

(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2005-194171

(P2005-194171A)

(43) 公開日 平成17年7月21日(2005.7.21)

(51) Int.Cl.⁷

C04B 7/02

F I

C04B 7/02

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 16 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2004-317421 (P2004-317421)
 (22) 出願日 平成16年11月1日 (2004.11.1)
 (31) 優先権主張番号 特願2003-411729 (P2003-411729)
 (32) 優先日 平成15年12月10日 (2003.12.10)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(71) 出願人 503452007
 セメックス トレードマークス ワールド
 ワイド, リミテッド
 スイス国 ブラッグ, ローメルストラーセ
 13, 2555
 (74) 代理人 100080274
 弁理士 稲垣 仁義
 (72) 発明者 ワルター ロベツ ゴンツアレツ
 メキシコ, ヌエボ レオン, モンテレイ,
 ミッション キュムプレス 64348,
 ミッション ラ パズ#6223 コル.

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料として使用される高硫黄含有量のペット - コークから誘導される高硫黄含有量を有するクリンカーおよびホワイトポルトランドセメント

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高硫黄含有燃料であるペット - コークを使用し、燃料消費量を抑え、かつ高容量の固着硫黄を有するホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物の提供。

【解決手段】 下記の重量%のクリンカー相からなる、ホワイト クリンカー組成物： $3CaO \cdot SiO_2$ (C_3S) : 40 - 75, $2CaO \cdot SiO_2$ (C_2S) : 10 - 35, $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C_3A) : 0 - 15, $CaO \cdot SO_3$: 0 - 10, $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ (C_4A_3) : 2 - 15, $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ ($C_{11}A_7 \cdot CaF_2$) : 0 - 5, CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5, Fe_2O_3 : 0 - 0.5. 1.5と5の間の重量%の SO_3 。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料として使用される、高硫黄含有量 (> 5 %

§

) を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有する、ホワイトポर्टランドセメント クリンカー組成物であって、その上にこのクリンカーは低燃料消費を示し生産されるセメントは速硬化性であり、下記の重量%のクリンカー相からなる、ホワイトポर्टランドセメント クリンカー組成物:

$3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S): 40 - 75

$2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S): 10 - 35

$3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A): 0 - 15

$\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$ (C

§

): 0 - 10

$4 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ (C_4A_3

§

): 2 - 15

$11 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2$ ($\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$): 0 - 5

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : 0 – 0.5

および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、2192と2462 °Fとの間の温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、主として CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 。および CaF_2 からなる原料ミールの力焼を介し得られる1.5と5間の重量%の SO_3 含有量。

【請求項2】

下記の重量%のクリンカー相からなる、請求項1に記載の燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポर्टランドセメント クリンカー組成物:

C_3S : 40 - 75

C_2S : 10 - 35

C

§

: 0 - 10

C_4A_3

§

: 5 - 15

$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$: 2 - 5

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : < 0.5

および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、約2282 °Fの温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 。および CaF_2 を含む原料ミールの力焼を介して得られる1.5と5との間の重量%の SO_3 含有量。

【請求項3】

下記の重量%のクリンカー相からなる、請求項1に記載の高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポर्टランドセメント クリンカー組成物:

C_3S : 40 - 75

C_2S : 10 - 35

C

10

20

30

40

50

S

: 0 - 10

C₄A₃

S

: 5 - 15

合計%CaF₂ : CaF₂として測定して 0.3 - 1.5%Fe₂O₃ : < 0.5

および、原料ミールにSO₃を含む添加剤を添加しないで、約2282°Fの温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、CaO、SiO₂、Al₂O₃。およびCaF₂を含む原料ミールの力焼を介して得られる1.5と5との間の重量%のSO₃含有量。 10

【請求項4】

下記の重量%のクリンカー相からなる、請求項1に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物：

C₃S : 40 - 75C₂S : 10 - 35C₃A : 5 - 15

C

S

: 0 - 10

C₄A₃

S

: 2 - 10

合計%CaF₂ : CaF₂として測定して 0.3 - 1.5%Fe₂O₃ : < 0.5

および、原料ミールにSO₃を含む添加剤を添加しないで、約2462°Fの温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、CaO、SiO₂、Al₂O₃。およびCaF₂を含む原料ミールの力焼を介して得られる1.5と5との間の重量%のSO₃含有量。 30

【請求項5】

C₂SおよびC₃Aクリンカー相の量の添加は10重量%より高いか等しくした、上記請求項1-4のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物。

【請求項6】

原料ミールにおける合計CaF₂量はCaF₂として測定された0.2から1.0重量%とすべきである、上記請求項1-4のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物。 40

【請求項7】

セメントのSO₃含有量は主として、硫黄%が5%より高いペットコーク等の有機燃料を介して得られる、上記請求項1-4のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物。

【請求項8】

任意に、前記クリンカーSO₃含有量は、プラスター、硬石膏、または硫黄を含む産業崩壊物からなるグループから選択される他の無機源により補足される、上記請求項1に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメント 50

クリンカー組成物。

【請求項 9】

25 マイクロメートルより小さいアライトおよびベライト結晶サイズを有するもので、これは従来のホワイトポルトランドセメントクリンカーよりも良い粉碎容易さを与え、上記請求項 1 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物。

【請求項 10】

得られるクリンカーにおける 1.5% 以下の石灰フリー百分率を有する、上記請求項 1 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物。

10

【請求項 11】

前記セメントの SO_3 含有量は、3.5 と 10% との間である、上記請求項 1 4 のいずれかに記載の、セメントクリンカーからなる、ホワイトポルトランドセメント。

【請求項 12】

ブレン (Blaine) を介し ASTM C-204 スタンドアードにより測定された 465 から 775 in^2/g の特定区域を有する、上記請求項 11 に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量ペットコークから生ずる高容量を有する固着硫黄を有し、その上、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトクリンカーからなる、ホワイトポルトランドセメント

20

【請求項 13】

ヴァイキャット (Vicatt) を介し ASTM C-191 基準により測定された 10 と 45 分の間の初期硬化時間を有する、上記請求項 11 に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量ペットコークから生ずる高容量を有する固着硫黄を有し、その上、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトクリンカーから得られる、ホワイトポルトランドセメント。

【請求項 14】

さらに、1日につき約 15 から 25 N/mm^2 、3日につき 25 から 35 N/mm^2 、7日につき 40 から 55 N/mm^2 、および 28日につき 50 から 70 N/mm^2 の ASTM C-19 基準により測定された圧縮にたいする抵抗を有する、上記請求項 11 に記載の、高硫黄含有量の系統とクリンカーの低燃料消費系統とから得られるホワイトポルトランドセメント。

30

【請求項 15】

石灰、スラグ、フライアッシュ、および (または) プゾラニック材その他の材料と混合される、上記請求項 1 4 のいずれかに記載の、セメントクリンカーからなる、ホワイトポルトランドセメント。

【請求項 16】

クリンカーにおける C_3A の存在は、抗サルフェートセメントの製造が可能となる、上記請求項 2 又は 3 に記載の、セメントクリンカーからなる、ホワイトポルトランドセメント。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新しい系統のクリンカーおよびホワイトポルトランドセメント組成物に関し、詳記すれば、すなわち、燃料固着硫黄から生ずる高硫黄含有量、およびセメントの特性を有する、系統のホワイトクリンカー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポルトランドセメントクリンカーは基本的に、4つの結晶段階：アライト：3Ca

50

0 . S i O₂ (C₃ S) , ベライト : 2 C a O . S i O₂ (C₂ S) , トリカルシク
アルミネート : 3 C a O . A l₂ O₃ (C₃ A) , およびテトラカルシクアルミネート
: 4 C a O . A l₂ O₃ . F e₂ O₃ (C₄ A F) から構成され、後者は、唯一着色し、
そのため、この唯一のものは、通常の灰色ポルトランド セメントの特徴色の原因となっ
ている。

【 0 0 0 3 】

通常のポルトランド セメントは、ポルトランド セメント クリンカー粉砕と、伝統
的に石膏 (C a S O₄ . 2 H₂ O) である、硬化調節剤とからの製品である。

【 0 0 0 4 】

ホワイトポルトランド セメント (P . C .) 製造のクリンカーに使用される工程とブ
ラントはこの技術分野で広く知られている。一般に、ホワイト P . C . クリンカーの製造
工程は下記の基本的側面で灰色 P . C . とは異なる :

10

【 0 0 0 5 】

(1) 化学的 : ホワイト P . C . クリンカー (原料からの合計 F e₂ O₃ 含有量) を得
るには、ホワイト P . C . クリンカーは殆ど 0 . 5 % 以下に制御される。これには、灰色
P . C . クリンカーから主な溶融剤を除去することで、そのため、液体段階は、C₃ A と
して冷却処理後結晶化するカルシウム アルミネートから形成されるのみで、灰色 P .
C . 色の原因になる、C₄ A F 固体溶液の形成を排除する。

【 0 0 0 6 】

(2) 焼結 : 灰色ポルトランド セメント . クリンカーから主な溶融要素を除去するに
は、ホワイト P . C . クリンカー内の溶融剤は少量とし、全般的には、液体段階での温度
は (灰色 P . C . クリンカーにおいて) 2 4 4 0 . 4 ° F から (ホワイト P . C . クリン
カーにおいて) 2 6 7 8 ° F に増加して、そこで灰色 P . C . クリンカー焼結処理と比べ
て、焼結中より高い燃料消費を要請する。

20

【 0 0 0 7 】

(3) 冷却 : ホワイト P . C . クリンカーの取得処理において、典型的に、クリンカー
冷却処理は、灰色 P . C . クリンカー製造処理よりも困難で、(F e³⁺) より少ないク
ロモフォアである、減少状態、(F e²⁺) 、での殆どの鉄を安定化するように試みる。

【 0 0 0 8 】

両ポルトランド セメント クリンカー製造処理間の上記差にも拘わらず、基本的には
、2つのポルトランド セメント クリンカーは一般に、同じ主ミネラロジカル段階 : C
3 S , C₂ S , C₃ A および C₄ A F (排他的にポルトランド セメント灰色クリンカー
用) によって構成される。

30

【 0 0 0 9 】

灰色 P . C . よりホワイト P . C . の利点は、基本的に、露出構造および組織化要素に
広く使用され、白または着色される、白色であり ; また、ホワイトポルトランド セメン
トは、灰色ポルトランド セメントと比べて、高 C₃ A 含有量により、圧縮にたいする強
度が向上するのが普通である。ホワイトポルトランド セメントの欠点は、主として、環
境サルフェートに反応する、高 C₃ A 含有量による、サルフェートにたいする低抵抗であ
り、エトリンガイト (e t t r i n g i t e) が、モルタルまたはコンクリート硬化される
と製造されて、亀裂や割れを生ずる。

40

【 0 0 1 0 】

従来技術において、(硫黄を含まない) ガスカーボン (1 - 2 %

s

)、燃料油 (2 - 4 %

s

)、および低硫黄含有量ペットコーク (< 5 %

s

) 等セメント産業用の伝統的に使用される燃料から生ずる硫黄は、硬石膏状、C a O S O
3 (C

50

S

)の形のクリンカーに固着され、アルカリ浸出下でアルカリサルフェート; $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ および $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ を形成することは知られている。前記クリンカーへの硬石膏とアルカリサルフェートの固着は、今日まで、炉内から硫黄を抽出する唯一の方法を表し、大気への SO_x の放出とともにキルン自身の閉塞と傷害を回避するので、望ましい因子である。

【0011】

このように、硫黄は半揮発性要素であるから、硫黄を再コンセントレートするサイクルを炉内に形成し、一度臨界 SO_3 蒸発濃度に達すると、キルン作動を困難、不安定にしてその生産を減少させるキルンクラスターに関連し、キルン自身停止させるような深刻な閉塞さえ形成する。

10

【0012】

他方、燃料油費用はその硫黄含有量に反比例する。この理由で、高硫黄含有量ペットコーク(

S

>5%)は、セメント産業にその低費用での入手の機会を与える。

【0013】

炉作動の継続を損なわない容易に使用できる新しい方法であるが、残念ながら、前記燃料の使用は作動に特別の注意を要するという不便さを示す。すなわち、燃料としてペットコークの使用は、一方で、処理温度を維持するために必要な熱を発生し、他方、多量の SO_2 を生じ、これはプレヒータの閉塞を生じ回転キルンにリングを形成して、作動に事故を発生し、効率を減じ、より深刻な場合には、その作動が継続できないという重要な結果を意味する。

20

【0014】

一方、特に、ポルトランドセメントクリンカーに関し、技術状態において、 SO_2 の形成および蓄積に関連する問題を解決するために、高硫黄含有量を有する固形燃料の使用にたいし、施設、設備および(または)処理設計にたいし多くの試みがなされている。しかし、ポルトランドセメントクリンカーを製造し、高硫黄含有量を有する固形燃料を使用する殆どの処理および(または)プラントは、高い運営費とともに処理および設備の複雑さ等の欠点がある。前記試みの例として、たとえば、1984年8月14日にパウルコーサ(Paul Cosar)に発行された“セメントクリンカー生産”と題する米国出願第4,465,460号;それぞれ1987年5月5日および1987年12月にトーマスアール・ラオール(Thomas R. Lawall)に発行された共に“不良硫黄セメントクリンカーを製造する処理と装置”と題する米国出願第4,662,945号および第4,715,811号;2000年11月7日にジョセフドゥメット(Joseph Doumet)に発行された“最終製品の硫黄最終分析を介しレレップ-レポル変位可能グリッドを有する回転キルン内の高硫黄含有量燃料を使用するセメントクリンカー生産制御”と題する米国出願第6,142,771号;“高硫黄含有量を有するペットコークを使用する高品質セメントを製造する方法”と題する1998年5月6日にワングキシチャン(Wang Xinchang)に発行された中国出願第1,180,674号が開示されている。

30

40

【0015】

高硫黄含有量コークの使用に伴う問題を解決する最近の試みが、CEMEXグループの子会社である、トレードマークユアロパ(Trademarks Europa)、S.a.deC.V.により2001年7月13日に出願された“高硫黄含有量ペットコークを使用するセメントクリンカーを製造する方法”と題するメキシコ出願第PA/a/2001/007228号により開示されている。この出願は、ペットコーク等高硫黄含有量を有する燃料のより経済的かつ効率的な使用をさせ、かつ系統における SO_2 および(または) SO_3 の高濃度による閉塞と外皮に伴う問題を最小にする方法である。この書類には、最終物理的性質を改善するため添加剤を必要としない高品質セメントクリンカー

50

に対する関係が記載されている。

【0016】

他方、原料混合または原料ミール化学的変型を介し、ポルトランドセメントクリンカー焼結の減少についての試みに集中し、かつ非伝統的ミネライザーおよび溶融剤をしばしば使用する、科学者や技術者の流れがある。この流れの例は、回転キルン作動に伴う問題を防止または減少するための制御パラメーターとして、石膏、螢石等のミネライザーに関係する、F.L.スミドス社(Smith & Co.)に許与された鉍化ポルトランドセメントクリンカーを製造する方法およびプラント“と題する米国出願第5,698,027号に一般的に記載され；”原料ミール構成部分として螢石およびサルフェートを使用する低燃料消費のホワイトクリンカーを得る方法“と題するスペイン出願第542,691号は、フルオレルスタダイト： $3C_2S \cdot 3CaO_4 \cdot CaF_2$ と呼ばれる新しい液相を形成する、ポルトランドクリンカー製造の伝統的溫度と比べて低温下で形成されるクリンカー組成物を製造する方法を記載している。その上、上記セメントは、普通のポルトランドセメントにより発展された強さと比べて、強さが長い(28日以上)増加する時でも、全体として、早期(1日および3日)の強さ発展の問題を表す(示す)。

10

【0017】

硫黄、カルシウムサルフォアルミネート： $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ (C_4A_3

3
S

)に富む相の形成に基づく、非ポランドクリンカーセメンチング組成物を見出した第3グループのリサーチャーがあり、前記カルシウムサルフォアルミネートベースセメントは、エッチングイト(ettingite)を形成する C_4A_3

20

S

水和により、ポランドセメントと比べ初期強さの促進発展を表す。この流れの例は、2000年にCEMEXに許与されたプウウリバリ(Poo Ulibarri)他の米国出願第6,149,724号またはカナダ出願第2,193,399号および欧州出願第0,812,811号がある。

【0018】

1994年に、イヴァンオドラー(Ivan Odler)にたいする“ポルトランドセメントクリンカーおよびポルトランドセメント”と題する米国特許出願第5,356,472号は、たとえば、 $2102^\circ F - 2462^\circ F$ 間の低形成溫度下で灰色クリンカーを製造する方法を開示し、クリンカーは、 C_3S , C_4A_3

30

S

および C_4AF 相により実際に C_2S および C_3A なしで形成され、 CaO , SiO_2 , Al_2O_3 、および Fe_2O_3 を含む原料混合物に、 SO_3 を含む無機添加物および弗素を含む他の無機添加物が添加された場合には、得られたセメントの強さは、セメントが80%、 C_3S 、10% C_4A_3

S

および10% C_4AF 組成物のクリンカーで作成されると、従来の灰色ポランドセメントに匹敵する。

40

【0019】

しかし、従来の書類は、硫黄源としてペットコークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、 C_4AF の存在なしで、 C_3S 、 C_2S 、 C_4A_3

S

、 C_3A 、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 、C

S

相により形成される、ホワイトクリンカーのミネラロジカル組成物系統を製造することと、従来のホワイトポランドセメントの強さと同様または大きくもある圧縮強さを有するホワイトポランドセメントを製造するため、セメントプラントの従来の下部組織を使用する、高硫黄含有量燃料(>5%

50

§

)を使用できる、本発明の主目的に関連する。

【0020】

従って、本発明の目的は、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペットコークから生ずる高容量の固着硫黄を有する新たなクリンカーおよびホワイトポルトランドセメント組成物を提供することにある。

【0021】

本発明の他の目的は、製造工程において低燃料消費を表し、増大圧縮初期強さを発展する速硬性を有する、新たなクリンカーおよびホワイトポルトランドセメント組成物を提供することにある。

10

【0022】

本発明のさらに他の目的は、従来のセメントプラント下部組織を使用する、新たなクリンカーおよび白ポルトランドセメント組成物を提供することにある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明は、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペットコークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、かつ得られたホワイトポルトランドセメント物性を有する、新たな系統のホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物に関する。本発明のホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物は下記のような重量%のクリンカー相の量からなる： C_3S ：40 - 75%、 C_2S ：10 - 35%、 C_3A ：0 - 15%、 C_4AF なし、 C

20

§

：0 - 10%、 C_4A_3

§

：2 - 15%、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ ：0 - 5%。合計% CaF_2 ： CaF_2 として測定して0.3 - 1.5、% Fe_2O_3 ：0 - 0.5%；および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、約2192と2462°F間の温度で、5%より高い硫黄含有量を有する燃料としてペットコークを使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 $yCaF_2$ を主として含む原料ミールのカ焼を介して得られる1.5と5重量%間の SO_3 含有量。

30

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明は、アライト(C_3S)形成温度およびカルシウムサルフォアルミネート(C_4A_3

§

)分解、1.5から5重量%の SO_3 含有量のセメントクリンカーを与える硬硫黄含有量有機燃料の使用、および焼結温度減少等の因子に基づく新たな系統のホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物に関する。ポルトランドセメントクリンカーのアライト形成温度が約2516°Fであり、ホワイトポルトランドセメントクリンカーの分解温度が約2462°Fであることは広く知られている。なかんずく、これら基準を考慮して、本発明者は、新たな系統の白ポルトランドセメントクリンカー組成物が、セメントクリンカーの適切なミネラロジカル相(C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C

40

§

、 C_4A_3

§

および $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$)の使用により、また、5%より高い硫黄含有量を有する燃料として前記有機源(たとえば、高硫黄含有量ペットコーク)の使用に伴う問題を有しないで、高硫黄含有量有機源を使用し、焼結温度の減少により得られることを発見した。

【0025】

50

カルシウム サルフォアルミネート ($C_4 A_3$

S

) の形式で、高硫黄含有量ペットコーク (> 5 %

S

) により主として供給される固着硫黄により上記クリンカーから作成されるホワイトポータランドセメントは、圧縮強さの優れた増大を表し、特に、初期強さの促進発展、特に1から3日間隔の硬化を表す。特に更に説明のため、次の実施例に言及する。

【0026】

セメント内の SO_3 の合計含有量は、原料ミールに SO_3 を含む添加物を添加しないで、5%より高い硫黄含有量を有する、燃料としてペットコークを使用する、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 を含む原料ミールのカ焼により得られる3と10重量%との間である。

10

【0027】

ホワイトポータランドセメントクリンカーは重量%でクリンカー相から下記の量を含む：

$3CaO \cdot SiO_2$ ($C_3 S$) : 40 - 75

$2CaO \cdot SiO_2$ ($C_2 S$) : 10 - 35

$3CaO \cdot Al_2O_3$ ($C_3 A$) : 0 - 15

$CaO \cdot SO_3$ (C

S

) : 0 - 10

20

$4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ ($C_4 A_3$

S

) : 2 - 15

$11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$ ($C_{11} A_7 \cdot CaF_2$) : 0 - 5

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% F_2O_3 : 0 - 0.5

【0028】

そして、1.5 ~ 5重量%の SO_3 含有クリンカーは、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、2192と2462 °F間の温度で、5%より高い硫黄含有量を有する燃料としてペットコークを使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 を含む原料ミールのカ焼によって得られる。

30

【0029】

重量%で下記のクリンカー相を有するセメントクリンカーが好ましい。

$C_3 S$: 40 - 75

$C_2 S$: 10 - 35

C

S

: 0 - 10

$C_4 A_3$

40

S

: 5 - 15

$C_{11} A_7 \cdot CaF_2$: 2 - 5

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : < 0.5

【0030】

本発明の他の実施例において、重量%で下記のクリンカー相を有するセメントクリンカーがより好ましい。

$C_3 S$: 40 - 75

$C_2 S$: 10 - 35

50

C

S

: 0 - 10

C₄A₃

S

: 5 - 15

合計% CaF₂ : CaF₂として測定して 0.3 - 1.5% Fe₂O₃ : < 0.5

【0031】

本発明のさらに他の実施例において、重量%で下記のクリンカー相を有するセメント ク
リンカーがより好ましい。 10

C₃S : 40 - 75C₂S : 10 - 35C₃A : 5 - 15

C

S

: 0 - 10

C₄A₃

S

: 2 - 10 20

合計% CaF₂ : CaF₂として測定して 0.3 - 1.5% Fe₂O₃ : < 0.5

【0032】

クリンカーのカ焼は、C₂SおよびC₃Aクリンカー相の添加等、特定量のC₂Sおよび
C₃A相を製造するように制御され、10重量%より高いか同等でなければならない。好
ましくは、C₃Aクリンカー相は不在とする。

【0033】

クリンカー相形成は、原料ミールでCaF₂として測定されて約0.3から1.5のCa
F₂%で容易になる。好ましい範囲は、原料ミールでCaF₂として測定して約0.2と
1.0%の間である。 30

【0034】

クリンカーにおける好ましいSO₃含有量は、主として、5%より高い硫黄%を有するペ
ットコーク等有機燃料を介して供給される1.5から5重量%で示される。しかし、クリ
ンカーSO₃含有量を、プラスター、硬石膏、または硫黄を含む産業崩壊物からなるグル
ープから選択される他の無機源で任意に補足することもできる。

【0035】

対応するカルシュームサルフェートは仕上げホワイトポルトランドセメントを作成す
るのに使用される。

【0036】

実施例によれば、硬化反応を最適化するため、クリンカーを、ブレン(Blaine)を介し 40
ASTM C-204スタンダードにより測定された465から775 in²/gの特定区域で粉
砕することが示唆されている。

【0037】

硫黄に富んだ相の形成で、カルシュームサルフォアルミネート : 4Ca0.3Al₂O
3 . SO₃ (C₄A₃

S

)は、エッチングイト(ettringite)を形成するC₄A₃

S

により、ポルトランドセメントのものに比べ初期強さの促進発展を示している。そのため
、15重量%以下のC₄A₃

§

含有量を有する本発明によるセメントは、前記セメントが普通のポルトランドセメントの初期強さを超える初期強さを有するような、膨張を実際には表さない。

【0038】

他方、本発明のクリンカーのカ焼中、熔融相の形成は少なく（これも、カ焼の低温による）、比較的多孔質のクリンカーへ追いやり、一方、クリンカーは良好な粉砕容量を有し、粉砕費は同じ特定区域に減少される。特に、このクリンカーの他の関連利益は、アライト（alite）及びベライト（belite）結晶サイズが25マイクロメートル以下で、従来のホワイトポルトランドセメントより良好な粉砕容易さが得られることである。

【0039】

クリンカーは、1.5%以下のフリーライム百分率を有し、すなわち、ホワイトポルトランドセメントクリンカーと同様なフリーライム含有量を示すが、伝統的ホワイトポルトランドクリンカー焼結温度以下の392°Fで焼結される。

【0040】

本発明を、いくつかの実施例に基づいて詳細に良く説明する。しかし、以下の例は例示目的のみのもので、本発明の範囲を制限する意図はない。

【0041】

サンプル1はC₃Aのないセメントを記載するが、9重量%のC₄A₃

§

と4重量%のC₁₁A₇・CaF₂とからなる。

【0042】

サンプル2はC₃AとC₁₁A₇・CaF₂がないセメントを記載するが、12重量%のC₄A₃

§

を含んでいる。

【0043】

サンプル3はC₁₁A₇・CaF₂がないセメントを記載するが、7重量%のC₃Aと3重量%のC₄A₃

§

を含んでいる。

【0044】

1, 3, 7および28日後に測定した圧縮強さを含み、他のクリンカー相からの百分率、クリンカーにおけるSO₃含有量、選択カ焼温度およびセメント内の合計SO₃が下記の表に示されている。

【0045】

本発明のセメントにより得られる利点を示すために、2642°Fでカ焼される従来のポルトランドセメントもサンプル4に示されている。

【0046】

10

20

30

【表 1】

番号 サンプル	クリンカー相(%)						クリンカー内 のSO ₃ %	煨焼温度 °F	SO ₃ 合計 %	圧縮に対する抵抗 (N/mm ²)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ A ₃ S	C ₁₁ A ₇ CaF ₂	C _S				1 d	3 d	7 d	28 d
1	61	24	0	9	4	2	3	2282	6	16	32	44	50
2	61	24	0	12	0	3	3	2282	6	22	34	51	65
3	61	24	7	3	0	5	3	2462	4	15	29	43	57
4	63	23	14	0	0	0	0.2	2642	3	20	27	39	52

10

【0047】

データでは、本発明によるサンプル2は全時期で圧縮強さのかなりの増加を表し、サンプル1と3は、2642°Fで力焼されたホワイトポルトランドセメントの参考例であるサンプル4により発展されたものに匹敵する強さを示している。そのうえ、本発明のホワイトポルトランドセメントは、ヴァイキャット(Vicat)のASTMC-191基準により測定された10から45分の初期硬化時間を有する。

20

【0048】

本発明の特に好ましい実施例において、クリンカーからなるホワイトポルトランドセメントは、石灰石、スラグ、フライアッシュおよび(または)プゾラニック(puzolanic)材等其他の材料と混合される。

【0049】

本発明の実施例が例示説明されたが、多くの変型がなし得る。従って、本発明は、従来技術の要請および添付の請求項の精神を除き限定されるものではない。

【手続補正書】

【提出日】平成16年12月28日(2004.12.28)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

燃料として使用される、高硫黄含有量
(>5%)

を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有する、ホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物であって、その上にこのクリンカーは低燃料消費を示し生産されるセメントは速硬化性であり、下記の重量%のクリンカー相からなる、ホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物：

3CaO・SiO₂(C₃S)：40 - 75

2CaO・SiO₂(C₂S)：10 - 35

3CaO・Al₂O₃(C₃A)：0 - 15



$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \text{ (C}_4\text{A}_3\text{S)} : 2 - 15$

$11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2 \text{ (C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2) : 0 - 5$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : 0 - 0.5

および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、 2192 と 2462 °Fとの間の温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、主として CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 からなる原料ミールの力焼を介し得られる1.5と5間の重量%の SO_3 含有量。

【請求項2】

下記の重量%のクリンカー相からなる、請求項1に記載の燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物：

$\text{C}_3\text{S} : 40 - 75$

$\text{C}_2\text{S} : 10 - 35$

CS : 0 - 10

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S} : 5 - 15$

$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2 : 2 - 5$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : < 0.5

および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、約 2282 °Fの温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 を含む原料ミールの力焼を介して得られる1.5と5との間の重量%の SO_3 含有量。

【請求項3】

下記の重量%のクリンカー相からなる、請求項1に記載の高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物：

$\text{C}_3\text{S} : 40 - 75$

$\text{C}_2\text{S} : 10 - 35$

CS : 0 - 10

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S} : 5 - 15$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : < 0.5

および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、約 2282 °Fの温度で、5%より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 を含む原料ミールの力焼を介して得られる1.5と5との間の重量%の SO_3 含有量。

【請求項4】

下記の重量%のクリンカー相からなる、請求項1に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランドセメントクリンカー組成物：

$\text{C}_3\text{S} : 40 - 75$

$\text{C}_2\text{S} : 10 - 35$

$\text{C}_3\text{A} : 5 - 15$

CS : 0 - 10

C_4A_3S : 2 - 10

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して 0.3 - 1.5

% Fe_2O_3 : < 0.5

および、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、約 2462 °F の温度で、5% より高い硫黄含有量を有するペット-コークを燃料として使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 を含む原料ミールの力焼を介して得られる 1.5 と 5 との間の重量% の SO_3 含有量。

【請求項 5】

C_2S および C_3A クリンカー相の量の添加は 10 重量% より高いか等しくした、上記請求項 1 - 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランド セメント クリンカー組成物。

【請求項 6】

原料ミールにおける合計 CaF_2 量は CaF_2 として測定された 0.2 から 1.0 重量% とすべきである、上記請求項 1 - 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランド セメント クリンカー組成物。

【請求項 7】

セメントの SO_3 含有量は主として、硫黄% が 5% より高いペットコーク等の有機燃料を介して得られる、上記請求項 1 - 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランド セメント クリンカー組成物。

【請求項 8】

任意に、前記クリンカー SO_3 含有量は、プラスター、硬石膏、または硫黄を含む産業崩壊物からなるグループから選択される他の無機源により補足される、上記請求項 1 に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランド セメント クリンカー組成物。

【請求項 9】

25 マイクロメートルより小さいアライトおよびベライト結晶サイズを有するもので、これは従来のホワイトポルトランド セメント クリンカーよりも良い粉碎容易さを与える、上記請求項 1 - 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランド セメント クリンカー組成物。

【請求項 10】

得られるクリンカーにおける 1.5% 以下の石灰フリー百分率を有する、上記請求項 1 - 4 のいずれかに記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペット-コークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、さらに、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトポルトランド セメント クリンカー組成物。

【請求項 11】

前記セメントの SO_3 含有量は、3.5 と 10% との間である、上記請求項 1 - 4 のいずれかに記載の、セメント クリンカーからなる、ホワイトポルトランド セメント。

【請求項 12】

ブレン (Blaine) を介し ASTM C-204 スタンドラードにより測定された 465 から 775 in^2/g の特定区域を有する、上記請求項 11 に記載の、燃料として使用される、高硫黄含有量 ペットコークから生ずる固着硫黄を有し、その上、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトクリンカーからなる、ホワイトポルトランド セメント。

【請求項 13】

ヴァイキャット (Vicatt) を介し ASTM C-191 基準により測定された 10 と 45 分の間の初期硬化時間を有する、上記請求項 11 に記載の、燃料として使用される、高硫

黄含有量ペットコークから生ずる高容量を有する固着硫黄を有し、その上、低燃料消費と速硬化性を示すホワイトクリンカーから得られる、ホワイトポルトランドセメント。

【請求項14】

さらに、1日につき約15から25 N/mm²、3日につき25から35 N/mm²、7日につき40から55 N/mm²、および28日につき50から70 N/mm²のASTM C-19基準により測定された圧縮にたいする抵抗を有する、上記請求項11に記載の、高硫黄含有量の系統とクリンカーの低燃料消費系統とから得られるホワイトポルトランドセメント。

【請求項15】

石灰、スラグ、フライアッシュ、および（または）プゾラニック材等他の材料と混合される、上記請求項14のいずれかに記載の、セメントクリンカーからなる、ホワイトポルトランドセメント。

【請求項16】

クリンカーにおけるC₃Aの存在は、抗サルフェートセメントの製造が可能となる、上記請求項2又は3に記載の、セメントクリンカーからなる、ホワイトポルトランドセメント。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新しい系統のクリンカーおよびホワイトポルトランドセメント組成物に関し、詳記すれば、すなわち、燃料固着硫黄から生ずる高硫黄含有量、およびセメントの特性を有する、系統のホワイトクリンカー組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポルトランドセメントクリンカーは基本的に、4つの結晶段階：アライト： $3CaO \cdot SiO_2$ (C₃S)、ベライト： $2CaO \cdot SiO_2$ (C₂S)、トリカルシウムアルミネート： $3CaO \cdot Al_2O_3$ (C₃A)、およびテトラカルシウムアルミネート： $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ (C₄AF)から構成され、後者は、唯一着色し、そのため、この唯一のものは、通常の灰色ポルトランドセメントの特徴色の原因となっている。

【0003】

通常のポルトランドセメントは、ポルトランドセメントクリンカー粉碎と、伝統的に石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)である、硬化調節剤とからの製品である。

【0004】

ホワイトポルトランドセメント(P.C.)製造のクリンカーに使用される工程とプラントはこの技術分野で広く知られている。一般に、ホワイトP.C.クリンカーの製造工程は下記の基本的側面で灰色P.C.とは異なる：

【0005】

(1) 化学的：ホワイトP.C.クリンカー（原料からの合計 Fe_2O_3 含有量）を得るには、ホワイトP.C.クリンカーは殆ど0.5%以下に制御される。これには、灰色P.C.クリンカーから主な溶融剤を除去することで、そのため、液体段階は、C₃Aとして冷却処理後結晶化するカルシウムアルミネートから形成されるのみで、灰色P.C.色の原因になる、C₄AF固体溶液の形成を排除する。

【0006】

(2) 焼結：灰色ポルトランドセメントクリンカーから主な溶融要素を除去するに

は、ホワイトP・C・クリンカー内の溶融剤は少量とし、全般的には、液体段階での温度は（灰色P・C・クリンカーにおいて）2440.4°Fから（ホワイトP・C・クリンカーにおいて）2678°Fに増加して、そこで灰色P・C・クリンカー焼結処理と比べて、焼結中より高い燃料消費を要請する。

【0007】

（3）冷却：ホワイトP・C・クリンカーの取得処理において、典型的に、クリンカー冷却処理は、灰色P・C・クリンカー製造処理よりも困難で、（ Fe^{3+} ）より少ないクロモフォアである、減少状態、（ Fe^{2+} ）、での殆どの鉄を安定化するように試みる。

【0008】

両ポルトランドセメントクリンカー製造処理間の上記差にも拘わらず、基本的には、2つのポルトランドセメントクリンカーは一般に、同じ主ミネラロジカル段階： C_3S 、 C_2S 、 C_3A および C_4AF （排他的にポルトランドセメント灰色クリンカー用）によって構成される。

【0009】

灰色P・C・よりホワイトP・C・の利点は、基本的に、露出構造および組織化要素に広く使用され、白または着色される、白色であり；また、ホワイトポルトランドセメントは、灰色ポルトランドセメントと比べて、高 C_3A 含有量により、圧縮にたいする強度が向上するのが普通である。ホワイトポルトランドセメントの欠点は、主として、環境サルフェートに反応する、高 C_3A 含有量による、サルフェートにたいする低抵抗であり、エトリングイト（*ettringite*）が、モルタルまたはコンクリート硬化されると製造されて、亀裂や割れを生ずる。

【0010】

従来技術において、（硫黄を含まない）ガスカーボン
(1-2% \S)

、燃料油
(2-4% \S)

、および低硫黄含有量ペットコーク
($>5\%$ \S)

等セメント産業用の伝統的に使用される燃料から生ずる硫黄は、硬石膏状、 $CaO \cdot SO_3$
($C\%$)

の形のクリンカーに固着され、アルカリ浸出下でアルカリサルフェート； $Na_2O \cdot SO_3$ および $K_2O \cdot SO_3$ を形成することは知られている。前記クリンカーへの硬石膏とアルカリサルフェートの固着は、今日まで、炉内から硫黄を抽出する唯一の方法を表し、大気への SO_x の放出とともにキルン自身の閉塞と傷害を回避するので、望ましい因子である。

【0011】

このように、硫黄は半揮発性要素であるから、硫黄を再コンセントレートするサイクルを炉内に形成し、一度臨界 SO_3 蒸発濃度に達すると、キルン作動を困難、不安定にしてその生産を減少させるキルンクラスターに関連し、キルン自身停止させるような深刻な閉塞さえ形成する。

【0012】

他方、燃料油費用はその硫黄含有量に反比例する。この理由で、高硫黄含有量ペットコーク
($>5\%$ \S)

は、セメント産業にその低費用での入手の機会を与える。

【0013】

炉作動の継続を損なわない容易に使用できる新しい方法であるが、残念ながら、前記燃料の使用は作動に特別の注意を要するという不便さを示す。すなわち、燃料としてペットコークの使用は、一方で、処理温度を維持するために必要な熱を発生し、他方、多量の SO_2 を生じ、これはプレヒータの閉塞を生じ回転キルンにリングを形成して、作動に事故

を発生し、効率を減じ、より深刻な場合には、その作動が継続できないという重要な結果を意味する。

【0014】

一方、特に、ポルトランドセメントクリンカーに関し、技術状態において、 SO_2 の形成および蓄積に関連する問題を解決するために、高硫黄含有量を有する固形燃料の使用にたいし、施設、設備および（または）処理設計にたいし多くの試みがなされている。しかし、ポルトランドセメントクリンカーを製造し、高硫黄含有量を有する固形燃料を使用する殆どの処理および（または）プラントは、高い運営費とともに処理および設備の複雑さ等の欠点がある。前記試みの例として、たとえば、1984年8月14日にパウルコーサ（Paul Cosar）に発行された“セメントクリンカー生産”と題する米国出願第4,465,460号；それぞれ1987年5月5日および1987年12月にトーマスアール・ラオール（Thomas R. Lawall）に発行された共に“不良硫黄セメントクリンカーを製造する処理と装置”と題する米国出願第4,662,945号および第4,715,811号；2000年11月7日にジョセフドゥメット（Joseph Doumet）に発行された“最終製品の硫黄最終分析を介しレレップ-レボル変位可能グリッドを有する回転キルン内の高硫黄含有量燃料を使用するセメントクリンカー生産制御”と題する米国出願第6,142,771号；“高硫黄含有量を有するペットコークを使用する高品質セメントを製造する方法”と題する1998年5月6日にワングキシチャン（Wang Xinchang）に発行された中国出願第1,180,674号が開示されている。

【0015】

高硫黄含有量コークの使用に伴う問題を解決する最近の試みが、CEMEXグループの子会社である、トレードマークユアロパ（Trade Marks Europa）、S.a.de C.V.により2001年7月13日に出願された“高硫黄含有量ペットコークを使用するセメントクリンカーを製造する方法”と題するメキシコ出願第PA/a/2001/007228号により開示されている。この出願は、ペットコーク等高硫黄含有量を有する燃料のより経済的かつ効率的な使用をさせ、かつ系統における SO_2 および（または） SO_3 の高濃度による閉塞と外皮に伴う問題を最小にする方法である。この書類には、最終物理的性質を改善するため添加剤を必要としない高品質セメントクリンカーに対する関係が記載されている。

【0016】

他方、原料混合または原料ミール化学的変型を介し、ポルトランドセメントクリンカー焼結の減少についての試みに集中し、かつ非伝統的ミネライザーおよび溶融剤をしばしば使用する、科学者や技術者の流れがある。この流れの例は、回転キルン作動に伴う問題を防止または減少するための制御パラメーターとして、石膏、螢石等のミネライザーに関係する、F.L.スミドス社（Smith & Co.）に許与された鉍化ポルトランドセメントクリンカーを製造する方法およびプラント”と題する米国出願第5,698,027号に一般的に記載され；”原料ミール構成部分として螢石およびサルフェートを使用する低燃料消費のホワイトクリンカーを得る方法”と題するスペイン出願第542,691号は、フルオレルスタダイト： $3C_2S \cdot 3CaO_4 \cdot CaF_2$ と呼ばれる新しい液相を形成する、ポルトランドクリンカー製造の伝統的溫度と比べて低温下で形成されるクリンカー組成物を製造する方法を記載している。その上、上記セメントは、普通のポルトランドセメントにより発展された強さと比べて、強さが長い（28日以上）増加する時でも、全体として、早期（1日および3日）の強さ発展の問題を表す（示す）。

【0017】

硫黄、カルシウムサルフォアルミネート： $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot SO_3$ (C_4A_3S)

)に富む相の形成に基づく、非ポランドクリンカーセメンチング組成物を見出した第3グループのリサーチャーがあり、前記カルシウムサルフォアルミネートベースセメントは、エッチングイト（etchingite）を形成する

$C_4A_3\text{\textcircled{S}}$

水和により、ポーランド セメントと比べ初期強さの促進発展を表す。この流れの例は、2000年にCEMEXに許与されたプウ ウリバリ (Poo Ulibarri) 他の米国出願第6, 149, 724号またはカナダ出願第2 1 9 3 3 9号および欧州出願第0 8 1 2 8 1 1号がある。

【0018】

1994年に、イヴァン オドラー (Ivan Odler) にたいする“ポートルランド セメント クリンカーおよびポートルランド セメント”と題する米国特許出願第5, 356, 472号は、たとえば、 2102°F - 2462°F 間の低形成温度下で灰色クリンカーを製造する方法を開示し、クリンカーは、 C_3S 、 $C_4A_3\text{\textcircled{S}}$

および C_4AF 相により実際に C_2S および C_3A なしで形成され、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、および Fe_2O_3 を含む原料混合物に、 SO_3 を含む無機添加物および弗素を含む他の無機添加物が添加された場合には、得られたセメントの強さは、セメントが80%、 C_3S 、10%
 $C_4A_3\text{\textcircled{S}}$

および10% C_4AF 組成物のクリンカーで作成されると、従来の灰色ポートルランド セメントに匹敵する。

【0019】

しかし、従来の書類は、硫黄源としてペットコークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、 C_4AF の存在なしで、 C_3S 、 C_2S 、 $C_4A_3\text{\textcircled{S}}$

、 C_3A 、 $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ 、
(c $\text{\textcircled{S}}$)

相により形成される、ホワイトクリンカーのミネラルロジカル組成物系統を製造することと、従来のホワイトポートルランド セメントの強さと同様または大きくもある圧縮強さを有するホワイトポートルランド セメントを製造するため、セメントプラントの従来の下部組織を使用する、高硫黄含有量燃料
($>5\%\text{\textcircled{S}}$)

を使用できる、本発明の主目的に関連する。

【0020】

従って、本発明の目的は、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペットコークから生ずる高容量の固着硫黄を有する新たなクリンカーおよびホワイトポートルランド セメント組成物を提供することにある。

【0021】

本発明の他の目的は、製造工程において低燃料消費を表し、増大圧縮初期強さを発展する速硬性を有する、新たなクリンカーおよびホワイトポートルランド セメント組成物を提供することにある。

【0022】

本発明のさらに他の目的は、従来のセメント プラント下部組織を使用する、新たなクリンカーおよび白ポートルランド セメント組成物を提供することにある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明は、燃料として使用される、高硫黄含有量を有するペットコークから生ずる高容量の固着硫黄を有し、かつ得られたホワイトポートルランド セメント物性を有する、新たな系統のホワイトポートルランド セメント クリンカー組成物に関する。本発明のホワイトポートルランド セメント クリンカー組成物は下記のような重量%のクリンカー相の量からなる： C_3S ：40 - 75%、 C_2S ：10 - 35%、 C_3A ：0 - 15%、 C_4AF なし、

C \S

: 0 - 10 %、

C₄A₃ \S

: 2 - 15 %、C₁₁A₇ · CaF₂ : 0 - 5 %。合計% CaF₂ : CaF₂ と
して測定して 0.3 - 1.5、% Fe₂O₃ : 0 - 0.5 % ; および、原料ミ
ールにSO₃を含む添加剤を添加しないで、約2192と2462 °F間の温度で、5 %
より高い硫黄含有量を有する燃料としてペット-コークを使用し、CaO、SiO₂、A
l₂O₃、yCaF₂を主として含む原料ミールの力焼を介して得られる1.5と5重量
%間のSO₃含有量。

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明は、アライト(C₃S)形成温度およびカルシウム サルフォアルミネート(C₄A₃ \S

)分解、1.5から5重量%のSO₃含有量のセメント クリンカーを与える硬硫黄含有
量有機燃料の使用、および焼結温度減少等の因子に基づく新たな系統のホワイトポータ
ランド セメント クリンカー組成物に関する。ポータランド セメント クリンカーのア
ライト形成温度が約2516 °Fであり、ホワイトポータランド セメント クリンカー
の分解温度が約2462 °Fであることは広く知られている。なかんずく、これら基準を
考慮して、本発明者は、新たな系統の白ポータランド セメント クリンカー組成物が、
セメント クリンカーの適切なミネラロジカル相(C₃S、C₂S、C₃A、

C \S

、

C₄A₃ \S

およびC₁₁A₇ · CaF₂)の使用により、また、5%より高い硫黄含有量を有する燃
料として前記有機源(たとえば、高硫黄含有量ペットコーク)の使用に伴う問題を有しな
いで、高硫黄含有量有機源を使用し、焼結温度の減少により得られることを発見した。

【0025】

カルシウム サルフォアルミネート(C₄A₃ \S

C₄A₃ \S

)の形式で、高硫黄含有量ペットコーク

(>5% \S)

により主として供給される固着硫黄により上記クリンカーから作成されるホワイトポータ
ランド セメントは、圧縮強さの優れた増大を表し、特に、初期強さの促進発展、特に1
から3日間隔の硬化を表す。特に更に説明のため、次の実施例に言及する。

【0026】

セメント内のSO₃の合計含有量は、原料ミールにSO₃を含む添加物を添加しないで
、5%より高い硫黄含有量を有する、燃料としてペットコークを使用する、CaO、Si
O₂、Al₂O₃およびCaF₂を含む原料ミールの力焼により得られる3と10重量%
との間である。

【0027】

ホワイトポータランド セメント クリンカーは重量%でクリンカー相から下記の量を含
む:

3CaO · SiO₂ (C₃S) : 40 - 75
2CaO · SiO₂ (C₂S) : 10 - 35
3CaO · Al₂O₃ (C₃A) : 0 - 15

CaO · SO₃ (C \S) : 0 - 10

$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 (\text{C}_4\text{A}_3\text{S}): 2 - 15$

$11\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaF}_2 (\text{C}_{11}\text{A}_7\text{CaF}_2): 0 - 5$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して $0.3 - 1.5$

% Fe_2O_3 : $0 - 0.5$

【0028】

そして、 $1.5 \sim 5$ 重量%の SO_3 含有クリンカーは、原料ミールに SO_3 を含む添加剤を添加しないで、 2192 と 2462 °F 間の温度で、 5% より高い硫黄含有量を有する燃料としてペット-コークを使用し、 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 および CaF_2 を含む原料ミールの力焼によって得られる。

【0029】

重量%で下記のクリンカー相を有するセメント クリンカーが好ましい。

C_3S : $40 - 75$

C_2S : $10 - 35$

CS : $0 - 10$

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$: $5 - 15$

$\text{C}_{11}\text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$: $2 - 5$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して $0.3 - 1.5$

% Fe_2O_3 : < 0.5

【0030】

本発明の他の実施例において、重量%で下記のクリンカー相を有するセメント クリンカーがより好ましい。

C_3S : $40 - 75$

C_2S : $10 - 35$

CS : $0 - 10$

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$: $5 - 15$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して $0.3 - 1.5$

% Fe_2O_3 : < 0.5

【0031】

本発明のさらに他の実施例において、重量%で下記のクリンカー相を有するセメント クリンカーがより好ましい。

C_3S : $40 - 75$

C_2S : $10 - 35$

C_3A : $5 - 15$

CS : $0 - 10$

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$: $2 - 10$

合計% CaF_2 : CaF_2 として測定して $0.3 - 1.5$

% Fe_2O_3 : < 0.5

【0032】

クリンカーの力焼は、 C_2S および C_3A クリンカー相の添加等、特定量の C_2S および C_3A 相を製造するように制御され、 10 重量%より高いか同等でなければならない。好ましくは、 C_3A クリンカー相は不在とする。

【0033】

クリンカー相形成は、原料ミールで CaF_2 として測定されて約 0.3 から 1.5 の CaF_2 % で容易になる。好ましい範囲は、原料ミールで CaF_2 として測定して約 0.2 と 1.0 % の間である。

【0034】

クリンカーにおける好ましい SO_3 含有量は、主として、 5% より高い硫黄%を有するペットコーク等有機燃料を介して供給される 1.5 から 5 重量%で示される。しかし、クリンカー SO_3 含有量を、プラスター、硬石膏、または硫黄を含む産業崩壊物からなるグループから選択される他の無機源で任意に補足することもできる。

【0035】

対応するカルシウム サルフェートは仕上げホワイトポルトランド セメントを作成するのに使用される。

【0036】

実施例によれば、硬化反応を最適化するため、クリンカーを、ブレン (Blaine) を介し ASTM C-204スタンダードにより測定された 465 から $775 \text{ in}^2 / \text{g}$ の特定区域で粉砕することが示唆されている。

【0037】

硫黄に富んだ相の形成で、カルシウム サルフォアルミネート： $4 \text{CaO} \cdot 3 \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ に (

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$

) は、エッチングサイトを形成する

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$

により、ポルトランドセメントのものに比べ初期強さの促進発展を示している。そのため、 15 重量%以下の

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$

含有量を有する本発明によるセメントは、前記セメントが普通のポルトランド セメントの初期強さを超える初期強さを有するような、膨張を実際には表さない。

【0038】

他方、本発明のクリンカーの力焼中、熔融相の形成は少なく (これも、力焼の低温による)、比較的多孔質のクリンカーへ追いやり、一方、クリンカーは良好な粉砕容量を有し、粉砕費は同じ特定区域に減少される。特に、このクリンカーの他の関連利益は、アライト (alite) 及びベライト (belite) 結晶サイズが 25 マイクロメートル以下で、従来のホワイトポルトランド セメントより良好な粉砕容易さが得られることである。

【0039】

クリンカーは、 1.5 %以下のフリーライム百分率を有し、すなわち、ホワイトポルトランド セメント クリンカーと同様なフリーライム含有量を示すが、伝統的ホワイトポルトランド クリンカー焼結温度以下の 392°F で焼結される。

【0040】

本発明を、いくつかの実施例に基づいて詳細に良く説明する。しかし、以下の例は例示目的のみのもので、本発明の範囲を制限する意図はない。

【0041】

サンプル 1 は $\text{C}_3 \text{A}$ のないセメントを記載するが、 9 重量%の

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$

と 4 重量%の $\text{C}_{11} \text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ とからなる。

【0042】

サンプル 2 は $\text{C}_3 \text{A}$ と $\text{C}_{11} \text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ がないセメントを記載するが、 12 重量%の

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$

を含んでいる。

【0043】

サンプル 3 は $\text{C}_{11} \text{A}_7 \cdot \text{CaF}_2$ がないセメントを記載するが、 7 重量%の $\text{C}_3 \text{A}$ と 3 重量%の

$\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$

を含んでいる。

【0044】

$1, 3, 7$ および 28 日後に測定した圧縮強さを含み、他のクリンカー相からの百分率、クリンカーにおける SO_3 含有量、選択力焼温度およびセメント内の合計 SO_3 が下記の表に示されている。

【0045】

本発明のセメントにより得られる利点を示すために、 2642°F で力焼される従来のポ

ートランド セメントもサンプル 4 に示されている。

【 0 0 4 6 】

【 表 1 】

番号	クリンカー相(%)						クリンカー内のSO ₃ %	煅焼温度 F	SO ₃ 合計 %	圧縮に対する抵抗 (N/mm ²)			
	C3S	C2S	C3A	C4A3S	C11A7 CaF ₂	CS				1 d	3 d	7 d	28 d
1	61	24	0	9	4	2	3	2282	6	16	32	44	50
2	61	24	0	12	0	3	3	2282	6	22	34	51	65
3	61	24	7	3	0	5	3	2462	4	15	29	43	57
4	63	23	14	0	0	0	0.2	2642	3	20	27	39	52

【 0 0 4 7 】

データでは、本発明によるサンプル 2 は全時期で圧縮強さのかなりの増加を表し、サンプル 1 と 3 は、2642 ° F で力焼されたホワイトポルトランド セメントの参考例であるサンプル 4 により発展されたものに匹敵する強さを示している。そのうえ、本発明のホワイトポルトランド セメントは、ヴァイキャット (V i c a t) の A S T M C - 1 9 1 基準により測定された 10 から 45 分の初期硬化時間を有する。

【 0 0 4 8 】

本発明の特に好ましい実施例において、クリンカーからなるホワイトポルトランド セメントは、石灰石、スラグ、フライアッシュおよび (または) プゾラニック (p u z o l a n i c) 材等他の材料と混合される。

【 0 0 4 9 】

本発明の実施例が例示説明されたが、多くの変型がなし得る。従って、本発明は、従来技術の要請および添付の請求項の精神を除き限定されるものではない。

フロントページの続き

- (72)発明者 カルロス エンリック カスチロ リントン
メキシコ,ヌエボ レオン,モンテレイ,ミッション キュムブレス 64348,ミッション
ラ パズ#6223 コル.
- (72)発明者 グラシェラ エクイア マークエッツ
メキシコ,ヌエボ レオン,モンテレイ,ミッション キュムブレス 64348,ミッション
ラ パズ#6223 コル.