

(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2006-143556

(P2006-143556A)

(43) 公開日 平成18年6月8日(2006.6.8)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>CO4B 18/10</b>	<b>(2006.01)</b>	CO4B 18/10	Z A B A	
<b>CO4B 14/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO4B 14/02	C	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-339000 (P2004-339000)	(71) 出願人	000000240 太平洋セメント株式会社 東京都中央区明石町8番1号
(22) 出願日	平成16年11月24日(2004.11.24)	(74) 代理人	100094547 弁理士 岩根 正敏
		(72) 発明者	上保 知伸 山口県小野田市大字小野田6276 太平洋セメント株式会社内
		(72) 発明者	小野 勝史 山口県小野田市大字小野田6276 太平洋セメント株式会社内
		(72) 発明者	二宮 浩行 山口県小野田市大字小野田6276 太平洋セメント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 人工骨材の製造方法及び人工骨材

(57) 【要約】

【課題】 石炭灰を主原料とした人工骨材の製造方法であって、天然骨材並みの低吸水性、高強度性を有する人工骨材を、経済的に製造する方法を提供すること。

【解決手段】 主原料である石炭灰とともに、添加する成分調整剤及び/又は成形助剤をも粉砕機に投入し、混合と粉砕との同時操作である混合粉砕を行った後、該混合粉砕物をそのまま、或いは該混合粉砕物の成形物を、ロータリーキルンによって焼成する人工骨材の製造方法とした。

【選択図】 なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

主原料である石炭灰とともに添加する成分調整剤を粉砕機に投入し、混合と粉砕との同時操作である混合粉砕を行った後、該混合粉砕物をそのままロータリーキルンによって焼成することを特徴とする、人工骨材の製造方法。

**【請求項 2】**

主原料である石炭灰とともに添加する成分調整剤及び/又は成形助剤を粉砕機に投入し、混合と粉砕との同時操作である混合粉砕を行った後、該混合粉砕物を成形し、得られた成形物をロータリーキルンによって焼成することを特徴とする、人工骨材の製造方法。

**【請求項 3】**

上記混合粉砕物が、平均粒径が  $15 \mu\text{m}$  以下であり、かつ  $88 \mu\text{m}$  篩上残分が 5 質量% 以下であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の人工骨材の製造方法。

**【請求項 4】**

上記成分調整剤及び/又は成形助剤の添加量が、1 ~ 20 質量% であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の人工骨材の製造方法。

**【請求項 5】**

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法によって製造された人工骨材であって、絶乾密度が  $1.5 \text{ g/cm}^3$  以上、 $2.3 \text{ g/cm}^3$  以下で、24 時間吸水率が 0.1 質量% 以上、5 質量% 以下で、直径が 5 mm から 10 mm の骨材の圧壊荷重が 0.5 kN 以上、または、直径が 10 mm から 15 mm の骨材の圧壊荷重が 1.0 kN 以上であることを特徴とする、人工骨材。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、石炭灰を主原料とした人工骨材の製造方法及び人工骨材に関し、特に、低吸水性、高強度性を有する石炭灰を主原料とした人工骨材の製造方法及び人工骨材に関するものである。

**【背景技術】****【0002】**

電力需要の増大に伴い、石炭灰の発生量は年々増大傾向にある。これと合わせて、石炭灰の有効利用に関わる技術開発が様々な分野で取り組まれている。

例えば、石炭灰に種々の副原料を加えて、これを焼成して緻密化し、コンクリート用などの骨材として利用する試みも数多くなされている。

**【0003】**

骨材の需要は莫大であることから、大量に発生する石炭灰の有効利用先として大きな期待が寄せられているが、炭種やボイラの形式・構造等によって発生する石炭灰の化学組成が大きく相違するため、製造工程上その取扱いが難しいこと、また、石炭灰に含まれる未燃カーボンが骨材組織の緻密化を阻害するなどの問題もあり、石炭灰を主原料とした焼成型の人工骨材は、まだ大きく普及していないのが現状である。

**【0004】**

焼成型の人工骨材を製造するにあたり、石炭灰の性状によって焼成方法、生産性は大きく左右される。特に影響を与える因子となるのは未燃カーボンの含有量及びシリカ含有量といっても過言ではなく、これらの多少によって焼成コントロールなどが難しく、安定運転の妨げと骨材品質のバラツキの原因となる。

**【0005】**

未燃カーボンが骨材組織の緻密化を阻害することの最大の原因は、該成分が焼成の際に高温帯で爆発的に燃焼する事による。骨材組織の焼結過程において該成分の燃焼が生じると、気泡となって存在することになるが、それだけではなく周辺組織に歪みを与える事で骨材の破壊を招くこととなる。

また、シリカ含有量が多い場合には、焼成温度の変化に対する軟化、融着を引き起こし

10

20

30

40

50

易く、温度コントロールが困難なものとなる。

【0006】

そこで、特許文献1には、石炭灰を粉砕してプレーン比表面積を所定値のものとし、また成分を調整する添加材を原料粉末に含有させ、所定の見掛け比重及び強度を有する造粒物を成形し、該造粒物を焼成することによって、高品質の人工骨材を製造しようとする技術が開示されている。

【0007】

【特許文献1】特開昭61-163152号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

しかしながら、上記特許文献1に開示された技術は、焼成する造粒物の品質を均一なものとしているため、焼成工程自体は安定し、かつ均一な人工骨材を製造できると考えられるが、この技術においては、所定の見掛け比重及び強度を有する造粒物の成形が煩雑な作業となり、経済的な製造方法では無かった。また、主原料である石炭灰のみの粉砕では、低吸水率、高強度の骨材とするには、その効果は十分なものでは無かった。

【0009】

本発明は、上述した背景技術に鑑み成されたものであって、その目的は、石炭灰を主原料とした人工骨材の製造方法であって、天然骨材並みの低吸水率、高強度性を有する人工骨材を、経済的に製造する方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者等は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、原料の焼結性を高めて天然骨材並みの低吸水率、高強度性を得るには、主原料である石炭灰を微細化するだけでは不十分であり、添加する成分調整剤及び/又は成形助剤をも併せて微細化することで、焼結性及び焼成安定性が飛躍的に向上することを見出し、本発明を完成させた。

【0011】

即ち、本発明の第一は、主原料である石炭灰とともに添加する成分調整剤を粉砕機に投入し、混合と粉砕との同時操作である混合粉砕を行った後、該混合粉砕物をそのままロータリーキルンによって焼成する人工骨材の製造方法を提供するものである。

30

また、本発明の第二は、主原料である石炭灰とともに添加する成分調整剤及び/又は成形助剤を粉砕機に投入し、混合と粉砕との同時操作である混合粉砕を行った後、該混合粉砕物を成形し、得られた成形物をロータリーキルンによって焼成する人工骨材の製造方法を提供するものである。

【0012】

ここで、上記混合粉砕物は、平均粒径が $15\ \mu\text{m}$ 以下であり、かつ $88\ \mu\text{m}$ 篩上残分が5質量%以下であることが好ましい。また、上記成分調整剤及び/又は成形助剤の添加量は、1~20質量%であることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、上記本発明の方法によって製造された人工骨材であって、絶乾密度が $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.3\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下で、24時間吸水率が0.1質量%以上、5質量%以下で、直径が5mmから10mmの骨材の圧壊荷重が0.5kN以上、または、直径が10mmから15mmの骨材の圧壊荷重が1.0kN以上である人工骨材を提供するものである。

40

【発明の効果】

【0014】

上記した本発明に係る人工骨材の製造方法によれば、主原料である石炭灰のみを粉砕するのではなく、石炭灰とともに、添加する成分調整剤及び/又は成形助剤をも粉砕機に投入し、混合と粉砕との同時操作である混合粉砕を行うこととしたため、原料の均質性が増し、このことによって焼結性、及び焼成安定性が飛躍的に向上し、低吸水率、高強度な人

50

工骨材を、生産性よく製造することができる効果がある。

【0015】

また、上記した本発明に係る人工骨材によれば、天然骨材と遜色のない高強度、低吸水性の骨材であるため、コンクリートの骨材として好適に使用でき、しかも、石炭火力発電所等からの廃棄物である石炭灰を主原料とするため、廃棄物の有効利用と言う観点からも優れた効果を奏する発明となる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、上記した本発明に係る人工骨材の製造方法及び人工骨材の実施の形態を、詳細に説明する。

10

【0017】

本発明で使用する石炭灰は、石炭火力発電所等から排出されるものであって、電気集塵機などで回収されるフライアッシュやP F B C灰のことを言う。これらの石炭灰中には、未燃カーボンが含まれており、該未燃カーボンは、焼成過程で燃焼するが、燃焼の際に骨材中に気泡を発生させたり、極端な場合には爆裂させるなどの問題を生じさせるため、通常、未燃カーボンはできるだけ少ないほうが好ましいとされているが、本発明では、後述するように原料を混合粉砕して微細化するため、石炭灰中に取り込まれた未燃カーボンは表面に露出して燃焼し易くなり、脱カーボン反応は比較的低温帯で速やかに進行し、ペレットが高温帯に至るまで未燃カーボンが残存することがなく、結果として、高温帯での爆発的な燃焼が起きなくなる。従って、本発明で使用する石炭灰には、未燃カーボンに対する規制は設ける必要はない。

20

【0018】

また、本発明においては、上記石炭灰に、少なくとも成分調整剤及び/又は成形助剤を添加し、その化学組成を調整する。

【0019】

上記成分調整剤は、石炭灰の焼結性を向上させるために添加するものであって、使用する石炭灰の化学組成に応じて、種々の成分調整剤が添加される。

主要な成分調整剤としては、ケイ石、粘土、アルミナ、石灰石、ドロマイト等の種々の鉱物資源、或いはその加工品が挙げられる。また所望の成分が必要量含有されているものであれば、アルミ灰、ごみ焼却灰や下水汚泥焼却灰などの各種焼却灰、建設発生土等の廃

30

【0020】

また、原料を粉末状態で焼成するのではなく、転動造粒や攪拌造粒、或いは押出し成形や加圧成形などの何らかの成形手段により、原料粉末を成形して焼成する場合には、成形性を付与するために石炭灰に成形助剤を添加する。

この成形助剤としては、各種の粘土鉱物を始め、各種セメントや石膏、ケイ酸ナトリウム、或いは有機質のバインダーやパルプ製造時に廃液に含まれるリグニンなどが挙げられる。

なお、粘土やセメントなどの無機質の成形助剤は、その化学成分から成分調整剤の機能を果たすものもあり、これらの添加によって石炭灰の成分調整がなされるのであれば、敢

40

【0021】

上記した成分調整剤、或るいは成形助剤の添加量は、使用する石炭灰の性状に応じて決定されるが、推奨される添加量は、1～20質量%であり、3～17質量%がなお好ましい。

これは、1質量%に満たない添加量では、造粒物の緻密化が不十分となり、低吸水性、高強度の骨材が得られないためであり、逆に20質量%を越える量を添加すると、石炭灰の使用量が低減してしまい、廃棄物の有効利用という観点から好ましくない。

【0022】

本発明においては、上記骨材原料である石炭灰と、成分調整剤及び/又は成形助剤とを

50

混合粉碎する。即ち、本発明では、主原料である石炭灰のみを粉碎するのではなく、石炭灰とともに添加する成分調整剤及び/又は成形助剤をも粉碎機に投入し、混合と粉碎との同時操作である混合粉碎を行う。

これは、混合粉碎することで、原料粉末の均質性が増し、このことによって焼結性が向上し、また焼成安定性も飛躍的に向上するためである。

【0023】

上記混合粉碎による石炭灰と成分調整剤及び/又は成形助剤の粉末度は、平均粒子径で15 $\mu$ m以下であり、かつ88 $\mu$ m篩上残分が5質量%以下となるように混合粉碎することが好ましい。

これは、平均粒子径が15 $\mu$ mを越える場合には、焼結性が十分には向上せず、また、88 $\mu$ m篩上残分が5質量%を越える場合にも、同様に焼結性の促進は望めないためである。焼結性や焼結安定性を十分に向上させるには、平均粒子径が12 $\mu$ m以下、88 $\mu$ m篩上残分が2質量%以下となるように混合粉碎することがより好ましい。

10

【0024】

上記石炭灰と成分調整剤及び/又は成形助剤の混合粉碎は、上記の粉末度が実現できる粉碎機であるならばとくに限定されるものではなく、バッチ式、連続式のボールミルを始め、ロッドミル、媒体攪拌式ミル、ローラ式の縦型ミルなど種々の混合粉碎手段を用いることができる。

【0025】

上記ようにして混合粉碎された原料は、そのままロータリーキルンに投入して焼成することができる。

20

一般に、焼結が進行した粒状、或いは塊状の焼成物を得るには、粉末焼成では困難といわれているが、本発明では、上記したように混合粉碎によって原料粉末の焼結性を、微細化と均質化によって高めているため、粉末状態のままでも十分に焼成できる点も大きな特徴である。

【0026】

また、製品の形状や粒度を任意にコントロールしたい場合には、原料系に上記した成形助剤を添加し、混合粉碎した後、転動造粒や攪拌造粒、或いは押出し成形や加圧成形などの種々の成形手段によって所望の成形体とし、該成形体をロータリーキルンに投入して焼成する。

30

【0027】

焼成には、上記したようにロータリーキルンを使用する。ロータリーキルンは、安定した品質の骨材が連続して得られ易く、工業生産に向いていることに加え、上記した混合粉碎によって原料の微細化と均質化が高められているため、極めて安定的に骨材を製造することが可能となる。

【0028】

このときの焼成温度は、使用する原料の熱的特性、とりわけ主成分である石炭灰の性状によって左右されるが、通常、1100~1400が好ましい。

これは、焼成温度が1100未満では、十分な焼結反応が進まず、所望品質の骨材が得られないためであり、逆に1400を越えると、混合原料が溶融してしまい、運転に支障をきたすために好ましくない。

40

【0029】

ここで使用するロータリーキルンは、セメント焼成キルンのような排気系にサイクロンなどの原料循環予熱設備、プレヒーター、廃熱ボイラー等を付設していても、していなくても良い。また、燃料としては、重油、微粉炭、再生油、LPG、NPGなど一般的に用いられているものであれば、単体或いは混焼で使用しても良く、所定の焼成温度になるよう焚き込み量を調整する。近年、セメントキルンにおいては、廃プラスチックや廃タイヤなどが、燃料代替として用いられているが、そのようなものが燃料の一部として使用されていても良い。

【0030】

50

上記のようなロータリーキルンによる混合粉碎原料の焼成によって、絶乾密度が  $1.5 \text{ g/cm}^3$  以上、 $2.3 \text{ g/cm}^3$  以下で、24時間吸水率が0.1質量%以上、5質量%以下で、直径5～10mmの骨材の圧壊荷重が0.5kN以上、または、直径10～15mmの骨材の圧壊荷重が1.0kN以上の人工骨材が得られ、これは、天然骨材と遜色のない高強度、低吸水率の骨材である。

【実施例】

【0031】

以下、本発明の実施例を、比較例と共に説明する。

【0032】

表1に示す石炭灰A、Bを使用し、成分調整剤として普通ポルトランドセメント（表中「OPC」と表示。）、成形助剤としてベントナイトを添加して、表2に示す配合及び粉末度の原料を調製した。なお、原料の混合粉碎、或いは石炭灰のみ粉碎は、ボールミル（直径1.5m、長さ5m）を用いて行った。

10

【0033】

【表1】

	化学成分					粉末度	
	SiO <sub>2</sub> (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	CaO (wt%)	C (wt%)	平均粒径 (μm)	篩上残分 (wt%)
石炭灰A	55.3	29.5	3.4	4.6	4.6	19	11
石炭灰B	60.6	26.3	5.2	2.2	1.2	20	11

20

柱) 表中の「篩上残分」は、88μm篩上残分を示す。

【0034】

【表 2】

	配 合 (wt%)				原料の粉 砕形態	粉末度		成形 の有無
	石炭灰 A	石炭灰 B	OPC	ペントナイト		平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	篩上残分 (wt%)	
実施例 1	9 5	—	5	0	混合粉碎	1 2	1	無
実施例 2	9 2	—	5	3	混合粉碎	1 2	0	有
実施例 3	8 7	—	1 0	3	混合粉碎	1 4	2	有
実施例 4	—	9 5	5	0	混合粉碎	1 3	1	無
実施例 5	—	9 2	5	3	混合粉碎	1 0	1	有
実施例 6	—	8 7	1 0	3	混合粉碎	1 5	3	有
比較例 1a	9 5	—	5	0	粉碎ナシ	1 9	1 0	無
比較例 1b	9 5	—	5	0	石炭灰のみ	1 2	5	無
比較例 2a	9 2	—	5	3	粉碎ナシ	1 9	9	無
比較例 2b	9 2	—	5	3	石炭灰のみ	1 2	4	有
比較例 3a	8 7	—	1 0	3	粉碎ナシ	1 8	9	有
比較例 3b	8 7	—	1 0	3	石炭灰のみ	1 4	5	有
比較例 4a	—	9 5	5	0	粉碎ナシ	1 9	9	有
比較例 4b	—	9 5	5	0	石炭灰のみ	1 2	5	無
比較例 5a	—	9 2	5	3	粉碎ナシ	1 9	1 0	有
比較例 5b	—	9 2	5	3	石炭灰のみ	1 4	6	有
比較例 6a	—	8 7	1 0	3	粉碎ナシ	2 0	9	有
比較例 6b	—	8 7	1 0	3	石炭灰のみ	1 3	6	有

柱) 表中の「篩上残分」は、 $88\mu\text{m}$ 篩上残分を示す。

表中の「石炭灰のみ」とは、石炭灰のみを粉碎したことを意味する。

## 【0035】

上記配合及び粉末度に調整した原料を、それぞれ電気炉によりその易焼成性（最高密度と低吸水分となる焼成温度幅）を確認した。

この電気炉試験における焼成温度に対する密度と吸水率との関係を、図1及び図2に示す。

## 【0036】

図1から明らかなように、焼成温度の上昇に伴い絶対乾密度も上昇し、極大点を経た後下降する。本発明では絶対乾密度の範囲を $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以下としているが、この密度範囲を実現する温度領域（図中「a」～「b」）が絶対乾密度を基準とした焼成温度幅となる。

## 【0037】

一方、24時間吸水率は図2の通りであり、焼成温度の上昇とともに低下し、或る温度域にて融着する（図中「d」）。本発明では24時間吸水率の範囲を0.1質量%以上、5質量%以下としているが、上限値の温度（「c」）から融着するときの温度（「d」）が24時間吸水率を基準とした焼成温度幅となる。

## 【0038】

上述の如く、焼成温度幅は2つの基準から求められるが、最終的な焼成温度幅は以下に従って決定した。

焼成温度の下限 : 「a」 又は 「c」 の高い方  
 焼成温度の上限 : 「b」 又は 「d」 の低い方  
 焼成温度幅 : 焼成温度の上限 - 焼成温度の下限

上記の基準で決定した、各原料の焼成温度幅、及びこの電気炉試験により得られた各原

10

20

30

40

50

料の最高絶乾密度を、表3に記載する。

【0039】

調製された原料を粉末のまま、或いはパンペレタイザー（直径1.8m、パンの深さ60cm）で粒径10～30mmに成形し、直径1.5m、長さ20mのロータリーキルンを用いて焼成した。なお、成形した原料については、表2中「有」と表記し、粉末のまま投入したものについては、表2中「無」と表記した。

【0040】

得られた焼成ペレットの絶乾密度及び24時間吸水率を、JIS A 1135に準じた方法で測定し、さらに圧壊荷重を、JIS Z 8841に準じた方法で測定した。なお、圧壊荷重試験に供したペレットは、直径10～15mmの粒群を使用した。

10

各原料から得られた焼成ペレットの絶乾密度及び24時間吸水率、及び圧壊荷重の測定結果を、表3に併記する。

【0041】

【表3】

	電気炉試験の結果		ロータリーキルンによる焼成結果			
	焼成温度幅 (°C)	最高絶乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	原料投入 量 (t/h)	絶乾密度 (g/cm <sup>3</sup> )	24時間吸 水率(wt%)	圧壊荷重 (kN)
実施例1	45	1.87	1.3	1.85	1.6	2.1
実施例2	40	1.92	1.4	1.91	1.7	2.4
実施例3	48	2.04	1.4	2.02	1.1	1.9
実施例4	42	1.88	1.5	1.88	2.6	2.0
実施例5	44	1.89	1.4	1.88	0.9	2.2
実施例6	46	2.12	1.5	2.10	1.0	2.1
比較例1a	12	1.83	0.7	1.64	7.3	0.7
比較例1b	18	1.85	0.6	1.67	6.5	0.8
比較例2a	13	1.83	0.7	1.70	6.8	0.7
比較例2b	16	1.86	0.7	1.71	6.7	0.7
比較例3a	13	1.77	0.8	1.50	8.1	0.9
比較例3b	16	1.79	0.8	1.52	8.3	0.9
比較例4a	14	1.82	0.7	1.65	8.2	0.6
比較例4b	16	1.83	0.6	1.67	7.7	0.7
比較例5a	11	1.82	0.7	1.66	6.9	0.7
比較例5b	15	1.84	0.7	1.67	6.6	0.7
比較例6a	12	1.81	0.7	1.69	6.7	0.8
比較例6b	16	1.84	0.8	1.71	6.3	0.7

20

30

【0042】

本発明に係る実施例、即ち、原料の混合粉碎を行った実施例1～6では、焼成温度幅が広く、高密度、低吸水性かつ高強度な人工骨材を得られることが確認された。

40

さらには、原料投入量が比較例と比して2倍程度となった。このような生産性の向上は、原料の混合粉碎コストを考慮しても、十分に余りありものであり、本発明の製造方法の有効性が確認された。

一方、原料の混合粉碎を行わなかった比較例1a～6bでは、焼成温度幅が極めて狭く、頻繁な融着などの問題から安定運転が困難であり、いずれも低吸水性、高強度化を達成する事は出来なかった。

【0043】

以上、本発明の実施例を比較例と共に記載したが、本発明は、何ら既述の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した本発明の技術的思想の範囲内で、種々の変形、変更が可能であることは当然である。

50

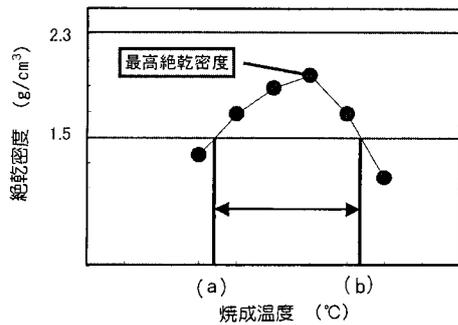
【図面の簡単な説明】

【0044】

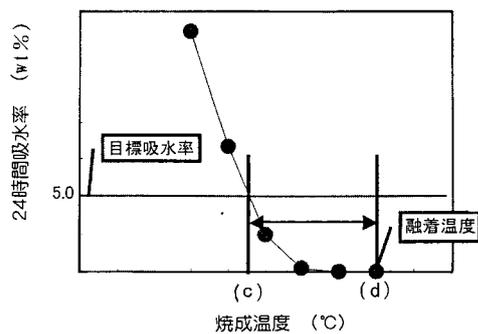
【図1】電気炉試験における焼成温度に対する絶乾密度の関係を概念的に示したグラフである。

【図2】電気炉試験における焼成温度に対する24時間吸水率の関係を概念的に示したグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 永田 憲史

山口県小野田市大字小野田6276 太平洋セメント株式会社内