

(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2009-35451

(P2009-35451A)

(43) 公開日 平成21年2月19日(2009.2.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 4 B 22/08 (2006.01)	C O 4 B 22/08 Z A B A	4 D 0 0 4
C O 4 B 14/02 (2006.01)	C O 4 B 14/02 Z	4 D 0 5 9
C O 4 B 18/02 (2006.01)	C O 4 B 18/02	4 G 1 1 2
C O 4 B 22/14 (2006.01)	C O 4 B 22/08 Z	
C O 4 B 28/02 (2006.01)	C O 4 B 22/14 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2007-201445 (P2007-201445)	(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19年8月2日(2007.8.2)	(72) 発明者	本間 健一 千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	辻 伸幸 千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
		(72) 発明者	黒川 大亮 千葉県佐倉市大作2-4-2 太平洋セメント株式会社中央研究所内
		Fターム(参考)	4D004 AA46 AA50 AC04 BA02 CA04 CA30 CB09 CB13 DA03 DA06

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント添加材及びセメント組成物

(57) 【要約】

【課題】セメントへの添加量を10質量%以上とした場合であっても、長期強度発現性の低下が小さいセメント添加材及び該セメント添加材を添加してなるセメント組成物を提供する。

【解決手段】 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 及び $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ を必須成分とし、全アルカリ量が0.1~2.0質量%で、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 100質量部に対して、 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ を10~100質量部含有し、かつ、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が20質量部以下である焼成物を粉砕してなるセメント添加材、及びセメントに対して前記セメント添加材を内割で50質量%以下含有するセメント組成物。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2CaO・SiO₂及び2CaO・Al₂O₃・SiO₂を必須成分とし、全アルカリ量が0.1～2.0質量%で、2CaO・SiO₂100質量部に対して、2CaO・Al₂O₃・SiO₂+4CaO・Al₂O₃・Fe₂O₃を10～100質量部含有し、かつ、3CaO・Al₂O₃の含有量が20質量部以下である焼成物を粉砕してなることを特徴とするセメント添加材。

【請求項 2】

石膏をSO₃換算で6質量部以下含有する請求項 1 記載のセメント添加材。

【請求項 3】

上記焼成物が、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる 1 種以上を原料とする請求項 1 又は 2 記載のセメント添加材。

10

【請求項 4】

セメントに対して、請求項 1～3 のいずれかに記載のセメント添加材を内割で50質量%以下含有するセメント組成物。

【請求項 5】

石膏を、SO₃換算で1.5～5質量%含有する請求項 4 記載のセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、長期強度発現性が良好なセメント添加材及び該セメント添加材を添加してなるセメント組成物に関する。

20

【背景技術】

【0002】

わが国では、経済成長、人口の都市部への集中に伴い、産業廃棄物や一般廃棄物等が増している。従来、これらの廃棄物の大半は、焼却によって十分の程度に減容化して埋め立て処分されているが、近年、埋め立て処分場の残余容量が逼迫していることから、新しい廃棄物処理方法の確立が緊急課題になっている。セメント産業では産業廃棄物や一般廃棄物を原料として多く使用しており、今後さらなる使用量の増大が求められている。しかしながら、産業廃棄物や一般廃棄物は天然原料に比べてAl₂O₃分に富むため、単純にこれらの使用量を増大すると、セメントクリンカー中の3CaO・Al₂O₃が増大し、モルタルや

30

コンクリートとして使用した場合に水和熱の増加、流動性の悪化等を引き起こす。この課題に対処するため、産業廃棄物等をより多く原料として使用した焼成物を製造し、これをセメント添加材として使用することが提案されている（特許文献 1、2）。

【0003】

上記セメント添加材は、石炭灰等の廃棄物を原料としたSiO₂量が30～50質量%、CaO量が25～45質量%、Al₂O₃量が5～25質量%、f-CaO量が1.0質量%以下の焼結物の粉砕物（特許文献 1）か、SiO₂量が50質量%を越えて70質量%以下、CaO量が5～45質量%、Al₂O₃量が5～45質量%、f-CaO量が1.0質量%以下の焼結物の粉砕物（特許文献 2）であり、アノサイト等のアルミノ珪酸塩鉱物を主体とするもので、2CaO・SiO₂等のカルシウムシリケートや3CaO・Al₂O₃等のカルシウムアルミネートをほとんど含まないものであるので、セ

40

メントへの添加量が内割で10～50質量%と大きくなると、セメント組成物の長期強度発現性が極端に低下するため、セメントへの添加量が制限されるという問題があった。

【特許文献 1】特開 2006 - 219347 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 219348 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明の目的は、産業廃棄物、一般廃棄物や建設発生土等を原料としたものであって、セメントへの添加量を10質量%以上とした場合であっても、長期強度発現性の低下が小さいセメント添加材及び該セメント添加材を添加してなるセメント組成物を提供す

50

ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、斯かる実情に鑑み、鋭意検討した結果、特定量のアルカリ(R_2O 換算)を含有する特定の鉱物組成を有する焼成物の粉碎物であれば、セメントへの添加量を10質量%以上とした場合であっても、セメント組成物の長期強度発現性の低下が小さくなることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

すなわち、本発明は、 $2CaO \cdot SiO_2$ 及び $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ を必須成分とし、全アルカリ量が0.1~2.0質量%の焼成物であって、 $2CaO \cdot SiO_2$ 100質量部に対して、 $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 + 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ を10~100質量部含有し、かつ、 $3CaO \cdot Al_2O_3$ の含有量が20質量部以下である焼成物を粉碎してなることを特徴とするセメント添加材を提供するものである。

10

また、本発明は、セメントに対して、前記セメント添加材を内割で50質量%以下含有するセメント組成物を提供するものである。

【発明の効果】

【0007】

本発明のセメント添加材は、産業廃棄物、一般廃棄物等を原料として用いることができるので、廃棄物の有効利用の促進にも貢献することができる。また、本発明のセメント添加材は、セメントへの添加量を10質量%以上とした場合であっても、セメント組成物の長期強度発現性の低下を小さくすることができる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の焼成物は、 $2CaO \cdot SiO_2$ (以降、 C_2S と略す)及び $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ (以降、 C_2AS と略す)を必須成分とするもので、 C_2S 100質量部に対して、 C_2AS を10~100質量部、好ましくは20~90質量部含有するものである。 C_2AS 含有量が10質量部未満では、焼成時に焼成温度を上げてフリータイム量(未反応 CaO 量)が低下しにくく、焼成が困難になり、また、生成する C_2S も水和活性のない型 C_2S である可能性が高くなり、セメント組成物の長期強度を大きく低下させることがある。一方、 C_2AS 含有量が100質量部を超えると、高温における融液が増加するため、焼成可能温度が狭まり、また C_2S が少ないため、セメント組成物の初期及び長期強度がともに低下する。

30

【0009】

本発明の焼成物は、 C_2S 100質量部に対する $3CaO \cdot Al_2O_3$ (以降、 C_3A と略す)の含有量が20質量部以下、好ましくは10質量部以下である。 C_3A の含有量が20質量部を超えると、セメント組成物の長期強度を大きく低下させることがある。また、セメント組成物の水和熱が上昇し、流動性も悪化する。

【0010】

本発明の焼成物は、全アルカリ量(以下、 R_2O と記することもある)が0.1~2.0質量%のものである。前記範囲のアルカリを含有することにより、セメント組成物の長期強度発現性の低下を小さくすることができる。焼成物中の全アルカリ量が0.1質量%未満では、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる1種以上を原料として焼成物を製造することが困難になるうえ、セメント組成物の長期強度を低下させることがある。全アルカリ量が2.0質量%を越えると、高温における融液が増加するため、焼成可能温度が狭まり、また、セメント組成物とポリカルボン酸系減水剤を組み合わせた場合に流動性が低下することがある。

40

本発明においては、焼成物の製造の容易性や、セメント組成物の流動性や強度発現性等から、焼成物中の全アルカリ量は、0.3~1.7質量%が好ましく、0.5~1.5質量%がより好ましい。

なお、全アルカリ量は、下記式で算出される値である。

50

$$R_2O = Na_2O + 0.658K_2O$$

ここで、 Na_2O は、焼成物中の酸化ナトリウムの量（質量％）

K_2O は、焼成物中の酸化カリウムの量（質量％）

【0011】

本発明の焼成物においては、セメント組成物の長期強度発現性の低下を小さくするために、 P_2O_5 を0.1～10質量％含有することが好ましく、特に、全アルカリ量が0.4質量％以下の場合には、 P_2O_5 を0.3～10質量％含有することが好ましい。 P_2O_5 含有量が前記範囲未満では、セメント組成物の長期強度発現性の低下を小さくする効果がほとんど認められない。一方、 P_2O_5 の含有量が10質量％を越えるものは、製造が困難であるうえ、セメント組成物の凝結遅延が生じることがある。

10

【0012】

このような組成の焼成物は、産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる1種以上を原料とし、これを焼成することにより製造することができる。産業廃棄物としては、例えば石炭灰；生コンスラッジ、下水汚泥、浄水汚泥、建設汚泥、製鉄汚泥等の各種汚泥；ボーリング廃土、各種焼却灰、鋳物砂、ロックウール、廃ガラス、高炉2次灰、建設廃材、コンクリート廃材などが挙げられ；一般廃棄物としては、例えば下水汚泥乾粉、都市ごみ焼却灰、貝殻等が挙げられる。建設発生土としては、建設現場や工事現場等から発生する土壌や残土、さらには廃土壌等が挙げられる。

また、一般のポルトランドセメントクリンカー原料、例えば、石灰石、生石灰、消石灰等の CaO 原料、珪石、粘土等の SiO_2 原料、粘土等の Al_2O_3 原料、鉄滓、鉄ケーキ等の Fe_2O_3 原料も使用することができる。

20

【0013】

なお、焼成物の原料組成によっては、特に、前記産業廃棄物、一般廃棄物及び建設発生土から選ばれる1種以上（以下、廃棄物原料と称する）を原料として用いた場合、 $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ （以降、 C_4AF と略す）が生成することがあるが、本発明の焼成物においては、 C_2AS の一部、好ましくは C_2AS 重量の70質量％以下が C_4AF で置換されても良い。 C_4AF がこの範囲を超えて置換されると、焼成の温度範囲が狭くなり、製造の管理が難しくなる。

【0014】

本発明の焼成物の鉱物組成は、使用原料中の CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 の各含有量（質量％）から、次式により求めることができる。

30

$$C_4AF = 3.04 \times Fe_2O_3$$

$$C_3A = 1.61 \times CaO - 3.00 \times SiO_2 - 2.26 \times Fe_2O_3$$

$$C_2AS = -1.63 \times CaO + 3.04 \times SiO_2 + 2.69 \times Al_2O_3 + 0.57 \times Fe_2O_3$$

$$C_2S = 1.02 \times CaO + 0.95 \times SiO_2 - 1.69 \times Al_2O_3 - 0.36 \times Fe_2O_3$$

【0015】

従って、例えば、廃棄物原料中にカルシウムが不足する場合には、その不足分を調整するために、石灰石等を混合して用いることができる。混合割合は、廃棄物原料の組成に応じて、得られる焼成物の組成が、本発明の範囲内になるよう、適宜決定すれば良い。

【0016】

これらを焼成する際の焼成温度は、1000～1350、特に1200～1330であるのが、焼成工程の熔融相の状態が良好であるので好ましい。

40

用いる装置は特に限定されず、例えばロータリーキルン等を用いることができる。また、ロータリーキルンで焼成する際には、燃料代替廃棄物、例えば廃油、廃タイヤ、廃プラスチック等を使用することができる。

このような焼成により、 C_2AS が生成し、本発明のような組成の焼成物を得ることができる。

【0017】

本発明のセメント添加材は、前記焼成物の粉砕物、又は前記焼成物の粉砕物と石膏とからなるものである。

焼成物の粉砕方法は特に制限されず、例えばボールミル等を用い、通常の方法で粉砕す

50

れば良い。焼成物の粉砕物は、ブレン比表面積が $2500 \sim 5000 \text{cm}^2/\text{g}$ であることが、モルタルやコンクリートのブリーディングの低減や、流動性、強度発現性の観点から好ましい。

石膏のブレン比表面積は、モルタルやコンクリートのブリーディングの低減や、流動性、強度発現性の観点から、 $2500 \sim 10000 \text{cm}^2/\text{g}$ であることが好ましい。石膏としては、特に制限されず、例えば二水石膏、Ⅱ型又はⅢ型半水石膏、無水石膏等が挙げられ、これらを単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

【0018】

本発明のセメント添加材においては、石膏の含有量は、セメント組成物の強度発現性、水和熱や流動性の観点から、焼成物の粉砕物100質量部に対して SO_3 換算で6質量部以下が好ましく、1~5質量部がより好ましい。

10

【0019】

本発明のセメント組成物は、上記セメント添加材とセメントを混合することにより得られるものである。セメントとしては、普通ポルトランドセメントや低熱ポルトランドセメント等の各種ポルトランドセメントや、高炉セメントやフライアッシュセメント等の混合セメント、並びに、石灰石粉末等を混合した石灰石フィラーセメント等を使用することができる。

セメント添加材の添加量は、セメントに対して、内割で50質量%以下が好ましく、廃棄物原料の有効活用や、モルタルやコンクリートのブリーディングの低減、流動性や強度発現性の観点から、5~40質量%がより好ましく、10~30質量%が特に好ましい。セメント添加材の添加量が、セメントに対して、内割で50質量%を越えると、セメント組成物の強度発現性が低下する。

20

【0020】

また、本発明のセメント組成物には石膏を配合することができ、セメント組成物中に全 SO_3 換算で1.0~5.0質量%、特に1.5~4.0質量%、更に1.8~3.0質量%配合するのが、一般的な凝結性状が得られるので好ましい。

【0021】

本発明のセメント組成物は、セメント添加材とセメントを混合して製造することができるが、その方法は特に制限されず、例えば、ポルトランドセメントクリンカー、焼成物、石膏の配合成分を、混合した後粉砕するか、あるいは各成分を粉砕した後に混合しても良い。また、焼成物又は焼成物と石膏を粉砕して得られたセメント添加材を、セメントクリンカー粉砕物やポルトランドセメントや混合セメントと混合して製造することもできる。得られるセメント組成物は、ブレン比表面積が $2500 \sim 4500 \text{cm}^2/\text{g}$ であることが、モルタルやコンクリートのブリーディングの低減や、流動性、強度発現性の観点から好ましい。

30

【実施例】

【0022】

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

1. 焼成物の調製

(1) 焼成物の製造：

表1に示す化学組成の原料混合物(石灰石及び石炭灰の混合物)に、炭酸カルシウム(試薬)、シリカ(試薬)、アルミナ(試薬)、酸化鉄(試薬)、炭酸ナトリウム(試薬)、炭酸カリウム(試薬)、第2リン酸カルシウム(試薬)を加えて、表2に示す焼成物を製造した。焼成は、ロータリーキルンを用いて、焼成物1~7は焼成温度 $1280 \sim 1350$ で、焼成物8は焼成温度 1200 で行った。

40

【0023】

【表 1】

	Ig. loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO	P ₂ O ₅
原料混合物	35.3	13.9	3.1	1.7	42.8	0	0.1	0.4	1.6	0.1

【0024】

【表 2】

	化学組成 (質量%)							鉱物組成 (質量部)					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	C ₂ S	C ₂ AS	C ₄ AF	C ₃ A	f-CaO	CAS ₂
焼成物 1	29.8	7.8	3.2	55.4	0.7	0.1	0.5	100	33	14	0	0.1	—
焼成物 2	29.6	7.9	3.0	55.2	1.2	0.1	0.5	100	33	13	0	0.1	—
焼成物 3	29.5	7.8	3.0	54.9	1.6	0.1	0.5	100	33	13	0	0.1	—
焼成物 4	29.8	7.8	3.2	55.4	0.1	0.7	0.5	100	33	14	0	0.1	—
焼成物 5	29.5	7.8	2.9	55.0	0.1	1.6	0.5	100	32	13	0	0.1	—
焼成物 6	29.5	7.8	2.9	54.9	0.9	0.5	0.1	100	33	13	0	0.1	—
焼成物 7	30.2	8.0	3.2	55.9	0.05	0.03	0.1	100	33	14	0	0.1	—
焼成物 8	41.8	33.2	4.7	32.9	0.6	1.0	0.8	—	68	—	—	0	32

10

20

【0025】

2. セメント添加材の製造

上記各焼成物の粉碎物(ブレン比表面積 $3200 \pm 50 \text{cm}^2/\text{g}$)100質量部と二水石膏(ブレン比表面積 $4000 \text{cm}^2/\text{g}$)2質量部(SO₃換算)を混合してセメント添加材を製造した。

【0026】

3. セメント組成物の製造と評価

普通ポルトランドセメント(太平洋セメント(株)製)と上記各セメント添加材を表3に示す割合で混合して、セメント組成物を製造した。

得られたセメント組成物について、材齢91日、半年及び1年のモルタル圧縮強さを、「JIS R 5201」に従って測定した。

結果を表3に示す。

30

【0027】

【表 3】

	使用 焼成物	セメント添加材 添加率(内割%)	モルタル圧縮強さ(N/mm ²)		
			9 1 日	半年	1 年
1	焼成物 1	1 5	6 5 . 5	7 4 . 6	8 2 . 1
2	焼成物 1	2 5	6 0 . 1	6 7 . 0	7 6 . 0
3	焼成物 2	1 5	6 8 . 9	7 7 . 5	8 4 . 4
4	焼成物 3	1 5	7 0 . 6	7 9 . 7	8 6 . 0
5	焼成物 4	1 5	6 6 . 1	7 5 . 8	8 3 . 5
6	焼成物 4	2 5	6 2 . 6	6 9 . 6	8 0 . 8
7	焼成物 5	1 5	7 0 . 8	8 0 . 6	8 6 . 2
8	焼成物 6	1 5	6 6 . 5	7 6 . 7	8 3 . 2
9	焼成物 7	1 5	6 0 . 3	6 9 . 5	7 8 . 1
10	焼成物 8	1 5	5 3 . 3	5 9 . 5	6 4 . 1
11	—	—	7 1 . 2	7 9 . 6	8 5 . 8

10

20

【 0 0 2 8 】

表 3 より、本発明のセメント添加材を使用したモルタルでは、長期強度発現性の低下が小さいことが分かる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
B 0 9 B 3/00 (2006.01)	C 0 4 B 28/02	
B 0 9 C 1/06 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 3 H	
C 0 2 F 11/00 (2006.01)	B 0 9 B 3/00 3 0 3 P	
	C 0 2 F 11/00 M	

Fターム(参考) 4D059 AA02 AA03 AA09 BB02 BB14 CC04
4G112 MB01 MB23 PA02 PA25 PB05 PB06 PB11