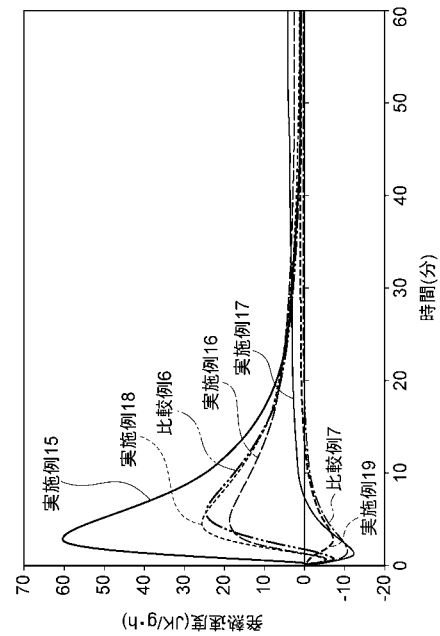
【 図 3 】



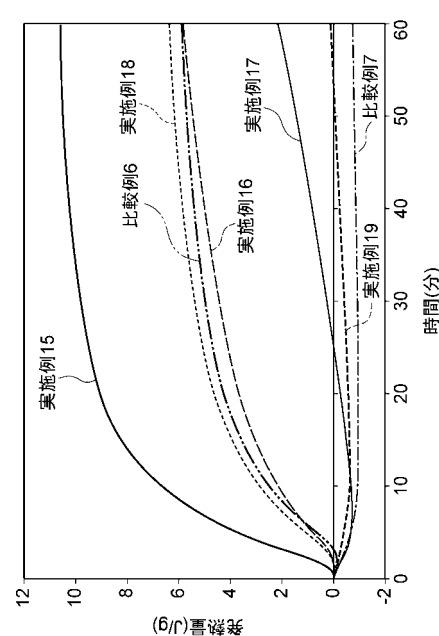
【 図 4 】



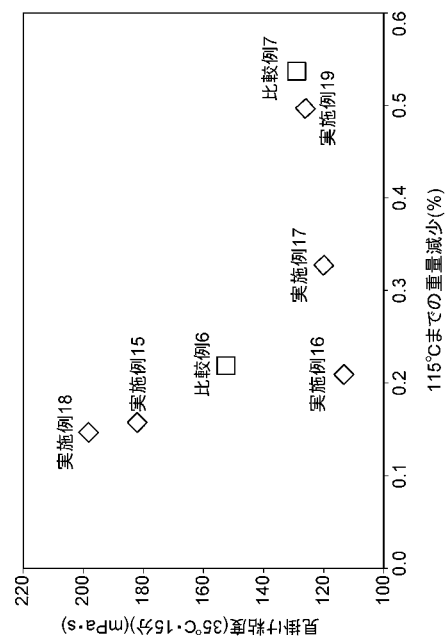
【図 5】



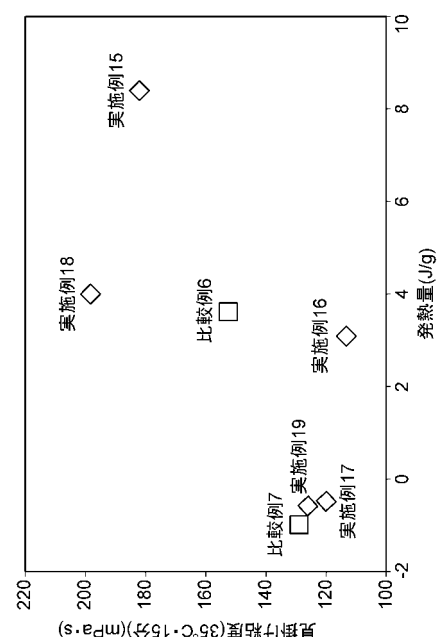
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 伊藤 貴康

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内

(72)発明者 高橋 俊之

山口県宇部市大字小串 1 9 7 8 番地の 9 6 宇部興産株式会社内

F ターム(参考) 2D040 CA01 CA03 CA04