

廃セッコウボードを利用したクリンカー中の三酸化硫黄が  
セメントの諸特性に与える影響

山下牧生

2021年2月

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

廃セッコウボードを利用したクリンカー中の三酸化硫黄が  
セメントの諸特性に与える影響

山下 牧 生

物質・材料工学専攻

## Publication List

1. M. Yamashita, T. Harada, E. Sakai, K. Tsuchiya, “Influence of sulfur trioxide in clinker on the hydration heat and physical properties of Portland cement,” *Construction and Building Materials*, Vol. 250, Article 118844, (2019).
2. M. Yamashita, H. Tanaka, E. Sakai, K. Tsuchiya, “Mineralogical study of high SO<sub>3</sub> clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln,” *Construction and Building Materials*, Vol. 217, pp. 507 - 507, (2019).
3. M. Yamashita, T. Harada, B. Jiang, E. Sakai, K. Tsuchiya, “Influence of SO<sub>3</sub> content on grindability and CO<sub>2</sub> emission of commercial cement clinker,” *Advances in Concrete Research*, (Under Revision).

## 目次

第1章 研究背景	1
1.1 セメントおよびクリンカー	1
1.1-1 セメントおよびクリンカーとその特性	1
1.1-2 セメントの製造工程	3
1.1-3 セメント産業における廃棄物処理	4
1.1-4 二酸化炭素削減への取り組み	5
1.2 廃セッコウボード処理	7
1.2-1 セッコウボードとは	7
1.2-2 廃セッコウボードの発生量と処理の問題点	7
1.2-3 セメント産業における利用	8
1.2-4 低温焼成用の鉍化剤利用への期待	9
1.3 既往研究と本研究の意義	10
1.4 本研究の対象領域と構成	12
参考文献(1章)	13
第2章 クリンカー中の三酸化硫黄がセメントの水和発熱特性と物理性状に及ぼす影響	17
2.1 はじめに	17
2.2 実験	17
2.2.1 クリンカーの作製方法	17
2.2.2 セメントの作製方法	19
2.2.3 クリンカーの鉍物組成の定量方法	19
2.2.4 セメントの水和発熱速度の測定	23
2.2.5 セメントの物理試験方法	24
2.3 結果と考察	25
2.3.1 粉末 X 線回折 Rietveld 法における試料の粉末度の最適化	25
2.3.2 鉍物組成への影響	28
2.3.3 水和発熱特性への影響	29
2.3.4 セメントの凝結と強さ	35
2.3.5 乾燥収縮への影響	37
2.4 まとめ	39
参考文献(2章)	39
第3章 クリンカーのフッ素と三酸化硫黄を高めることによる低温焼成	45
3.1 はじめに	45
3.2 鉍化剤を用いたクリンカーの低温焼成	45
3.3 実験	46
3.3.1 クリンカーの作製	46
3.3.2 セメントの作製	47

3.3.3 クリンカーおよびセメントの試験項目と試験方法	47
3.4 鉱化剤とクリンカーの焼成反応性	47
3.4.1 クリンカーの焼成反応性に及ぼす鉱化剤成分の効果	47
3.4.2 クリンカーの鉱物組成に及ぼす影響	48
3.5 鉱化剤を使用して低温焼成したセメントの性状	51
3.5.1 はじめに	51
3.5.2 使用材料	51
3.5.3 結果	52
3.6 鉱化剤がプレヒータのコーチングに及ぼす影響	54
3.6.1 はじめに	54
3.6.2 フッ素の揮発率に及ぼす三酸化硫黄の影響	54
3.6.3 クリンカー中のフッ素の存在形態	55
3.7 まとめ	57
参考文献(3章)	58
第4章 キルンに廃セッコウボードを投入して三酸化硫黄を高めたクリンカーの特性	60
4.1 はじめに	60
4.2 実験	60
4.2.1 実機キルンに廃セッコウボードを投入したクリンカーの製造	60
4.2.2 試験方法	61
4.3 結果と考察	62
4.3.1 廃セッコウボード投入量とクリンカー中の三酸化硫黄との関係	62
4.3.2 クリンカーの鉱物組成	63
4.3.3 アルカリ化合物の生成	64
4.3.4 クリンカー中の無水セッコウ量	65
4.3.5 クリンカー中のフリーライム量	66
4.3.6 鉱物組成に関する考察	67
4.3.7 エーライトの多形に及ぼす影響	70
4.3.8 ビーライトの格子定数に及ぼす影響	72
4.4 実機製造した三酸化硫黄の高いクリンカーから試製したセメントの特性	73
4.5 まとめ	76
参考文献(4章)	77
第5章 クリンカー中の三酸化硫黄が被粉碎性および二酸化炭素排出量に及ぼす影響	82
5.1 はじめに	82
5.2 実験	83
5.2.1 使用材料	83
5.2.2 クリンカーの粒子径と空隙構造	83
5.2.3 クリンカーの鉱物組成および水溶性アルカリ	84

5.2.4 クリンカー鉱物のビッカース硬度と組織観察	84
5.2.5 Bond の粉砕仕事指数	84
5.3 結果と考察	86
5.3.1 クリンカーの造粒性と空隙	86
5.3.2 鉱物組成	87
5.3.3 ビーライトのビッカース硬度とクリンカーの組織	88
5.3.4 Bond の粉砕仕事指数	90
5.4 クリンカー中の三酸化硫黄の増加と二酸化炭素排出量	90
5.5 まとめ	91
参考文献(5章)	91
第6章 総括	95
効果	97
商業化	97
謝辞	99

## 第1章 研究背景

### 1.1 セメントおよびクリンカー

#### 1.1-1 セメントおよびクリンカーとその特性

ポルトランドセメントは、我々の生活のインフラ整備に不可欠なコンクリートの基礎材料として汎用的に使用されている。セメント産業の第一の社会的な使命は、良質なコンクリートの品質を維持するために、一定の品質が確保されたセメントを安定的に供給することである。

セメントの主原料および副原料と各工程におけるエネルギー消費量を Fig. 1.1-1 に示す。一定の比率で調整した石灰石、粘土、けい石および鉄原料を、約 1000°C の予熱炉(プレヒータ)と約 1450°C のロータリーキルン内で化学反応させた焼結体がセメントクリンカーである(Fig. 1.1-2)。セメント 1 トンの製造には、クリンカーを焼成するための約 3000MJ の熱エネルギーと、原料や製品とするための粉砕等に約 100kWh の電力が消費される。

セメントクリンカーは、水硬性のあるエーライト、ビーライト、アルミネートおよびフェライトを主要構成物(Table 1.1-1)とする中間製品で、これにセッコウ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )を添加して粉砕することでポルトランドセメントとなる。Fig. 1.1-3 に示すクリンカーの顕微鏡写真にて、斑晶として存在する六角状のエーライトおよび球状のビーライトは、いずれもケイ酸塩(シリケート)である。また、その間隙を埋めるのが間隙相で、アルミネートおよびフェライトが含まれる。クリンカー鉱物は水と反応して硬化するが、各々反応速度、強さ発現性、発熱性などに固有の特性があり、主としてこの量比がセメント全体の水和特性や物性に影響する。我が国で製造されているポルトランドセメントは、主として普通、早強、中庸熱、低熱および耐硫酸塩ポルトランドセメントがある。各々の性能に応じて、クリンカーの鉱物組成の量比、セッコウ量、粉末度などが調整されている。単にセメントといえば、土木および建築工事、各種コンクリート製品の製造などに最も多く使用され、セメント全生産量のほとんどを占める普通ポルトランドセメントのことを指す。

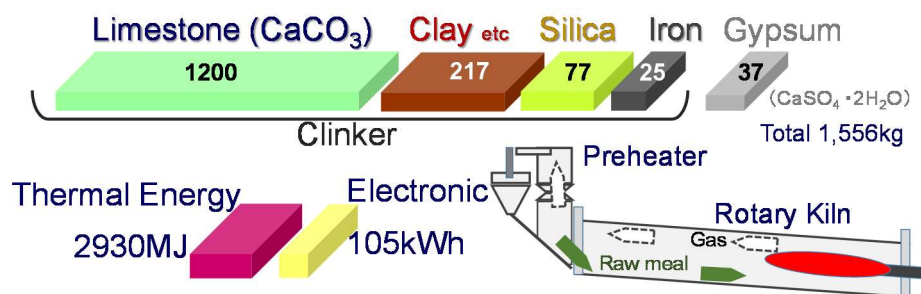


Fig. 1.1-1 Raw Materials and Energy for 1 ton of Cement



Fig. 1.1-2 Cement clinker.

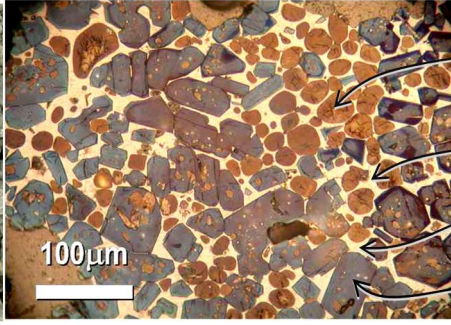


Fig. 1.1-3 Polished and etched section of a clinker (optical microscope).

Table 1.1-1 Characteristics of clinker minerals.

Mineral	Formula	(symbol)	Character
Alite	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	( $\text{C}_3\text{S}$ )	Hydrates rapidly and responsible for initial set and early strength.
Belite	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	( $\text{C}_2\text{S}$ )	Hydrates slowly and responsible for later age strength.
Aluminate	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	( $\text{C}_3\text{A}$ )	Hydrates the quickest. Liberates a large amount of heat almost immediately.
Ferrite	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	( $\text{C}_4\text{AF}$ )	Hydrates rapidly but contributes very little to strength.

セメントと水が接触すると、発熱反応して水和物を生成し、徐々に可塑性が低下する。セメントへの注水直後からの発熱性状を観測することで、水和特性を把握することが可能である。Fig. 1.1-4 に、コンダクションカロリメータにより測定した普通ポルトランドセメントの水和発熱速度曲線を示す。水和発熱速度曲線には、通常 2 つないし 3 つのピークが出現する。第 1 ピークは注水直後の数分間に生じ、フリーライムやアルミネートの急激な水和などに起因し、第 2 ピークはエーライトの反応によるものとされている。第 2 ピークのショルダーピークとして表れるのが第 3 ピークで、これはアルミネートの反応に関する [1-1]。国内の普通ポルトランドセメントでは、エーライトとアルミネートの反応に伴う水和発熱速度曲線の第 2 および第 3 ピークは重なり、1 つのピークとなる場合が多い。

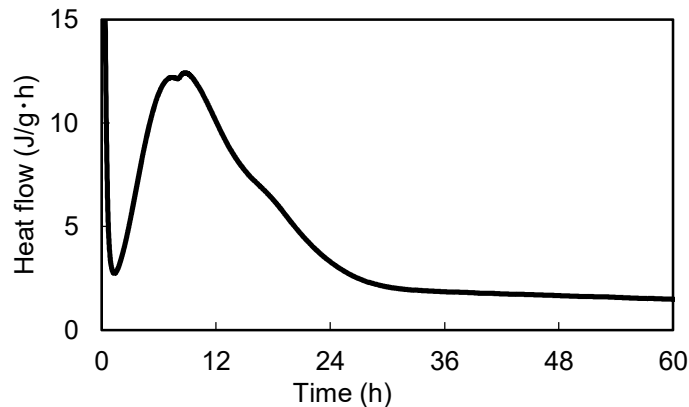
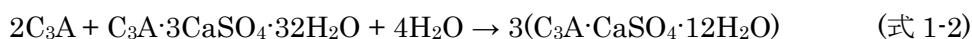
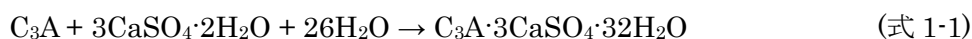


Fig. 1.1-4 Heat flow for typical ordinary Portland cement.



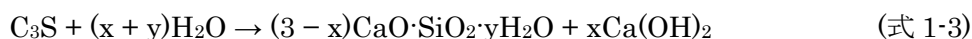
ポルトランドセメントの水和発熱反応に関する研究では、初期の反応性が高いエーライト、アルミネートおよびこれらの反応に係る添加セッコウを含めた 3 成分系で検討される場合が多い。ビーライトおよびフェライトは水和初期の反応性が低く、大きな寄与はしないと考えられている。

アルミネートは水と反応すると、急速に  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}(\text{C}_4\text{AH}_{13})$ などのカルシウムアルミネート化合物が生成して瞬時に硬化するので[1-2]、その水和を制御するためにセッコウが添加されている。セッコウは、接水すると直ちにアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )と反応して針状の結晶であるエトリンガイト( $\text{C}_3\text{A}\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$ )を生成する。次いで、モノサルフェート( $\text{C}_3\text{A}\cdot \text{CaSO}_4\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )を生成する。



水和初期に生成する針状のエトリンガイトは微細であり、アルミネートの周囲を被覆するように生成するため、これ以降の水との急速な反応を抑制するとされている。反応に寄与するセッコウが消費され、溶液中の硫酸イオン濃度が減少すると、エトリンガイトは未反応のアルミネートと反応して、モノサルフェートを生成する。この反応は、エーライトの反応ピーク(第 2 ピーク)の後ろに生じて、第 3 ピークとして認められるが、セッコウとアルミネートの量比によっては、第 2 ピークに重なる場合もある。

エーライトの反応式は一般に以下の式で示されている。



エーライトが水に溶解すると、液相中の  $\text{Ca}^{2+}$ イオン濃度は高まり、粒子表面に結晶性の低いケイ酸カルシウム水和物( $n\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $n=1.2\sim 2.0$ ,  $m=4.0$ , 以下 C-S-H)が生成する。これにより、溶解反応は緩慢となり、数時間ほど発熱速度が低位の状態(誘導期)となる。誘導期の間も、粒子内部では徐々に反応は進行して  $\text{Ca}^{2+}$ イオンを放出し、溶液中に水酸化カルシウム  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の析出が始まると発熱速度は加速度的に増大し、第 2 ピークとして観測される。生成する C-S-H は、エーライト粒子の表面から内部および外部に向かって継続的に成長する。生成した水和物が他の粒子と接合することで可塑性を失い、凝結や硬化に至る。この後も、クリンカー鉱物の水和反応は徐々に進行して、長期強度の発現に寄与する。

### 1.1-2 セメントの製造工程

Fig.1.1-5 にセメントの製造工程の概略を示す。セメントの製造工程は原料工程、焼成工

程および仕上工程の3つに分けられる。原料工程では、主原料である石灰石および副原料であるけい石、粘土、鉄原料などを乾燥、粉砕および混合する。混合割合は目的のクリンカーの化学組成となるように調整され、混合物はストレージサイロに貯蔵される。焼成工程では、原料混合物を全高80m程度の予熱装置(プレヒータ)で1000℃程度まで加熱し、次いで直径約5mおよび全長80m程度のロータリーキルンにて、1450℃程度の高温で焼結させてクリンカーを製造する。焼成したクリンカーは直ちに空冷される。仕上工程では、クリンカーにセッコウや粉砕助剤を添加し、所定の粉末度となるように微粉砕してセメントとする。

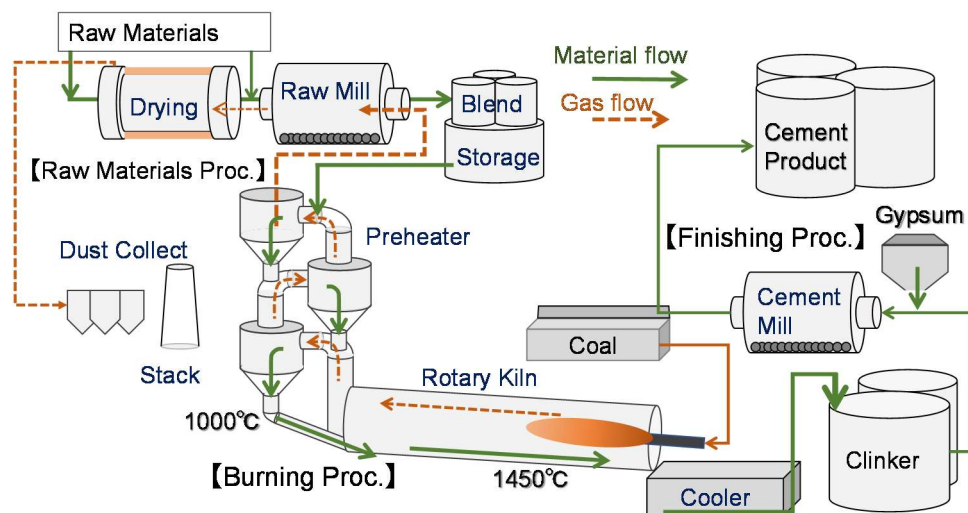


Fig. 1.1-5 Cement production process.

### 1.1-3 セメント産業における廃棄物処理

セメント産業は、その製造工程の特徴を生かして、各種産業廃棄物の原料または熱エネルギーとしての利用に積極的である。Fig. 1.1-6 に、日本国内のセメント工場におけるセメント生産量、廃棄物使用量およびその原単位を示す。また、Table 1.1-2 に、セメント工場で使用している代表的な産業廃棄物および副産物を示す。産業廃棄物の処理についてセメント産業が果たす役割は大きく、最終処分場の延命や循環型社会の構築に大きな役割を果たしている[1-3, 1-4, 1-5, 1-6]。産業廃棄物をセメント産業において有効利用できるのは、以下のような理由による[1-7]。大量に発生する産業廃棄物である石炭灰や建設汚泥などの主成分は、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )や酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などである。これらはセメントの主要成分の一部であるため、廃棄物を利用して天然原料を使用した場合と同じようなクリンカー化合物を生成させることができる。また、焼成工程は高温(1450℃以上)で、有機物など可燃性物質は分解し、その焼成残渣も原料の一部となるため、二次廃棄物を発生しない。さらに、国内各所のセメント工場では、年間6000万トンを超える生産能力を有しているため、原料や熱エネルギーとして大量に処理できる。

このような特徴を最大限に活用し、現状では日本国内においてセメント1トンあたり

450kg 以上の産業廃棄物や副産物の処理を可能としている[1-8]。このように、セメント産業には従来の社会基盤整備だけでなく、廃棄物の有効利用がもう 1 つの社会的役割として期待されている。近年では、下水汚泥、廃プラスチック類、汚染土および石炭灰のセメント工場での使用量が特に増加している [1-9, 1-10]。今後は、化学成分やハンドリング性状に問題がある、より処理が難しい廃棄物についても、安全かつ安定的な処理が望まれている。また、近年国内のセメント生産量が漸減する中で、これらの廃棄物や副産物の単位原料に占める割合(原単位)が高まっている。かかる状況下で、製品であるセメントの品質に及ぼすこれらの影響を把握することは重要であり、これらの知見に基づいて使用方法や使用量を適宜検討する必要がある。

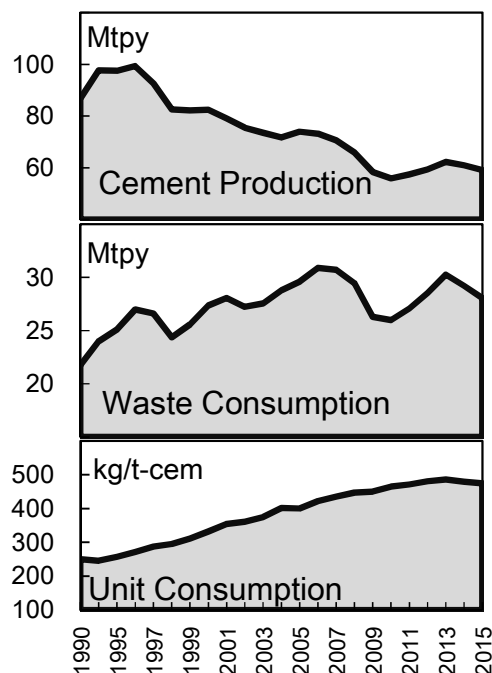


Fig. 1.1-6 The amount of waste and by-product used in cement production [1-8].

#### 1.1-4 二酸化炭素削減への取り組み

セメント産業はエネルギー多消費型産業であり、排出される二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)は産業部門における総排出量の約 5%を占めている(Fig. 1.1-7)[1-11]。これまでに、主として製造プロセスの改良により省エネルギー化を推進することで、現在、わが国のセメント製造業のエネルギー効率は世界トップレベルにあるが、さらなる CO<sub>2</sub> 排出量削減への社会的な要請は高い。セメントクリンカーの焼成は、セメント製造において最も消費エネルギーが大きい工程であるため、本工程での熱エネルギー削減が重要となる。このことから、セメント製品の安定供給と産業廃棄物の処理拡大という 2 つの社会的な要請に加えて、熱エネルギー使用量および CO<sub>2</sub> 発生量の削減もセメント産業にとって重要な課題となっている。

Table 1.1-2 Waste materials used in cement plant in Japan ( $\times 10^3$  t) [1-8].

Waste materials	Type*	Amount of used
Coal ash	R, A	7593
Blast furnace slag	R, A	7430
Sewage Sludge	R	3091
By-produced gypsum	R, A	2091
Cinders	R	1554
Waste soil	R	1214
Waste plastic	F	746
Nonferrous slag	R	740
Wood chips	F	450
Steel making slag	R	441
Molding sand	R	407
Waste oil	F	322
Waste clay	R, F	260
Reclaimed oil	F	236
Waste glass	R	165
Waste tire	R, F	65
Meat bone meal	R, F	63
RDF, RPF	F	46
Other	-	506
Total	-	27422
Cement production	-	57978
The amount of waste and by-product used in cement production (kg/t-cem.)	-	473

\*R: raw material, A: additive, F: fuel

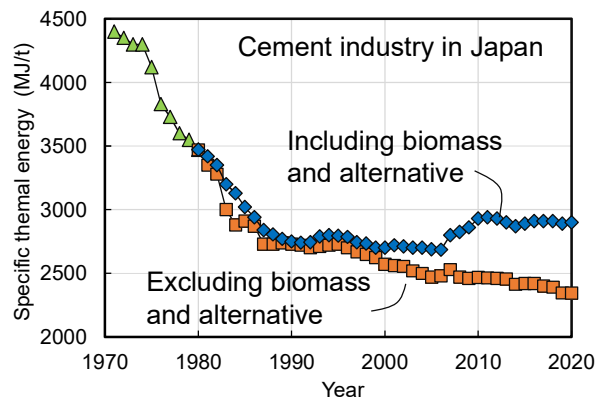
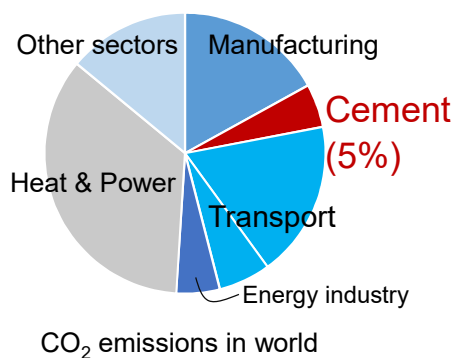


Fig. 1.1-7 CO<sub>2</sub> Emissions from cement production [1-8, 1-11].

## 1.2 廃セッコウボード処理

### 1.2-1 セッコウボードとは

セッコウボードは、セッコウをしん材とし両面をセッコウボード用原紙で被覆成型した建築用内装材料である。防火性、遮音性、寸法安定性、施工性および経済性に優れていることから建築物の壁、天井などに広く用いられている[1-12]。セッコウボードの規格は、1951年にJIS A 6901「せっこうボード」が制定され以来、製造技術と施工方法の進展、使用材料の変化に対応して様々な用途の製品が供給されている。Fig. 1.2-1 に、国内のセッコウボードの生産量を示す。国内では、第二次世界大戦後の住宅着工数の増加にともなって、生産量は急増しており、ピーク時には500万トン、現状でも400万トン近くが生産されている[1-12]。

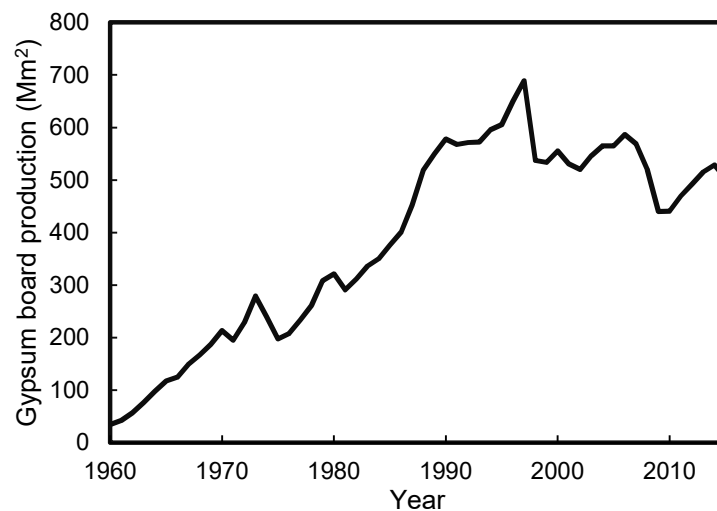


Fig. 1.2-1 Amount of gypsum board production in Japan [1-12].

### 1.2-2 廃セッコウボードの発生量と処理の問題点

セッコウボードの廃棄物は、以下に示す3つの方法で発生する。①製造工程、②新建築材としての加工および③解体である[1-12, 1-13, 1-14]。この中で、①の工程で発生するものはほとんどが再利用されている。一方で、建築物の解体で発生する廃セッコウボードは再生利用が難しい状況にある。Fig. 1.2-2 に、廃セッコウボードの発生量予測[1-12]を示す。解体される建築物の増加により、廃セッコウボードは年々増加し、2023年で年間150万トン、2032年で年間200万トンにもなると予測されている。品目別の排出量ではコンクリート塊、アスファルト・コンクリート塊、建設汚泥、建設発生木材に次ぐ規模であると考えられる。

廃セッコウボードそれ自体のリサイクルの取組は不十分である。特に解体系廃セッコウボードについては、リサイクルに係る体制や技術等が十分確立されていないことから、再資源化されずに最終処分される割合が高い[1-15]。廃セッコウボードの再生利用や処理方法については多数研究されているが、現時点で大量に処分可能な実用化されている技術は少ない。特に解体系の中には、紙、のり、木材片、発泡剤などの有機物が含まれており、これらが各種の再利用をはばんでいる[1-16]。廃セッコウボードは埋め立て処分する場合、条件に

よっては最終処分場で有毒な硫化水素ガスが発生する場合があります[1-16, 1-17, 1-18]、管理型最終処分場での処分が義務付けられている。一般に、建設現場から発生する廃セッコウボードは分別されていない場合が多い。分別が不徹底な場合は、廃セッコウボード片が混入した廃棄物も併せて管理型最終処分場に持ち込まなければならない、処分場のひっ迫が懸念されている[1-15]。

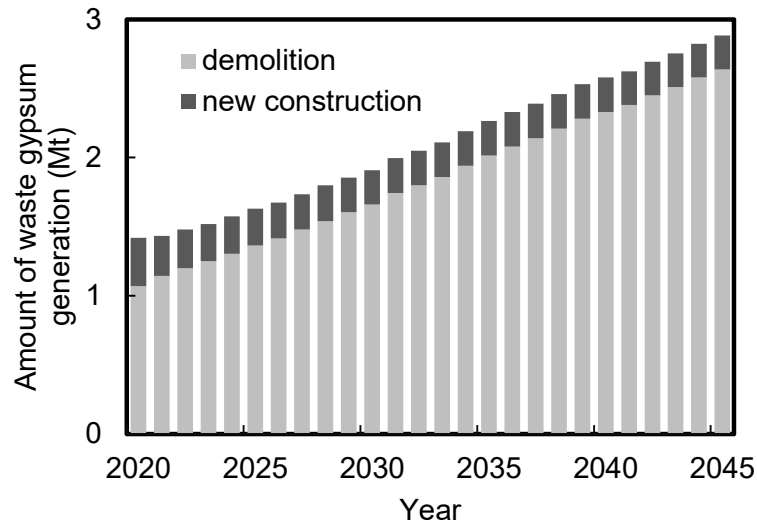


Fig. 1.2-2 Amount of waste gypsum generation in Japan [1-12].

### 1.2-3 セメント産業における利用

廃セッコウボードの有効な利用方法として、セメント製造用の添加用セッコウやコンクリート材料としての使用が考えられ、研究が進められている。廃セッコウボードの構成物は主として硫酸カルシウム二水和物(二水セッコウ)で、セメントの添加用のセッコウと同じである。適切に不純物が取り除かれた廃セッコウボードを添加したセメントは、強さが若干低下する傾向があるものの、凝結性状等に問題は認められないため、使用できる可能性がある[1-19]。しかし、セッコウボードに含まれる種々の紙類、繊維状物質(Fig.1.2-3)、流動化剤、発泡剤などが、コンクリートの品質に影響して、適正なフレッシュ性状が得られない場合がある。また、不純物との分別が十分でなく、金属や木片が混入している場合は、製品として使用することができない。セメントへの添加やコンクリートへの混合利用は、添加物の厳密な管理が要求され、技術的および経済的な課題が多く、実用化できないと考えられる。

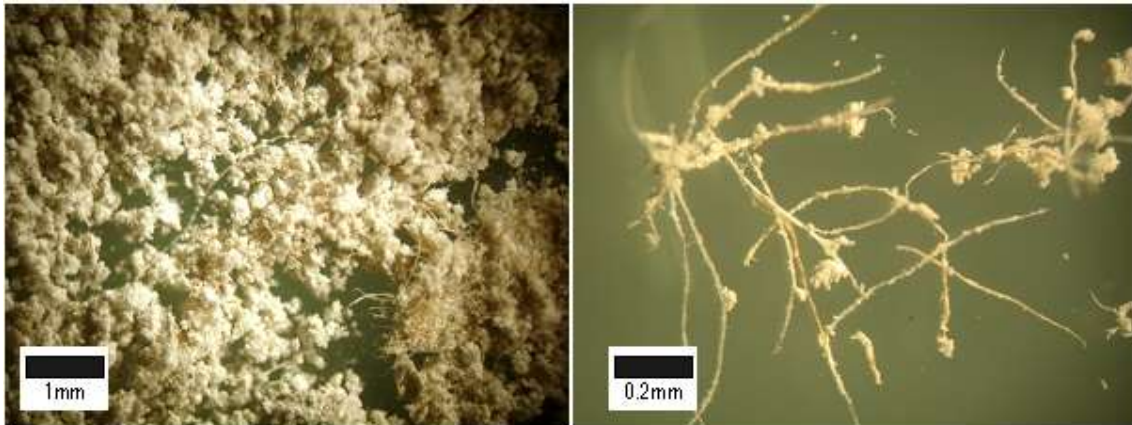


Fig. 1.2-3 Micrograph of wasted gypsum board powder.

セメント産業における廃セッコウボードの利用方法として、クリンカー焼成工程における処理が考えられる。前述したように、セメント産業では時代の要請に応じて多種多様な産業廃棄物の再資源化に対応してきた。しかし、廃セッコウボードの主成分である硫酸塩は製造工程のプレヒータ内で濃度が増加すると  $\text{SO}_2$  ガスとなって系外に排出され、環境汚染となる可能性がある。また、プレヒータ内で、硫酸塩は塩化物やアルカリと化合して低融点物質(コーチング)を生成する。これは、サイクロン閉塞などにつながって安定操業を妨げるため[1-20, 1-21, 1-22]、従来は積極的に使用されてこなかった。一方で、近年セメントキルンでの焼成技術の進歩等により、廃セッコウボードを通常の原料工程を介さずに、直接キルンのメインバーナー側から投入する方法が開発された[1-44]。この技術を利用することで、プレヒータ内での閉塞や  $\text{SO}_2$  ガスを系外に排出せずに、廃セッコウボードを安定的に処理可能となっている。

#### 1.2-4 低温焼成用の鉍化剤利用への期待

クリンカー製造工程における廃セッコウボード利用への期待は、産業廃棄物処理の効果のみに留まらない。廃セッコウボードを高温のセメントキルンに投入すると、構成物である硫酸カルシウム二水和物が分解して、三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )が生成し、これがほとんどすべてセメントクリンカーに取り込まれると考えられる。 $\text{SO}_3$ はフッ素と同様にクリンカー焼成工程において鉍化剤として作用し、クリンカーの焼成温度を下げる効果があるとされている [1-23, 1-24, 1-25, 1-26]。焼成温度の低減は、熱エネルギー使用量の低減につながる。鉍化剤を使用した低温焼成を確立するためには、以下の点で検討が必要である。①上記成分を有する原料を経済的合理性の下で調達できる、②操業に影響なく安定的に焼成工程に供給できる、③製造した製品に品質上の問題がない。

鉍化剤の代表格であるフッ素(F)については、天然の蛍石やフッ化カルシウムを含む原料を、原料工程から安定供給してクリンカー中の F を高める技術がかねてより確立され、海外では実機試験により検証されている[1-27]。一方で、セメントキルン内に安定的に  $\text{SO}_3$  を供給する技術に関しては、ほとんど報告されていない。セメントキルンに持ち込まれる硫黄

分は主として熱エネルギーである石炭やオイルコークスに由来する。オイルコークス中の硫黄分は 5%程度あるが[1-28]、硫黄分と発熱量は独立に変動することから、熱エネルギーを一定に維持すると、キルンに投入する硫黄分は変動する。また、クリンカー焼成に必要な熱量は一定であるため、熱エネルギー源としてキルン内に投入される  $\text{SO}_3$  量はクリンカーベースで 1%程度が限度と考えられる。このため  $\text{SO}_3$  を意図的に高め、かつ一定に維持することは難しい。熱エネルギー源以外の  $\text{SO}_3$  のソースとしてはセッコウなどの硫酸塩が考えられるが、前述のように通常の原料工程で使用すると、プレヒータサイクロンで閉塞が生じるなど操業上の問題が発生する。このため、これまでに実機のセメントキルンに硫酸塩を投入して  $\text{SO}_3$  を高めたクリンカーに関する報告はほとんどなかった。以上のことから、廃セッコウボードの投入によりクリンカー中の  $\text{SO}_3$  を安定的に高めることができれば、これが鉍化剤として作用し実用的なクリンカーの焼成温度の低減手法につながる可能性がある。

### 1.3 既往研究と本研究の意義

セメント中の  $\text{SO}_3$  が水和反応に及ぼす影響は、主として添加セッコウを用いて研究されている[1-29]。一般に、セッコウの添加により、アルミネートの水和は抑制される。これは、微細なエトリンガイトがアルミネートを被覆するためとされている[1-30]。一方で、Minard ら[1-31]は、アルミネートの反応性溶解サイトに硫酸イオンが吸着することにより反応が遅延するモデルを提案している。Sakai ら [1-32]は、水和初期にゲル状の水和物  $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{mCaSO}_4\cdot\text{xH}_2\text{O}$  が生成し、水和物中の  $\text{SO}_3$  量が多いほどアルミネートの反応は遅延するとしている。Quennoz and Scrivener [1-33]はエーライト、アルミネートおよびセッコウの系で、セッコウが増えるとアルミネートの水和に起因する複数の発熱ピーク時間が後方に移動し、アルミネートの反応が遅れることを示している。

セッコウの添加により、エーライトの水和反応は促進する[1-34]。Minard ら[1-31]は、セッコウ添加による溶液中のアルミニウムの減少が、エーライトの水和促進の理由と考察している。Quennoz and Scrivener [1-33]は、純薬合成したエーライト、アルミネートおよびセッコウの 3 成分系で水和発熱特性を検討し、セッコウの不足に伴って溶液中のアルミニウムが高まること、エーライトの水和反応が大幅に遅延する要因としている。

これらの研究のすべては、セメント中のセッコウにより供給された硫酸イオンによる影響を調べたもので、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  がセメントの水和発熱特性に及ぼす影響に関する研究はほとんど認められない。

クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が鉍物組成に及ぼす影響は Taylor[1-35]により総括されており、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  におけるアルカリ硫酸塩やその複塩、無水セッコウならびにシリケートへ分配量を定量的に明らかにしている。Horkoss ら[1-36]は、実機のセメントキルンでオイルコークスを用いて焼成したクリンカーの鉍物組成を検討し、 $\text{SO}_3$  の増加に伴うビーライトの増加、エーライトおよびアルミネートの減少を定量的に明らかにした。Herfort ら[1-37]は、シリケート中の  $\text{SO}_3$  は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を伴って  $\text{SiO}_2$  を置換固溶していることを示した。

Shimosaka ら[1-38]は、電気炉で焼成した  $\text{SO}_3$  の高いクリンカーを使用してセメントの



物性を研究し、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の約半分がセッコウと類似した作用をして圧縮強さに影響することを示した。その他のセメントの諸物性(色、凝結など)への影響は軽微であるとされた。また、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  を高めることによる、クリンカーの被粉碎性の低下も報告されている[1-39]。

クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が鉱物組成に及ぼす影響は、主として電気炉で焼成したクリンカーを対象に研究されている。実機のロータリーキルンで焼成したクリンカーについては、硫黄分の高いオイルコークスを熱エネルギー源として  $\text{SO}_3$  を高めたものを対象とし、微粉炭を使用したものと比較しているものが多い。熱エネルギー源の種類が異なると、キルン内の温度プロファイルも異なり、鉱物組成に影響している可能性がある。これまでに、廃セッコウボードのような硫酸塩を、実機キルンにおいてバーナー側から投入して製造したクリンカーについて、鉱物組成などを検討した研究はない。 $\text{SO}_3$  は水和過程において、主としてアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )と結合してエトリングライトやモノサルフェートを生成するが、 $\text{SO}_3$  と  $\text{C}_3\text{A}$  を同時に増加させた場合の水和発熱特性や物性への影響を系統的に調査した研究は少ない[1-45]。今後、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  含有量が相対的に多い汚染土や石炭灰などの産業廃棄物の使用原単位が増加すると、 $\text{C}_3\text{A}$  が増加することが考えられる。 $\text{C}_3\text{A}$  はモルタルやコンクリートの乾燥収縮を大きくする一方で、セメント中の  $\text{SO}_3$  はこれを制御する作用がある。しかし、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の乾燥収縮への影響をセッコウ由来の  $\text{SO}_3$  や  $\text{C}_3\text{A}$  と比較検討した研究は認められない。

鉱化剤としてフッ素(F)と三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )を利用して、クリンカーの焼成温度を低める検討は、1920年代から実施されている[1-40]。Raina[1-41]らは、フッ化カルシウム( $\text{CaF}_2$ )および硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ )を堅窯用原料に各々1%添加して電気炉でクリンカーを焼成し、焼成温度を 200~220°C低めてもフリーライム(f.CaO)を無添加の場合と同等(2%以下)に維持できることを見出した。また、Kummer[1-42]らもセメント原料に  $\text{CaF}_2$  と  $\text{CaSO}_4$  を各々0.5%添加することで、焼成温度を 150°C低めても f.CaO を一定以下にできることを報告している。Mori[1-43]は、F がセメントの品質に及ぼす影響について、0.5%程度までの F はセメントの強さを高める傾向にあるが、F の 0.1%増加につき凝結が 40 分遅延すると報告している。このため、国内の普通ポルトランドセメント中の F が高まると、セメントの凝結の大幅な遅延影響が懸念される。

従来の鉱化剤を使用した焼成温度の低減に関する研究は、F をパーセントオーダーで添加しているものが多く、日本国内のポルトランドセメント仕様への影響を検討したものは少ない。また、F は環境基準に定められた項目でもあることから、これの増量は最小限に留める必要があると思われる。以上のことから、品質への影響を勘案して焼成温度を低減できる F と  $\text{SO}_3$  の仕様を検討しておく必要がある。

本研究では、廃セッコウボードのセメント工場での焼成処理を想定して、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  がセメントの水和発熱特性に及ぼす影響を、 $\text{C}_3\text{A}$  含有量が異なる水準で検討した。ここでは、従来から調査されている基礎的な物性に加えて、乾燥収縮に及ぼす影響を検討した。次いで、国内の普通ポルトランドセメント組成にて、クリンカー中のフッ素(F)と  $\text{SO}_3$  が焼

成温度の低減に及ぼす影響を調べ、セメントの性状への影響を確認した。また、廃セッコウボードを実機のセメントキルンに投入し、高  $\text{SO}_3$  化したクリンカーの鉱物学的特性を調査し、既往の電気炉等で研究された知見と比較した。さらに、廃セッコウボードを実機セメントキルンで使用して  $\text{SO}_3$  を高めたクリンカーの粉砕仕事指数を調査し、粉砕性の低下による  $\text{CO}_2$  への影響を定量的に評価した。これらにより、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  を高めることによる焼成温度の低減効果と粉砕性低下による  $\text{CO}_2$  排出量への影響を比較試算した。

#### 1.4 本研究の対象領域と構成

本論文は以上の研究をとりまとめたものであり、5章から構成されている。

第1章「緒言」では、本研究の研究対象であ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の一般的な特性について概説した。また、セメント産業における廃棄物や副産物の利用の現状、とりわけ再利用の難しいセッコウボード廃棄物とその発生状況について記述した。セメント産業において、廃セッコウボードを焼成処理すると、クリンカー中の三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )が高まる。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  は、鉱物組成やセメントの水和発熱特性に影響するだけでなく、鉱化剤として利用され焼成温度の低減による省エネルギーに寄与できる可能性について説明した。

第2章「クリンカー中の三酸化硫黄がセメントの水和特性と物理性状に及ぼす影響」では、電気炉で  $\text{SO}_3$  およびアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )の異なるクリンカーを焼成し、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  がセメントの水和発熱速度に及ぼす影響を検討した。また、一般的な物理性状に加えて乾燥収縮に及ぼす影響を添加セッコウと比較し、クリンカーの  $\text{SO}_3$  が増えてもセメントの各性状を一定に調整するための条件を明らかにした。

第3章「クリンカー中のフッ素と三酸化硫黄を高めることによる低温焼成」では、鉱化剤としてフッ素( $\text{F}$ )と三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )の使用が、焼成反応性や鉱物組成に及ぼす影響を調査し、焼成温度を  $100^\circ\text{C}$  下げるために必要な、鉱化剤( $\text{F}$  と  $\text{SO}_3$ )の使用条件を明らかにした。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  はセメントキルン内での  $\text{F}$  の揮発率を低めることで、コーティングなどのトラブルの懸念を低減できることを見出した。また、 $\text{F}$  と  $\text{SO}_3$  を所定量増やしたクリンカーを用いたセメントの品質を確認した。

第4章「キルンに廃セッコウボードを投入して三酸化硫黄を高めたクリンカーの特性」においては、実機のセメントキルンに廃セッコウボードを投入して製造した  $\text{SO}_3$  の高いクリンカーの鉱物学的特性を調査した。製造したクリンカーには、廃セッコウボードの熱分解の残留物としての無水セッコウや遊離石灰は認められず、 $\text{SO}_3$  に応じてクリンカーの鉱物組成や結晶構造が変化していることを確認した。 $\text{SO}_3$  が鉱物組成に及ぼす影響は、電気炉焼成やオイルコークス燃焼により  $\text{SO}_3$  を高めた場合とよく一致し、投入した廃セッコウボードが完全に分解されて、クリンカー鉱物に取り込まれていることを明らかにした。

第5章「クリンカー中の三酸化硫黄が被粉砕性および二酸化炭素排出量に及ぼす影響」では、廃セッコウボードを使用して実機で製造したクリンカーについて、 $\text{SO}_3$  によって低下するクリンカーの被粉砕性への影響を定量的に検討した。また、被粉砕性に影響するクリン

カーの造粒性、細孔径分布およびクリンカー鉱物のビッカース硬度との関係を調べた。被粉砕性の低下に伴うミル電力原単位および CO<sub>2</sub> 排出量の増加量を定量化し、クリンカーの焼成温度の低減効果と比較した。

第 6 章「総括」では、本研究で得られた一連の結論を総括し、関連する実用化例を示した。

#### 参考文献(1 章)

- [1-1] 坂井悦郎、大門正機編：「新・社会環境マテリアル」セメント系材料の使命と持続可能な社会、セメント新聞社、pp 97 - 112, (2017).
- [1-2] 丸山一平、松下 哲郎、五十嵐 豪、野口 貴文、細川 佳史、山田 一夫：「アルミネート相およびフェライト相の水和反応に関する研究ーポルトランドセメントの水和機構に関する研究その 2」、日本建築学会構造系論文集、Vol. 76、No. 659、pp. 1 - 8, (2011).
- [1-3] A. A. Uson, A. M. Lopez-Sabiron, G. Ferreira and E. L. Sastrea: "Uses of alternative fuels and raw materials in the cement industry as sustainable waste management options," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 23, pp. 242 - 260, (2013).
- [1-4] Japan Cement Association: "The Cement Industry in Japan," (2017).
- [1-5] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin and H. Bolio: "Sustainable cement production - present and future, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 642 - 650, (2011).
- [1-6] D. Oh, T. Noguchi, R. Kitagaki and W. J. Park: "CO<sub>2</sub> emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese industry," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 38, pp. 796 - 810, (2014).
- [1-7] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka and Y. Kishimoto: "Influence of Minor Elements in Clinker on the Properties of Cement: A New Approach for Application to Commercial Cement Manufacturing," *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, Vol. 32, pp. 647 - 652, (2007).
- [1-8] セメント協会: 「セメントハンドブック 2020 年度版」、(2020).
- [1-9] J. R. Pan, C. Huang, J. J. Kuo and S. H. Lin: "Recycling MSWI bottom and fly ash as raw materials for Portland cement," *Waste Management*, Vol. 28, pp. 1113 - 1118, (2008).
- [1-10] E. Gartner and H. Hirao: "A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 126 - 142, (2015).
- [1-11] A. Morbi, S. Cangiano and E. Borgarello: "Cement Based Materials for Sustainable Development," *Coventry University and The University of Wisconsin Milwaukee Centre for Byproducts Utilization, Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, June 28 - 30, (2010).
- [1-12] 石膏ボード工業会: 「石膏ボードハンドブック」平成 28 年 4 月、(2016).

- [1-13] Hardy Associates Ltd.: “Investigation of means to control sulphide production in drywall landfill disposal operations,” Prepared for Gypsum Subcommittee of the Lower Mainland Refuse Project, Burnaby, B.C. Hardy BBT Limited, (1984).
- [1-14] Gypsum Association: “Treatment and Disposal of Gypsum Board Waste, Construction Dimensions,” pp. 5 - 8, (1992).
- [1-15] 国土交通省: 「廃石膏ボード現場分別解体マニュアル」、平成 24 年 3 月、(2012).
- [1-16] Y. Inoue: “Mechanism of strong hydrogen sulfide gas formation in iMillernert industrial waste landfill sites and counter measures,” Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 188, (2005).
- [1-17] H. Asakura: “Sulfate and organic matter concentration in relation to hydrogen sulfide generation at inert solid waste landfill site – Limit value for gypsum,” Waste Management, Vol. 43, pp. 328 - 334, (2015).
- [1-18] W. Sun and M. a. Barlaz: “Measurement of chemical leaching potential of sulfate from landfill disposed sulfate containing waste,” Waste Management, Vol. 36, pp. 191 - 196, (2015).
- [1-19] C. Chandara, K. A. M. Azizli, Z. A. Ahmad and E. Sakai: “Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement,” Waste Management, Vol. 29, pp. 1675 - 1679, (2009).
- [1-20] M. Schneider: “Process technology for efficient and sustainable cement production,” Cement and Concrete Resarch, Vol. 78, pp. 14 - 23, (2015).
- [1-21] F. M. Miller, G. L. Young and M. v. Seebach: “Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems,” R&D Serial No. 2460, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, (2001).
- [1-22] L. Danuvola and W. Freimann: “Chlorine bypass,” World Cement, January, pp. 107 - 111, (2006).
- [1-23] W. A. Klemm, I. Jawed and K.J. Holub: “Effect of calcium fluoride mineralization on silicate and melt formation in Portland cement clinker,” Cement and Concrete Resarch, Vol. 9, pp. 489 - 496, (1979).
- [1-24] I. Odler and H. Zang: “Investigation on high SO<sub>3</sub> Portland cement clinkers,” World Cement Research and development, pp. 73 - 77, (1996).
- [1-25] M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas and T. Vazquez: “CaF<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> in white cement clinker production, Advanced Cement Research, Vol. 9, pp. 105 - 113, (1997).
- [1-26] G. K. Moir and F. P. Glasser: “Mineraliser, modifiers and activators in the clinkering process,” Proc. 9th ICCO, New Delhi, Vol. I, pp. 125 - 152, (1992).
- [1-27] H. E. Borgholm, D. Herfort and S. Rasmussen: “A new blended cement based on mineralised clinker,” World Cement, Vol. 8, pp. 27 - 33, (1995).

- [1-28] J. I. Bhatti, F. M. Miller and S. H. Kosmatka: "Innovations in Portland cement manufacturing," 1st Edition, Portland Cement Association, Washington DC, USA, p. 403, (2004).
- [1-29] K. L. Scrivener, P. Juilland and P. J. M. Monteiro: "Advances in understanding hydration of Portland cement," *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 38 - 56, (2015).
- [1-30] セメント協会: 「コンクリート技術者のためのセメント化学雑論」、(1985).
- [1-31] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud and A. Nonat: "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum," *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 1418 - 1426, (2007).
- [1-32] E. Sakai, J. Kang and M. Daimon: "Influence of Superplasticizers on the Very Early Hydration of  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  in the presence of Gypsum,  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaO}$ ," *Cement Science and Concrete Technology*, Vol. 56, pp. 36-41, (2002).
- [1-33] A. Quennoz and K. L. Scrivener: "Interactions between alite and  $\text{C}_3\text{A}$ -gypsum hydrations in model cements," *Cement and Concrete Research*, Vol. 44, pp. 46 - 54, (2013).
- [1-34] S. A. Santosa: 「ポルトランドセメントの複合水和反応と組織形成モデルに関する研究」早稲田大学博士論文乙第 1749 号, (2003).
- [1-35] H. F. W. Taylor: "Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers," *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1173 - 1179, (1999).
- [1-36] S. Horkoss, R. Lteif and T. Rizk: "Influence of the clinker  $\text{SO}_3$  on the cement characteristics," *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 913 - 919, (2011).
- [1-37] D. Herfort, J. Soerensen and E. Couthard: "Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack," *World Cement Research and Development*, Vol. 28, No. 5, pp. 77 - 85, (1997).
- [1-38] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka and Y. Kishimoto: "Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement," *Cement Science and Concrete Technology*, Vol. 56, pp. 9 -16, (2002).
- [1-39] L. M. Hills: "Clinker Microstructure Related to Grindability," *Portland Cement Association, R&D Serial No. 2967*, (2007).
- [1-40] 吉川知久: 「鉱化剤を用いたセメントクリンカーの低温焼成」、*無機マテリアル*、No. 18, pp. 20 - 24, (2011).
- [1-41] K. Raina and L. K. Janakiraman: "Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy," *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 8, pp. 1093 - 1099, (1998).
- [1-42] S. S. Kumar and S. S. Kataria: "Optimization of burning characteristics of raw meal for fuel economy by special mineralizers," *World Cement Technology* 12,

pp.299 - 285 (1981).

[1-43] G. K. Moir: "Mineralised high alite cements," World Cement, Vol. 13, pp. 374 - 382, (1982).

[1-44] 特許第 4371166 号

[1-45] 原田 匠、門田浩史、山下牧生: 「クリンカーの高 C<sub>3</sub>A・高 SO<sub>3</sub> 化によるセメントの諸物性への影響」セメント・コンクリート論文集、Vol. 71, pp. 204 - 209, (2017).

## 第2章 クリンカー中の三酸化硫黄がセメントの水和発熱特性と物理性状に及ぼす影響

### 2.1 はじめに

セメント産業は、その原料や熱エネルギー代替として、他産業から発生する産業廃棄物や副産物を使用することで、循環型社会の構築に貢献している[2-1]。現状、国内のセメント工場における産業廃棄物処理量は、2800万トンにも達しており[2-2]、これは国内で発生する産業廃棄物の約10%を占めている。一方で、近年国内におけるセメント需要の低迷に伴って、セメントの生産量も減少している[2-3]。廃棄物処理量を維持するためには、セメント製造単位量当たりの処理量を高める必要がある。また、これまでに処理できなかった種類の産業廃棄物の有効利用も求められている。

廃セッコウボードは、その再生利用や処理が困難なために、管理型最終処分場で処理されているが、今後も発生量が増大し続ける見込みであり、処分場の容量を圧迫する可能性がある[2-4, 2-5]。近年セメント産業では、廃セッコウボードを安定的に焼成処理する技術を開発しているが、処理量が増えればクリンカー中の $\text{SO}_3$ は高まる[2-6]。他方、 $\text{SO}_3$ はクリンカーの焼成工程においてフッ素と併用することで鉱化剤として作用し、焼成温度の低減効果が見込まれている[2-7, 2-8]。以上のことから、将来的にはクリンカー中の $\text{SO}_3$ は従来よりも増大すると考えられる。クリンカー中の $\text{SO}_3$ が高まると、鉱物組成、セメントの水和特性および物理性状に影響を及ぼす。

これまでに、クリンカー中の $\text{SO}_3$ が鉱物組成やセメントの物理性状に及ぼす影響について多数の研究が認められる[2-9, 2-10, 2-11, 2-12]。セメント中の $\text{SO}_3$ は水和発熱特性に影響するが、クリンカー中の $\text{SO}_3$ の影響を添加セッコウと比較した検討した研究は少ない。 $\text{SO}_3$ は水和の初期過程でアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )と化合して、カルシウムサルフォアルミネートを生成することから、 $\text{SO}_3$ の影響は共存する $\text{C}_3\text{A}$ によって異なる可能性がある。また、セメント中の $\text{SO}_3$ は乾燥収縮を低減する効果が認められるが、クリンカー中の $\text{SO}_3$ とセッコウの影響を比較検討した研究は認められない。そこで、本研究では、クリンカー中の $\text{SO}_3$ がセメントの水和特性や乾燥収縮を含めた物理特性に及ぼす影響について、添加セッコウや共存する $\text{C}_3\text{A}$ が異なる条件で検討した。

## 2.2 実験

### 2.2.1 クリンカーの作製方法

クリンカー作製の材料は、セメント工場の調合原料をベースとし、これに化学成分の調整用として市販の純薬(炭酸カルシウム( $\text{CaCO}_3$ )、二酸化ケイ素( $\text{SiO}_2$ )、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、炭酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、炭酸カリウム( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )および硫酸カルシウム( $\text{CaSO}_4$ ))を使用した。純薬の使用量は、調合原料由来の少量成分または微量成分に影響し、クリンカーやセメントの性状に影響する可能性がある。そこで、純薬の使用量は、すべての水準について原料焼成後の全重量の10% (調合原料量が90%一定)となるよう配合した。クリンカー中の $\text{SO}_3$ は1.1から2.5%の範囲とし、どの水準でもモジュラスが一となるようにした。モジュラスとは、 $\text{HM}(=\text{CaO}/(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3))$ 、 $\text{SM}(=\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3$

+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)およびIM(=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)など化学成分の比率であり、セメント製造工程において、原料調合やクリンカーの品質管理を行うために広く使用される管理指標である。クリンカーの鉱物組成は、Bogue 式による C<sub>3</sub>A が 10 から 14%の範囲に調整し、C<sub>3</sub>A の増加は C<sub>2</sub>S の減分により調整した。Bogue 式については、4 章で詳述する。既往の研究によればクリンカー中のアルカリ(Na<sub>2</sub>O および K<sub>2</sub>O)は、SO<sub>3</sub>と化合して硫酸アルカリ化合物を形成し、鉱物組成や物性等に影響するとされている[2-13, 2-14, 2-15]。そこで、本件研究では作製するクリンカー中の Na<sub>2</sub>O および K<sub>2</sub>O は、実用される国内の普通ポルトランドセメント中の含有量を勘案し、可能な限り一定となるように調整した。

十分に混合した原料調合物をホバートミキサーに導入して水粉体比 15%となるように水を加え、低速 30 秒、中速 300 秒程度で練り混ぜた後、一辺約 2cm の立方体に成形した。これを 100℃で 24 時間乾燥した後、電気炉にて 1000℃で 60 分間仮焼成、1450℃で 120 分間本焼成し、炉外で直ちに空冷してクリンカーとした。

得られたクリンカーの化学組成を Table 2.2-1 に、モジュラスおよび Bogue 式による鉱物組成を Table 2.2-2 に示す。セメントの水和や硬化体性状に影響するクリンカー中の f.CaO は全水準で 0.6~0.7%、全アルカリ量(Na<sub>2</sub>O<sub>eq</sub>=Na<sub>2</sub>O+0.658×K<sub>2</sub>O)は 0.6%とほぼ一定であることを確認した。

Table 2.2-1 Chemical compositions of laboratory clinker samples (%).

C <sub>3</sub> A%-SO <sub>3</sub> %	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>
10 - 1.2	0.23	21.45	5.85	3.12	65.99	1.20	1.12
10 - 1.8	0.21	21.25	5.91	3.06	65.40	1.20	1.86
10 - 2.4	0.27	21.13	5.35	3.03	64.99	1.19	2.39
12 - 1.2	0.27	20.78	6.48	3.00	65.93	1.19	1.27
12 - 1.8	0.26	20.64	6.54	3.03	65.49	1.20	1.83
12 - 2.4	0.31	20.59	6.38	2.95	65.11	1.17	2.46
14 - 1.2	0.30	20.16	7.19	3.01	65.81	1.19	1.28
14 - 1.8	0.29	20.02	7.14	2.98	65.38	1.18	1.91
14 - 2.4	0.31	19.88	7.19	3.02	64.94	1.19	2.49

Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SrO	total	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	f.CaO
0.29	0.45	0.27	0.11	0.11	0.05	100.25	0.59	0.63
0.30	0.47	0.27	0.10	0.11	0.05	100.19	0.61	0.58
0.30	0.49	0.27	0.10	0.11	0.05	100.19	0.62	0.64
0.29	0.46	0.27	0.10	0.11	0.05	100.21	0.59	0.59
0.31	0.49	0.27	0.11	0.10	0.05	100.32	0.63	0.57
0.31	0.49	0.27	0.11	0.10	0.05	100.32	0.63	0.65
0.30	0.47	0.27	0.11	0.10	0.05	100.24	0.60	0.59
0.31	0.50	0.28	0.11	0.10	0.05	100.26	0.63	0.72
0.30	0.49	0.27	0.11	0.10	0.05	100.34	0.62	0.72



Table 2.2-2 Moduli and mineral compositions of laboratory clinker samples (%).

C <sub>3</sub> A%-SO <sub>3</sub> %	HM (-)	SM (-)	IM (-)	AI (-)	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
10 - 1.2	2.17	2.39	1.87	3.67	58.6	14.9	10.2	9.5
10 - 1.8	2.16	2.37	1.93	3.60	55.3	15.2	10.5	9.3
10 - 2.4	2.17	2.38	1.93	3.61	53.5	15.1	10.4	9.2
12 - 1.2	2.18	2.19	2.16	3.21	59.0	12.4	12.1	9.1
12 - 1.8	2.17	2.16	2.16	3.16	56.2	12.8	12.2	9.2
12 - 2.4	2.18	2.21	2.16	3.23	54.4	12.7	11.9	9.0
14 - 1.2	2.17	1.98	2.39	2.80	58.4	11.0	14.0	9.2
14 - 1.8	2.17	1.98	2.39	2.81	56.3	10.8	13.9	9.1
14 - 2.4	2.16	1.95	2.38	2.76	53.5	11.3	14.0	9.2

### 2.2.2 セメントの作製方法

Fig. 2.2-1 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と Bogue 式による C<sub>3</sub>A および添加セッコウも含めたセメントの水準を示す。ジョークラッシャーで 3.35mm 網ふるい全通まで破碎したクリンカー 3.0kg をボールミル(外径 500mm×幅 460mm)に投入し、大径ミルボール(φ 60mm、30kg)を用いて 1000 回転粗粉碎した。粗粉碎したクリンカーおよび二水セッコウを所定量となるよう調製し、粉碎助剤(ジエチレングリコール : cli.×0.03%)とともに上記ボールミルに投入し、小径ミルボール(φ 25mm、30kg)を用いて微粉碎した。微粉碎工程では、クリンカーと二水セッコウ混合物 3000g の粉末度(ブレン値)が 3350±50cm<sup>2</sup>/g となるようにセメントを作製した。

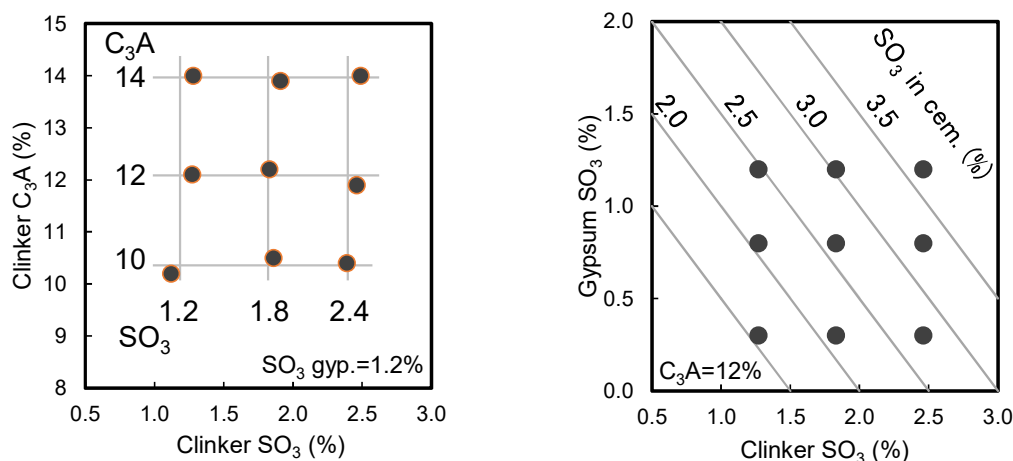


Fig. 2.2-1 Ranges of SO<sub>3</sub> and C<sub>3</sub>A contents of clinker samples and added gypsum.

### 2.2.3 クリンカーの鉱物組成の定量方法

本研究では、クリンカーの鉱物組成の定量に粉末 X 線回折(XRD)Rietveld 法[2-16]を使用した。Rietveld 法では、試料に含まれる複数の結晶相の含有量割合を求めることができる。Fig. 2.2-2 に、クリンカーを対象とした結晶相の定量分析のイメージを示す。本法では、定量対象とする結晶相(エーライトやビーライト)の理論回折プロファイルと実測の回折プロファイルが可能な限り一致するように、含有量割合(スケールファクター)などのパラメータ

が最小二乗法により最適化される。また、結晶構造に関わるパラメータも同時に最適化される。XRD/Rietveld 法に使用する回折プロファイルは、近年の高速 1 次元 X 線検出器の普及により、わずか 10 分程度の短時間で取得が可能となっている[2-17]。また、Rietveld 法における解析アルゴリズムの進歩(ファンダメンタルパラメータ法[2-18])により、実用時間内での多相絶対定量が可能となっている[2-19]。

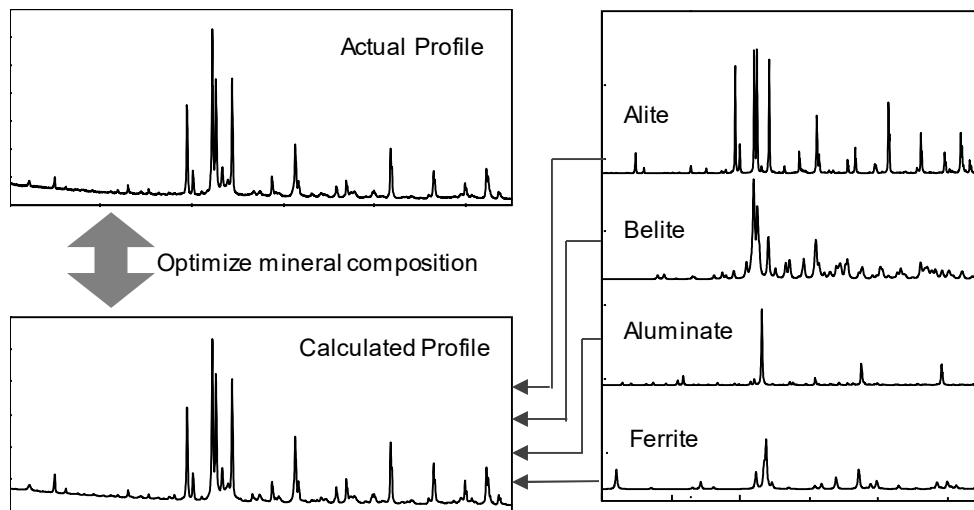


Fig. 2.2-2 Rietveld refinement image of XRD patterns for cement clinker.

他方、XRD/Rietveld 法による分析においては、粉末試料調製の重要性が指摘されている[2-19]。Rietveld 解析で理論計算される回折プロファイルは、全ての結晶方位が無秩序であると仮定されている。しかし、実際の測定では、粉末試料をホルダーに詰める際に結晶の選択配向が発生する。この傾向は板状および針状の結晶で特に著しい。選択配向の多い結晶から得られる回折プロファイルは理論的なものと乖離し、Rietveld 法により適正な定量値が得られない確率が高まる。また、ソフトウェアによる選択配向の補正は経験的・実験的なもので完全ではなく、測定に際してはできるだけ選択配向の少ない試料調製が求められている。

一般に、適正な粉末 X 線回折プロファイルを得るためには、粉末試料の粒子径を  $10 \mu\text{m}$  以下とするのが望ましいとされている[2-20]。しかし、クリンカーやセメントを対象とした XRD/Rietveld 法に関するこれまでの研究で、試料の粉末度または粒度分布が測定値に及ぼす影響や、測定に適した粉末度について言及した報告は少ない。試料の粉末度を高めることで選択配向の影響は軽減できるが、過剰な粉砕は結晶性の低下を引き起こし、適正な測定値を得ることができない[2-21]。このため、試料の粉末度が測定値に及ぼす影響や、測定に適した粉末度を把握しておくことが必要である。

そこで、本研究では、測定に供するクリンカーの粉末度が定量値に及ぼす影響を検討し、本法によるクリンカー鉱物の定量に最適な試料の粉末度を把握することとした[2-22]。

(1) 粉末度の影響検討に使用した試料

測定試料の粉末度の影響検討には、実機製造されたポルトランドセメントクリンカーを使用した。また、クリンカー鉱物量が既知のNIST製標準物質のポルトランドセメントクリンカー(SRM-2688)を使用した。Table 2.2-3およびTable 2.2-4に、検討に使用したクリンカーの化学組成および鉱物組成を示す。

試験に使用したクリンカーは、呼び寸法 3.4mm のふるいを全通するまでジョークラッシャーを用いて粉碎した。この試料を、炭化タングステン製ディスクミルまたはステンレス製遊星ボールミルにて所定時間粉碎し測定用の試料とした。また、粉碎助剤としてジエチレングリコールを使用した。

試料の粉末度は、JIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に従って測定した。本法では、ブレン空気透過装置を使用し、粉末試料を一定の空隙率をもつベッド(圧縮体)に形成し、そのベッドを通過する一定の空気量に対する抵抗値を測定する。これと比表面積が既知の標準試料の抵抗値との比較により、比表面積(ブレン値)を求めるものである。

Table 2.2-3 Chemical composition of clinkers (%)

Clinker	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO	f.CaO
A	21.97	5.48	3.04	65.82	1.27	0.81	0.31	0.36	0.30	0.30	0.04	0.30
NIST	22.57	4.74	3.98	66.49	0.90	0.27	0.10	0.35	0.24	0.07	0.01	0.14

Table 2.2-4 Mineral composition of clinkers.

Clinker		Mineral composition (%)			
		C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
A	Bogue's	57.5	19.6	9.4	9.3
NIST		60.8	18.9	5.8	12.1
(SRM-2688)	Certified	66.1	17.9	5.0	11.1

(2) 粉末X線回折および Rietveld 法の測定条件

粉末X線回折の測定は、Bragg-Brentano 光学系の回折ゴニオ搭載のブルカージャパン社製 D8 ADVANCE を使用した。Table 2.2-5 に、粉末X線回折プロファイルの測定条件を示す。鉱物定量計算には同社製 Rietveld 解析ソフト TOPAS ver. 3 を使用した。クリンカーの分析では、エーライト(M3 相)、ビーライト(B 相)、アルミネート(立方晶、斜方晶)、フェライトおよびフリーライムを定量対象とした。計算に使用した各鉱物の結晶構造モデルは、基本的に NIST Technical Note 1441 [2-23]と同様とした。Table 2.2-6 に、本研究に関連するクリンカー鉱物の結晶データを示す。エーライトについては、ソフトウェア上で March-Dollase 関数により選択配向の影響を補正した[2-24]。また、サンプルホルダーへの試料の充填は手動とし、解析ソフトにより補正される試料表面レベルのずれが 80 μm 以下となるようにした。Fig. 2.2-3 に、クリンカーの Rietveld 解析結果の例を示す。プロファイルの計算値と実測値の一致度を示す S 値(Rwp/Rexp : GOF 値)は、本試験で測定したすべてのサンプルについて 1.5~1.9 であり良好な結果であると判断した。

Table 2.2-5 Measurement conditions for phase analysis by XRD.

Tube anode	Cu (0.15418nm)
Tube power	40 kV, 40 mA
Goniometer radius	250 mm
Divergence slit	1.0 mm (0.5 deg.)
Scattering slit	8 mm
Soller slit	4.0 deg.
K $\beta$ filter	Ni
2 $\theta$	10~65 deg.
Step( $\Delta$ 2 $\theta$ )	0.019 deg.
Count time	0.2 s
Sampe rotation	30 rpm

Table 2.2-6 Structural models used for the phase of clinkers in this study.

Phase	Crystal system	Space group	Representative cell paramerters
Alite (M3)	Monoclinic	Cm	a=33.083, b=7.027, c=18.499 (Å) $\beta = 94.12^\circ$ , Z=36
Belite ( $\beta$ )	Monoclinic	P2 <sub>1</sub> /n	a=5.48, b=6.76, c=9.28 (Å) $\beta = 94.33^\circ$ , Z=4
Belite ( $\gamma$ )	Orthorhombic	Pbnm	a=5.081, b=11.224, c=6.778 (Å) Z=4
Aluminate(cub.)	Cubic	Pa3	a=15.263 (Å) Z=24
Aluminate(orth.)	Orthorhombic	Pbca	a=10.873, b=10.851, c=15.115 (Å) Z=12
Ferrite	Orthorhombic	Ibm2	a=5.584, b=14.60, c=5.374 (Å) Z=4
Lime	Cubic	Fm3m	a=4.810 (Å) Z=4
Anhydrite	Orthorhombic	Amma	a=6.991, b=6.997, c=6.240 (Å) Z=4

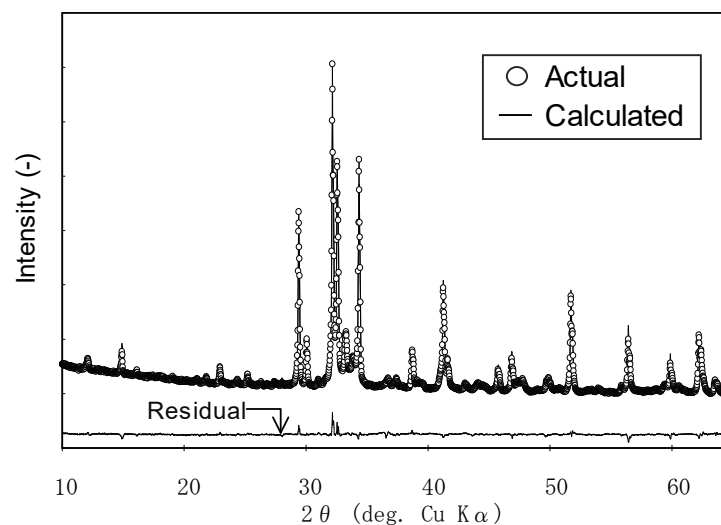


Fig. 2.2-3 Typical Rietveld refined XRD pattern of the cement clinker.

## 2.2.4 セメントの水和発熱速度の測定

セメントと水が接触すると、発熱反応により水和物を生成する。伝導型熱量計(コンダクションカロリメータ)は、この反応熱を直接測定できるため、セメントの水和発熱速度の測定に広く使用され、品質管理への適用が期待されている[2-25]。また、セメントに添加する最適なセッコウ量の検討や混和剤の作用機構の研究にも応用されている[2-26]。

コンダクションカロリメータによる測定方法としては、「内練り式」と「外練り式」がある。「内練り式」では、装置内でセメントと水を混合するため、接水直後からの熱量測定が可能である。しかし、本方式は、装置内部でセメントと水の均一な攪拌が難しく、繰り返し精度が低い。一方で「外練り式」では、セメントペーストを装置外で均一に混合調製が可能で、測定の際には小さいが、装置外で練り混ぜるため、ごく初期に発生する熱量を測定できない[2-25]。本研究では、外練り式を採用し、ASTM C 1702-17 “Standard Test Method for Measurement of Heat of Hydration of Hydraulic Cementitious Materials Using Isothermal Conduction Calorimetry (Method B: external mixing)”にしたがってセメントの水和発熱速度を求めた。Fig. 2.2-4 に、測定原理の概要を示す。コンダクションカロリメータの装置内は、温度一定に保持されている。セメントの水和で発生した熱によりペーストの温度が上昇し、恒温装置へ熱量(熱流束)が移動する。その際に生じた温度差をサーモモジュールが感知し、その温度差に応じた起電力を熱量に換算する。これらの熱量を連続的に測定することで、経時的な発熱を定量的に測定できる。

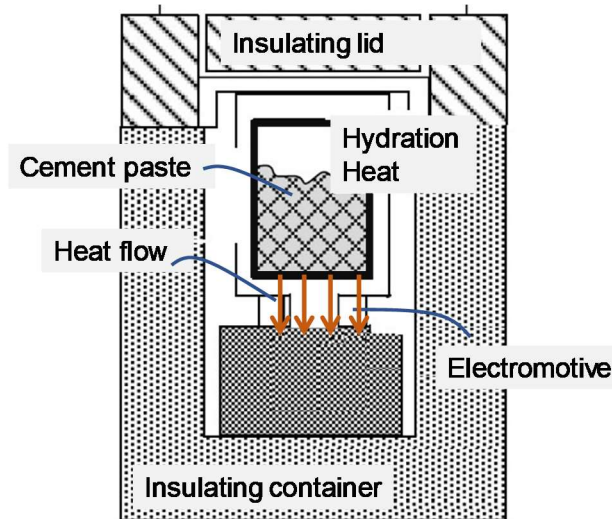


Fig. 2.2-4 Schematic diagram of the isothermal conduction calorimetry.

Fig. 2.2-5 に、使用したコンダクションカロリメータ(東京理工社製)の外観を示す。Fig. 2.2-5 に、試料を封入するポリエチレン製円筒容器( $\phi 31.3\text{mm} \times 52.5\text{mm}$ )を示す。測定に際しては、セメント 20g を容器内に秤取り、次いでイオン交換水(10g)をセメントに加えた直後に、電動の小型ミキサーで 30s 間練り混ぜ、直ちに密閉しカロリメータのセルに設置

した。水セメント比を 0.5 としたのは、練混ぜを容易にすることで、測定誤差を可能な限り小さくするためである。注水から 1 分後よりデータ取得を開始した。外練り式では、注水直後の 1 分間に関わるデータの取得はできないが、内練り方式に比較して確実な練混ぜが実施できるため、それ以降のプロファイルについては再現性の高いデータが取得できる。具体的には、本測定においてメインピーク(第 2 ピーク)高さに関する並行変動係数は 2%以下、積算発熱量については 1%以下とすることができた[2-27]。測定は、20℃環境で 7 日間(168h)とした。

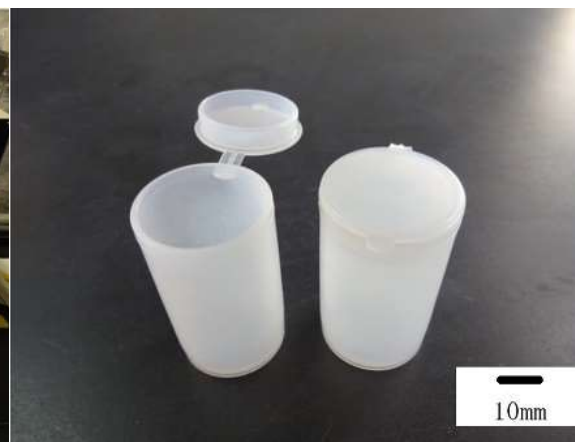
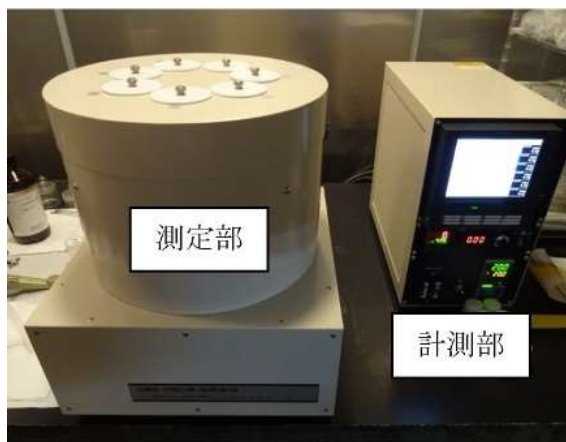


Fig. 2.2-4 Measuring equipment for heat of hydration. Fig. 2.2-5 Sample cell.

## 2.2.5 セメントの物理試験方法

### (1)セメントの凝結および圧縮強さ

セメントの凝結および強さは、JIS R 5201:2015「セメントの物理試験方法」に従った。

凝結時間の測定では、セメントに 27~28%程度の水を加えて練り混ぜ、標準軟度とよばれる一定の柔らかさとなるセメントペーストを調製する。注水から一定時間後にセメントペーストに貫入針( $\phi 1.13\text{mm}$ )を降下させ、所定の貫入位置となった時間から始発(固まりはじめ)および終結(固まりおわり)を求める。

強さの測定では、セメントと水および砂を 2 : 1 : 6 の割合で配合した  $40 \times 40 \times 160\text{mm}$  のモルタル供試体を作製する。型詰め後 24h で脱型し、所定期間 20℃の水中で養生した後、圧縮試験に供して最大荷重を求め、これを加重面積で除して圧縮強さとする。

### (2) 乾燥収縮

モルタルの乾燥収縮は、セメントの JIS において品質項目に定められておらず、したがって試験方法規格にも定められていない。一方で豪州では、セメントの品質規格に低収縮仕様が定められており、これに対応する試験方法規格がある。そこで本研究では、豪州規格 AS 2350.13:2006 “Determination of drying shrinkage of cement mortars” の考え方でモルタ

ルを作製し、脱型直後に基準長さを測定して、所定の環境で養生した。本研究では、型枠のサイズは 40×40×160mm と JIS R 5201 と同様とし、湿度は 60±5% および温度は 20°C とした。また、長さ変化率の測定は、JIS A 1129-3: 2010 「モルタル及びコンクリートの長さ変化測定方法-第 3 部ダイヤルゲージ方法」に規定される方法を用いた。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 粉末 X 線回折 Rietveld 法における試料の粉末度の最適化

#### (1) クリンカー粉末試料の粉末度と粉末 X 線回折 Rietveld 法による定量値の関係

Fig. 2.3-1 に、ディスクミルまたは遊星ボールミルを使用して粉砕した、クリンカー粉末のブレン比表面積(以下、ブレン値)と粉末 X 線回折(XRD)/Rietveld 法によるクリンカー鉱物の定量値の関係を示す。試料のブレン値が増加するとエーライトおよび立方晶アルミネートの定量値は減少し、ビーライト、斜方晶アルミネートおよびフェライトの定量値は増加した。アルミネートの合計値は、粉末度によらずほとんど変化しなかった。また、試料のブレン値の変化によるエーライトおよびビーライトの定量値の変化量は、ブレン値が小さいほど大きい傾向が認められた。Table 2.3-1 に、試料のブレン値が 1000cm<sup>2</sup>/g 増加したときの各鉱物の定量値の平均的な変化量を示す。

異なる形式のミルおよび粉砕助剤(ジエチレングリコール: 0.05%)を使用して試料調製した場合にも、ブレン値と各鉱物の定量値の関係に違いは認められなかった。このことから、XRD/Rietveld 法による定量結果に影響を及ぼす主因は試料のブレン値であり、粉砕方法や粉砕助剤の影響は小さいことがわかった。

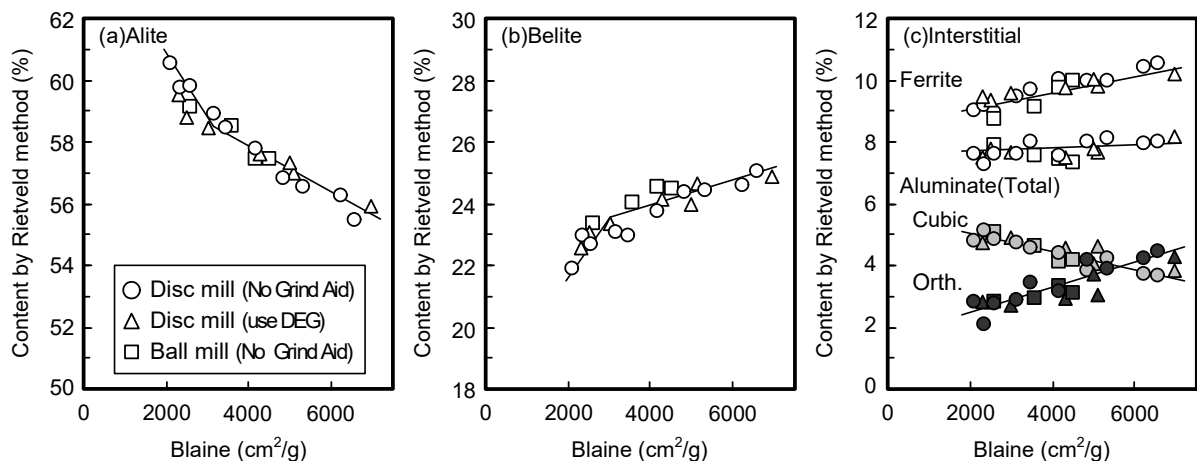


Fig. 2.3-1 Effect of the Blaine value of the clinker on the mineral composition calculated by the Rietveld method (using clinker A).

#### (2) 粉末度により定量値が変化する要因

試料の粉砕時間や投入する粉砕エネルギーが大きくなると、XRD/Rietveld 法ではエーライトの定量値が減少し、回折線の重なるビーライトの定量値が相対的に増加することが報

告されている[2-28][2-29]。本研究では、クリンカー試料の粉末度によって、XRD/Rietveld解析による鉱物の定量値が変化した理由として、①鉱物の選択配向性の変化および②鉱物の結晶性の変化を検討した。

Fig. 2.3-2に、ブレン値のみが異なるクリンカー試料の粉末X線回折プロファイルを示す。Fig. 2.3-3に、試料のブレン値と各回折ピーク高さ化との関係を示す。ブレン値の小さい試料では、32.2度付近にあるエーライトの最強の回折線(009)の強度が相対的に大きかった。これは、板状結晶であるエーライトの選択配向が大きいためである。ブレン値の小さい範囲では、ソフトウェアによる選択配向の補正が十分に機能しなかったため、エーライトの定量値が高く算定されたと考えられる。一般に、粉末粒子の微粒化に伴って結晶の選択配向は解消される。ブレン値が3000cm<sup>2</sup>/gを超える範囲で、エーライトの定量値の減少量が若干緩やかになったのは、エーライトによる選択配向の影響が軽減したためと考えられる。一方で、試料のブレン値が3000cm<sup>2</sup>/gを超えると、エーライトの全ての回折線強度が減少し(Fig. 2.3-3)、ピークの半値幅は広がった(Fig. 2.3-2)。この結果、エーライトの定量値が減少する傾向は継続した。このことから、試料のブレン値の増加による定量値の変化には、結晶性の低下も関係していると考えられる。本試験では、エーライトと同様に、立方晶アルミネートについてもブレン値の増加とともに定量値が減少した。

一般に、粉末試料の粒子径が1μm以下になると、回折線の幅の広がりが大きくなる[2-20]。また、粉砕時間や投入する粉砕エネルギーが大きくなると、エーライトの結晶性は低下する[2-30]。本試験においては、試料粉砕時にエーライトおよび立方晶アルミネートの粒子径が選択的に小さくなるとともに、結晶内のひずみや欠陥などが増加し、回折線が広がったと考えられる。粉砕による粒子径の減少やひずみの発生は、鉱物の被粉砕性と密接に関係していると思われる。言い換えれば、エーライトおよび立方晶アルミネートは、ビーライト、フェライトおよび斜方晶アルミネートよりも粉砕され易いことが示唆された。このことは、クリンカー鉱物の中でエーライトよりもビーライトの被粉砕性が低いという従来の知見[2-31]と整合した。また、間隙相の粉砕性に関する知見[2-31]にコンセンサスが得られていないのは、化学成分や焼成条件により変化するアルミネートの結晶系の違いの影響かもしれない。

Table 2.3-1 Average change in each mineral when the Blaine value increases 1000cm<sup>2</sup>/g.

Mineral		Change in content (%)
Alite		-0.9 (-1.9*)
Belite		+0.5 (+1.1*)
Aluminate	Cubic	-0.3
	Orth.	+0.4
Ferrite		+0.3

\* Blaine value is 3000cm<sup>2</sup>/g or less.



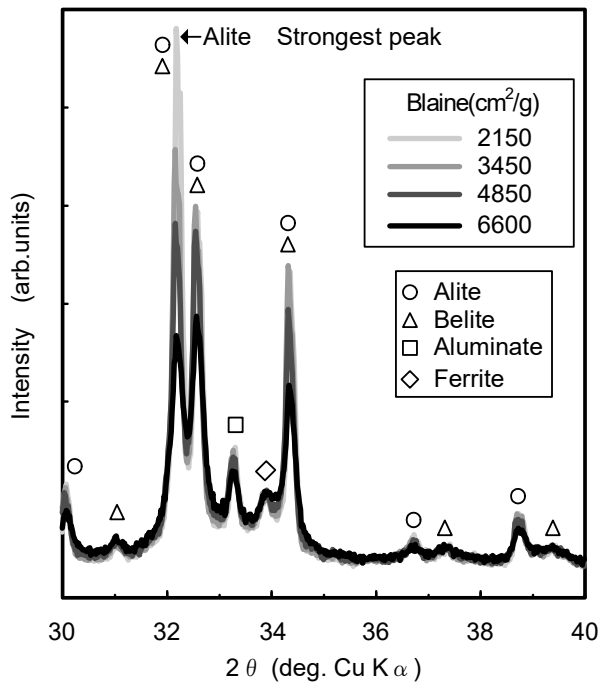


Fig. 2.3-2 Observed X-ray diffraction pattern for various sample finenesses.

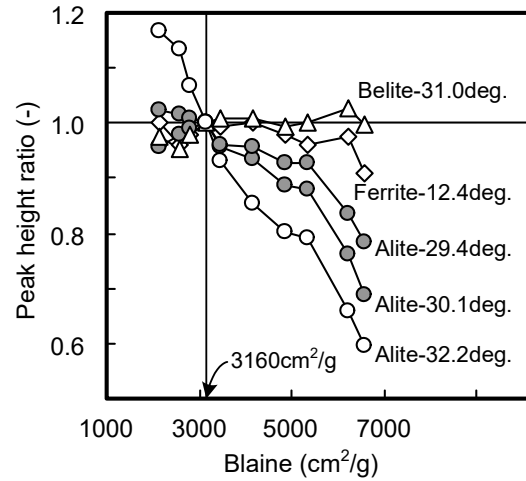


Fig. 2.3-3 Effect of Blaine value on the peak height ratio.

(3) 測定に最適な粉末度の検討

クリンカーの鉱物組成が既知の NIST クリンカーを使用して、クリンカー鉱物を適正に定量するための最適な粉末度を調べた。NIST クリンカーの粉末度は、遊星ボールミルにて調整した。Fig. 2.3-4(a) および Fig. 2.3-4(b)に、NIST クリンカー粉末のブレン値と XRD/Rietveld 法による定量値の関係を示す。試料のブレン値が各鉱物の定量値に及ぼす影響は、Table 2.3-1 に示した関係とよく整合した。試料のブレン値と鉱物定量値の変化量の関係について、クリンカーの違いによる差は少ないと判断した。一方、ブレン値を調整することでは、すべてのクリンカー鉱物の定量値を認証値と完全に一致させることはできなかった。そこで、XRD/Rietveld 解析による各クリンカー鉱物の定量値と認証値の差異が最小になるような試料のブレン値を決定することとした。

Fig. 2.3-4(c)に、試料のブレン値と、XRD/Rietveld法による定量値および認証値の差異の関係を示す。試料のブレン値を3000～4500cm<sup>2</sup>/gの範囲に調整することで、各鉱物の定量値の差異の合計を最も小さく(2.5%程度)できた。

Table 2.3-2 に、使用したクリンカーに対するポイントカウント法による鉱物量と XRD/Rietveld 法による鉱物量を示す。ブレン値を適正化した試料について、XRD/Rietveld 法によるエーライト、ビーライトおよび間隙相(アルミネートとフェライトの合計値)の定量値は、ポイントカウント法による定量値と標準偏差内でほぼ一致した。

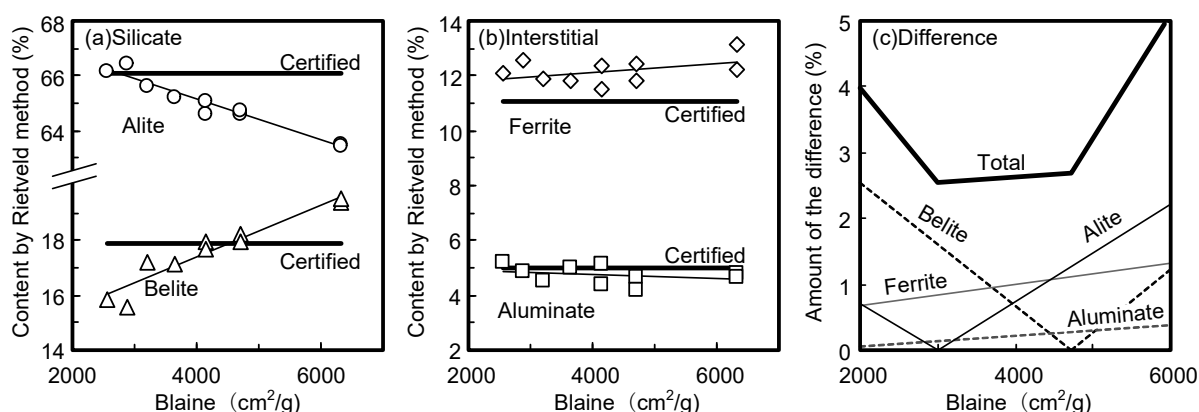


Fig. 2.3-4 Effect of the Blaine value of clinker on the calculated content of clinker minerals (using NIST clinker) (a) Silicate, (b) Interstitial and (c) Difference.

Table 2.3-2 Mineral composition of the clinkers calculated using the Rietveld method and point-count method.

Sample	Mineral	Content (%)	
		Rietveld method	Point-Count method*
Clinker: NIST Blaine :3200cm <sup>2</sup> /g	Alite	65.6	64.4
	Belite	17.2	17.5
	Interstitial	16.4	18.0
Clinker : A Blaine :3510cm <sup>2</sup> /g	Alite	58.9	60.3
	Belite	23.1	22.1
	Interstitial	17.1	17.6

\*Convert vol% to mass% by reference to ASTM C 1356:2007 “Standard Test Method for Quantitative Determination of Phases in Portland Cement Clinker by Microscopical Point-Count Procedure.”

### 2.3.2 鉱物組成への影響

SO<sub>3</sub>およびC<sub>3</sub>Aが異なるクリンカーにおける、粉末X線回折(XRD)/Rietveld法による鉱物組成の測定では、前項までの結果を参考に、測定に供する粉末試料のブレン値が3500~4000cm<sup>2</sup>/gとなるようにディスクミルを用いて調製した。以下の議論では、化学成分からBouge式で計算した鉱物組成を記号(C<sub>3</sub>Sなど)で、XRD/Rietveld法で定量できる実際の鉱物組成を鉱物名(エーライトなど)で分けて記述する。

既往の研究[2-11]によると、クリンカー中のSO<sub>3</sub>の多くはシリケート相に固溶し、一部が硫酸アルカリやII型無水セッコウとして存在する。また、シリケート中のSO<sub>3</sub>は、エーライトに比較してビーライトに多く固溶する。SO<sub>3</sub>が高まると、硫酸アルカリが生成されるとしているが、本研究の範囲では、クリンカー中のSO<sub>3</sub>が最大の水準でも、これに該当する

回折ピークは確認できなかった。SO<sub>3</sub>が2.5%のクリンカーにおいて、II型無水セッコウの回折ピークが認められ、既往の研究とほぼ整合した。Fig. 2.3-5 にXRD/Rietveld 法により求めたクリンカーの鉱物組成を示す。SO<sub>3</sub>の増加に伴って、エーライトの減少、ビーライトの増加およびアルミネートの減少が認められた。これらについても既往の研究結果とよく整合しており、クリンカーのC<sub>3</sub>A量によってこの傾向に違いは認められなかった。

なお、XRD/Rietveld 法で測定したアルミネート量は、Bogue 式により計算されるC<sub>3</sub>Aよりも常に小さかった。これは、Bogue 式ではすべてのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がC<sub>3</sub>AまたはC<sub>4</sub>AFとなる仮定しているのに対して、実際にはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の一部がシリケートに固溶するためである。Bogue 式と実際の測定値との乖離については、4章で詳述する。

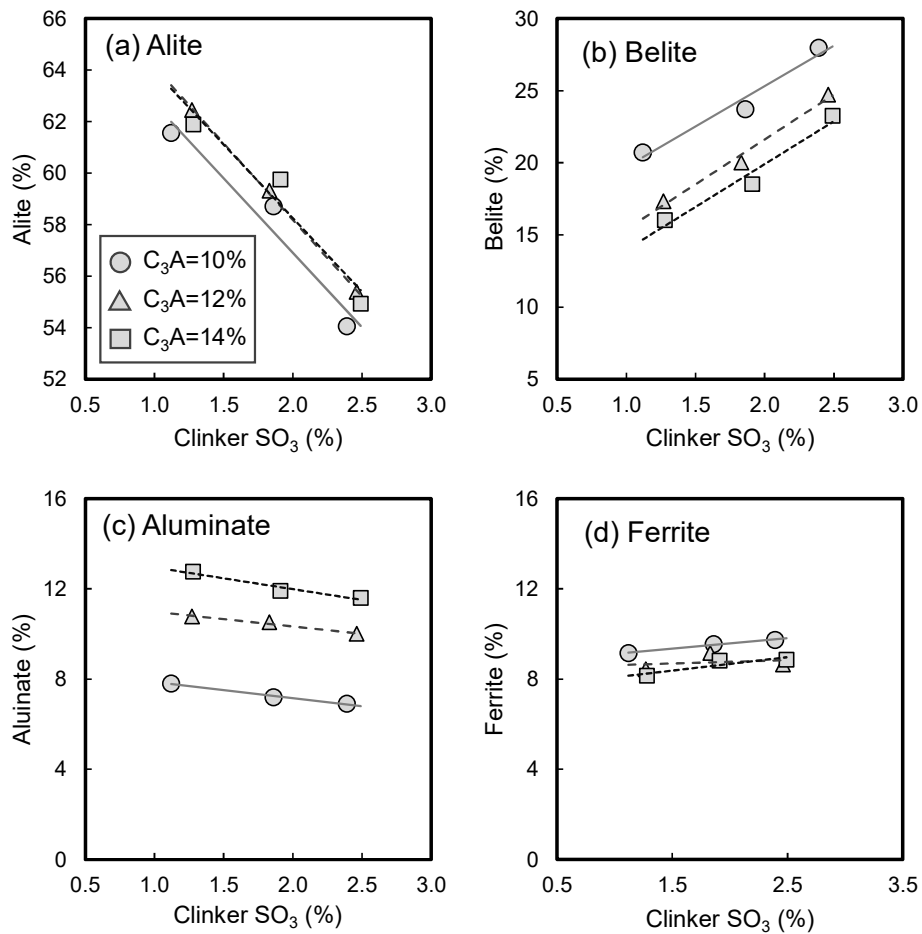


Fig. 2.3-5 Mineral composition of clinker samples determined by Rietveld calculation. (a) Alite, (b) Belite, (c) Aluminate and (d) Ferrite.

### 2.3.3 水和発熱特性への影響

#### (1) 極初期水和への影響

一般的に、ポルトランドセメントの水和発熱反応で生じる複数のピークは、以下のように分類される。①注水後1h以内で生じる第1ピーク、②6~24h程度で生じる第2ピーク、および③12~24h程度で第2ピークのショルダーとして生じる第3ピークなどである[2-

32]。セメントの水和発熱特性に関する研究では、純薬で合成したエーライトとアルミネートに二水セッコウを調整した系が使用される場合が多い。これは、初期の水和発熱によるピークは主として、これらの鉱物が関与して生じるためである。水和発熱速度に影響するセメントの  $\text{SO}_3$  について、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の影響を検討した例は認められない。

Fig. 2.3-6 に、添加セッコウを一定(セッコウ由来の  $\text{SO}_3=1.2\%$ )とした場合の、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  および  $\text{C}_3\text{A}$  が異なるセメントの水和発熱速度曲線を示す。注水後 1h 以内に生じる第 1 ピーク(P1)は、セメントの接触湿潤熱、アルミネート、エーライトおよびフリーライムの初期水和による発熱によると考えられている。本研究において、クリンカー中のアルミネートが増加するほど第 1 ピークは増加する傾向が認められた。これは、初期の反応性が高いアルミネートの増加を反映していると考えられる。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が増加すると、第 1 ピークがわずかに高まる傾向が認められた。アルカリと化合して生成した硫酸アルカリが溶解する際の発熱反応、または溶出した硫酸イオンがエーライトの初期水和反応性を高めた影響が考えられる。

## (2) エーライトの水和反応への影響

セメントの水和発熱速度曲線の中で最も特徴的なピークは、注水後 12~24h に生じる第 2 ピーク(P2)である。第 2 ピークは、主としてエーライトの溶解とポルトランドイトや C-S-H 水和物を析出する際の発熱反応によるものである[2-33, 2-34]。これまでの主として純薬を使用した研究によれば、エーライトの発熱反応は、アルミネートや添加セッコウの影響を大きく受ける[2-35, 2-36]。これらの研究によれば、添加セッコウの量が適当なセメントにおいては、エーライトの水和反応は遅延することなく第 2 ピークが明確に認められるとしている。一方で、添加セッコウが不足するセメントでは、エーライトのピークが小さいまたは極端に遅れるとされる。Fig. 2.3-6 によれば、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が高まると P2 ピークもわずかに左にシフトし、反応開始時間が早まり、報告されている添加セッコウによる影響[2-37, 2-38, 2-39]と一致した。

本研究において、エーライトの水和反応に相当する P2 ピークの高さや面積は、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  量に依存せずほとんど変化がなかった。一方で、XRD/Rietveld 法により定量したエーライト量は、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  量の増加にともなって減少している。また、その減少率は、本研究の水準で最大 10%程度となる。セメント中のエーライトが減少しているにも関わらず、エーライトの発熱ピークの高さがほとんど変化しなかった理由は、溶出した  $\text{SO}_3$  がエーライトの水和反応を速めたことに加えて、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  量の増加により、初期反応性の高いエーライトの M1 相の比率が高まった[2-40, 2-41]ことが考えられる。

空隙液中のアルミニウム量が増加するとエーライトの反応性は低下すると報告されている[2-36]。本研究では、クリンカー中の Bogue 式における  $\text{C}_3\text{A}$  量が 10%から 14%に増加しても、エーライトの発熱ピークに大差は認められなかった。既往の研究で、この現象は硫酸塩が少ない場合に認められたものであり[2-35]、本研究の  $\text{SO}_3$  の範囲および本研究で検討した  $\text{C}_3\text{A}$  の範囲では、アルミネートがエーライトの反応性に及ぼす影響はほとんどないと考

えられる。

### (3) その他のピーク(sulfate depletion)に及ぼす影響

クリンカー鉱物と水が反応して初期に生じる発熱反応熱は、アルミネートの早期の溶解とカルシウムアルミネート系水和物の生成によるものが大きい。ここに、十分な量の硫酸イオンが存在すると、エトリンサイトやモノサルフェートのようなカルシウムサルフォアルミネート水和物が生成してこの反応は緩和される。このことにより、水和極初期におけるアルミネートの過剰な反応が緩和され、急結などの異常現象を防止しているとされている。セメントの水和発熱速度は、主としてアルミネートおよび硫酸塩の量や溶解速度に依存して、複雑なピーク構成となる[2-42]。本研究においても、 $\text{SO}_3$ およびアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )が両方とも高い水準について、複数の水和発熱ピーク形状が認められた。

ここでは、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  がアルミネートの発熱ピーク形状に及ぼす影響を検討した。Fig. 2.3-2 に示すように、エーライトの水和発熱ピーク(P2 ピーク)には、複数のショルダーピーク(P3 および P4)が認められる。これらは、溶液中の硫酸イオン減少(“sulfate depletion”と呼ばれる)により生じるものであり、第 3 ピークと呼ばれている。sulfate depletion は、水和に伴う溶液中の硫酸イオンの減少によってアルミネートが溶解し、エトリンサイトやモノサルフェートを析出させることによって生じるものである。これらのショルダーピークは、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が多いほど明確となった。Scrivener and Pratt [2-43]は、注水後 8-10h 程度に生じる発熱ピーク(P3)は、空隙液中の  $\text{SO}_3$  が減少した後にエトリンサイトが生成することにより生じるとしている。また、後に続くブロードなショルダーピーク(P4)は、さらに  $\text{SO}_3$  が減少した空隙液中において、アルミネートと  $\text{SO}_3$  またはエトリンサイトの反応により生成したモノサルフェート水和物によるものとしている。ブロードなショルダーピーク(P4)は、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  量が 1.2%ではほとんど検出できないが、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が高まるほど右側にシフトして明確になり、ピークの発生時間が遅れた。この結果により、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  は添加セッコウと同じように sulfate depletion ピーク時間に影響することが確認できた。

クリンカー中の  $\text{SO}_3$  およびアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )が最も高い水準においては、注水 30h 程度で小さなブロードのピークが認められた(P5)。本ピークに関して検討した研究は少ないが、Quanna and Scrivener [2-35]は、純薬のエーライト、アルミネートおよび二水セッコウの系を使用した研究において、同様なピークを認めている。本ピークはアルミネートの反応に関係するとされるが、生成原理については十分に説明されていない。水和物で空間が充填された後に生じる、モノサルフェートの生成による可能性が考えられている[2-35]。

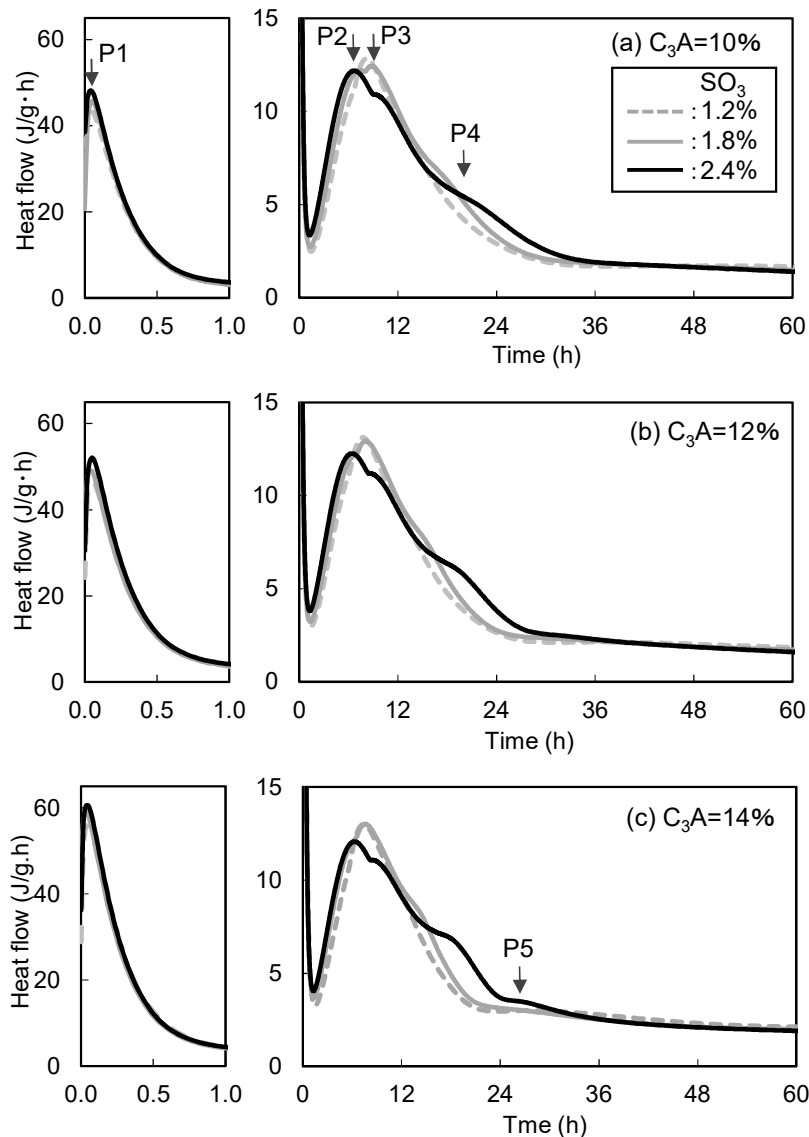


Fig. 2.3-2 Rate of heat liberation of cement samples with the same gypsum  $\text{SO}_3$  content (1.2%).

(4) クリンカー中の  $\text{SO}_3$  とセッコウが水和発熱速度に及ぼす影響

Fig. 2.3-7 に、Bogue 式におけるクリンカー中の  $\text{C}_3\text{A}$  を 12%一定とした、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  およびセッコウ由来の  $\text{SO}_3$  が異なるセメントの水和発熱速度を示す。一般に、セッコウ由来の  $\text{SO}_3$  は、ポルトランドセメント中のエアライトの水和反応に大きく影響する[2-44, 2-45]。セッコウが極端に少ない系( $\text{SO}_3\text{-gyp}=0.3\%$ )では、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の減少に伴って、エアライトの反応に起因する第 2 ピーク強度が顕著に低下した。これは、溶液中の硫酸イオンの低下によりアルミネートが急速に反応して、空隙液中のアルミニウムを含むイオン濃度が高まり、これがエアライトの水和反応を遅延させたと考えられている[2-45, 2-46]。一方で、セッコウ添加量が極端に少ない水準でも、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  を高めることでエアライトのピークはセッコウ添加量が多い場合と同等の形状を示した。このことから

も、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  とセッコウ由来の  $\text{SO}_3$  について、セメントの水和発熱速度に及ぼす影響は類似していると考えられる。

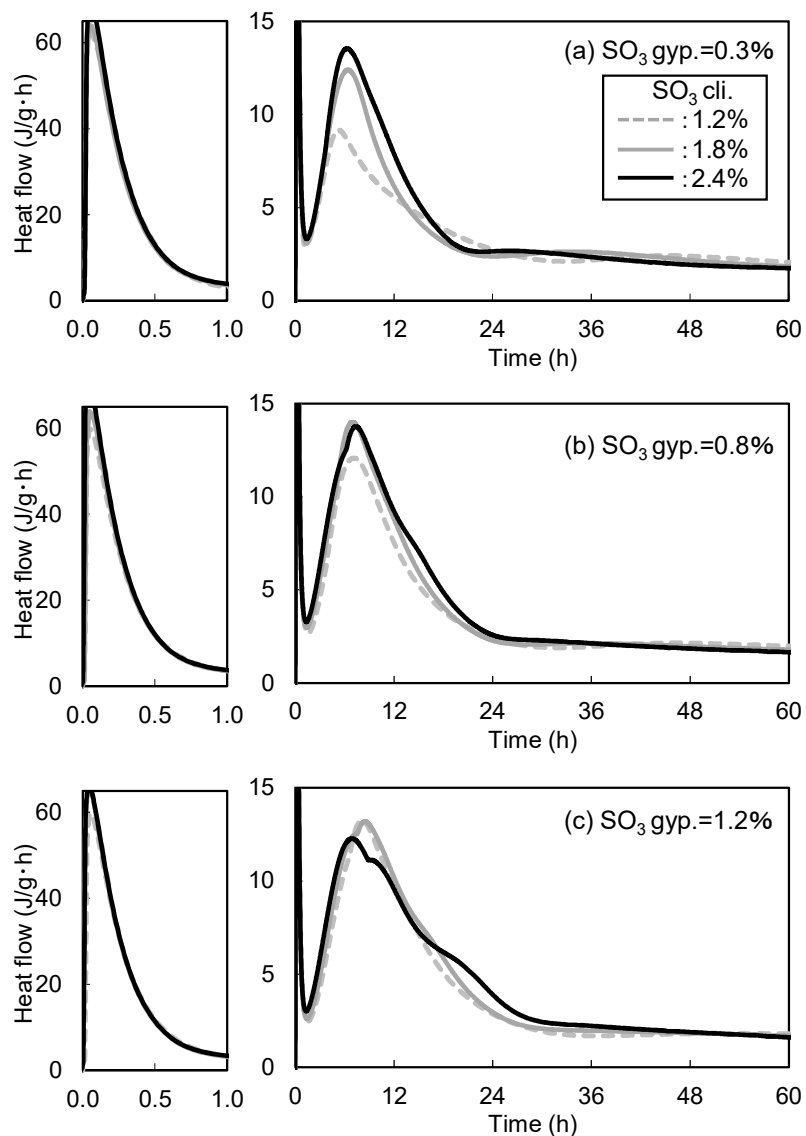


Fig. 2.3-7 Rate of heat liberation of cement samples with the same  $\text{C}_3\text{A}$  content (12%).

#### (5) 積算発熱量

Fig. 2.3-8 に、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  と、材齢 7 日までの積算発熱量との関係を示す。添加セッコウ量が一定( $\text{SO}_3\text{-gyp}=1.2\%$ )の水準では、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が高まると積算水和発熱量は直線的に減少した。また、 $\text{C}_3\text{A}$  が増加すると積算発熱量は直線的に増加し、両者の交互作用は認められなかった。水和初期では、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  はエアライトの反応性を高める傾向が認められるが、これ以降では反応の促進が緩和されることに加え、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が増えるとエアライトおよびアルミネート量が減少(Fig. 2.3-5)することも影響していると考えられる。セッコウに由来する  $\text{SO}_3$  が積算水和発熱量に及ぼす影響は明確でなかった。

た。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  とアルミネート( $\text{C}_3\text{A}$ )が材齢 7 日の積算発熱量に及ぼす影響を、重相関分析により定量的に評価した。 $\text{C}_3\text{A}$  を増やすことによる総発熱量の増加は、ほぼ同量のクリンカー中の  $\text{SO}_3$  を増やすことで同等に維持できることがわかった。

$$[\text{積算発熱量}] = +13[\text{C}_3\text{A}] - 11[\text{SO}_3] \quad (\text{式 2-1})$$

ここに、  
 [積算発熱量] : 材齢 7 日までの積算水和発熱量(J/g)  
 [ $\text{C}_3\text{A}$ ] : クリンカー中の Bogue 式による  $\text{C}_3\text{A}$ (%)  
 [ $\text{SO}_3$ ] : クリンカー中の  $\text{SO}_3$ (%)

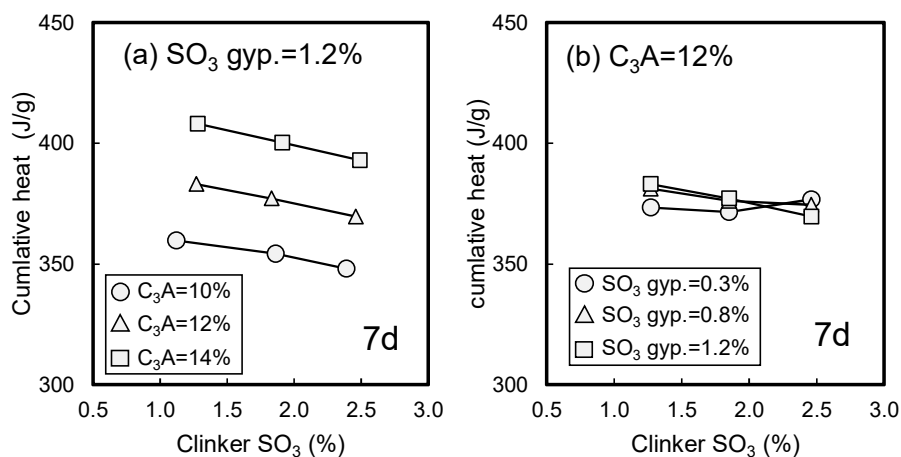


Fig. 2.3-8 Cumulative heat of hydration of cement samples.

XRD/Rietveld 法により定量したクリンカーの鉱物組成と、実験的に求められている各クリンカー鉱物単体の水和発熱量[2-47]および各々の水和反応率[2-48]からセメントの積算発熱量を計算できる。計算に使用した各々の定数を Table 2.3-3 に示す。Fig. 2.3-9 に、計算により求めた材齢 7 日の積算発熱量と実測値との関係を示す。添加セッコウ量が一定の場合には、計算値と実測値の間に直線関係が認められた。このことから、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  やアルミネートが材齢 7 日の水和熱に及ぼす影響のほとんどは、その鉱物組成の変化により説明可能と考えられる。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  はビーライトに固溶することで、ビーライトの水和反応性は高まる[2-49][2-50][2-51]とされているが、本研究ではより長期の材齢において発熱量は測定されておらず、影響を明確には確認できなかった。 $\text{SO}_3$  の固溶がビーライトの反応速度や生成エンタルピーに及ぼす影響については、今後の研究が必要と考えられる。

Fig. 2.3-9(b)に示すように、Bogue 式における  $\text{C}_3\text{A}$  を一定としたクリンカーについて、セッコウ  $\text{SO}_3$  およびクリンカー中の  $\text{SO}_3$  の影響を確認すると、添加セッコウが少ないものについて計算値と実測値の関係が明確ではなかった。



Table 2.3-3 Hydration rate and heat of hardening of clinker phases used this study.

-	Alite	Belite	Aluminate	Ferrite	Lime	Gypsum
Hydration rate (%) <sup>*1</sup>	70	20	80	40	100	100
Heat of hardening (J/g) <sup>*2</sup>	502	260	1093	420	1168	142

\*1: After 7d, Asaka [2-48], \*2: Kurdowski [2-47]

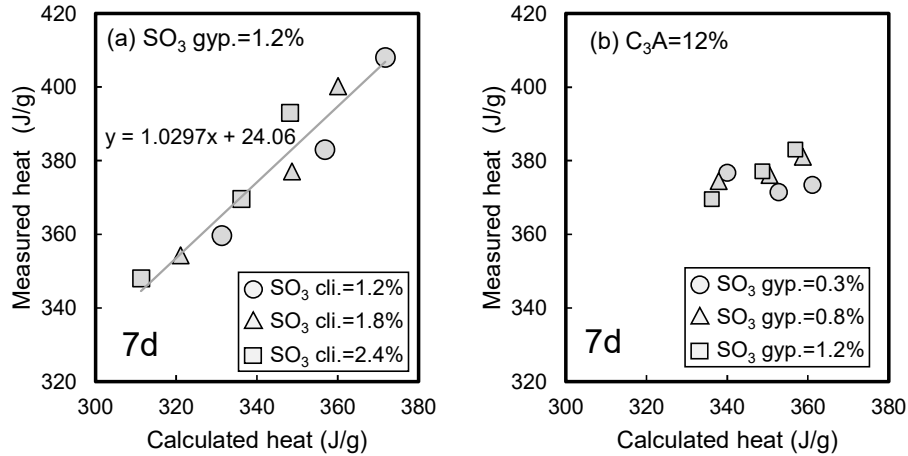


Fig. 2.3-9 Relationship between calculated and actual hydration heat for cements with different contents of (a) clinker SO<sub>3</sub> and (b) gypsum SO<sub>3</sub>.

### 2.3.4 セメントの凝結と強さ

Fig. 2.3-10 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> および C<sub>3</sub>A とセメントの凝結との関係を示す。クリンカー中の SO<sub>3</sub> および C<sub>3</sub>A が各々1%増加すると、凝結時間は始発および終結で各々約 10min 程度促進した。クリンカー中の SO<sub>3</sub> による凝結の促進は、水和発熱速度で確認されたように、エーライトの反応性が速まったためと思われる。添加セッコウを増やすと凝結はやや遅延した。C<sub>3</sub>A による凝結の促進や、添加セッコウによる凝結の遅延は、これまでの研究結果と整合した[2-52, 2-53]。上記に示す凝結時間への影響は実用的にはほとんど問題にならない。

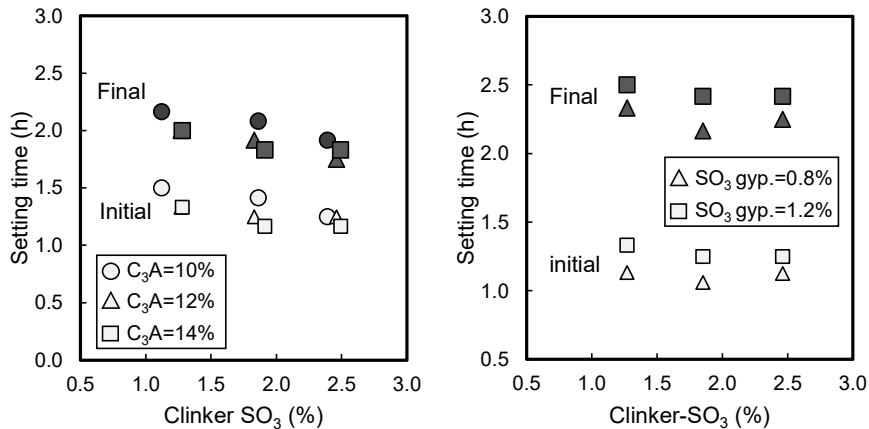


Fig. 2.3-10 Setting time of cements.

Fig. 2.3-11 および Fig. 2.3-12 に、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  および  $\text{C}_3\text{A}$  とセメントの強さの関係を材齢 3 日、7 日および 28 日について各々示す。添加セッコウ量が一定( $\text{SO}_3\text{-gyp.}=1.2\%$ )の条件では、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の増加とともに材齢 3 日の強さは増加し、材齢 7 日の影響は明確でなく、材齢 28 日の強さは低下した。これらの結果は、既往の研究結果と整合した[2-15, 2-53]。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が材齢 3 日の強さを高める効果は、 $\text{C}_3\text{A}$  が高いほど小さくなる傾向が認められた。材齢 28 日において、クリンカー中の  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  および添加セッコウが強さに及ぼす影響は互いに類似し、その交互作用は小さかった。クリンカー中の  $\text{SO}_3$ 、 $\text{C}_3\text{A}$  および添加セッコウによる強さへの影響を比較するために、重相関分析を実施した。得られた関係を以下に示す。以上のことから、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が増加しても、セメントの強さは添加セッコウ量やクリンカー中の  $\text{C}_3\text{A}$  を調節することにより制御できると考えられる。

$$[\text{強さ}(3\text{d})] = + 2.265[\text{SO}_3\text{-cli.}] + 1.732[\text{SO}_3\text{-gyp.}] + 0.258[\text{C}_3\text{A}] + 24.1 \quad (\text{式 2-2})$$

$$[\text{強さ}(28\text{d})] = - 1.902[\text{SO}_3\text{-cli.}] - 3.057[\text{SO}_3\text{-gyp.}] - 0.443[\text{C}_3\text{A}] + 71.9 \quad (\text{式 2-3})$$

ここに、[強さ(xd)] : 材齢 xd のセメントの強さ(N/mm<sup>2</sup>)

[ $\text{SO}_3\text{-cli.}$ ] : クリンカー中の  $\text{SO}_3$  (%)

[ $\text{SO}_3\text{-gyp.}$ ] : 添加セッコウによる  $\text{SO}_3$  (%)

[ $\text{C}_3\text{A}$ ] : クリンカー中の Bogue 式による  $\text{C}_3\text{A}$  (%)

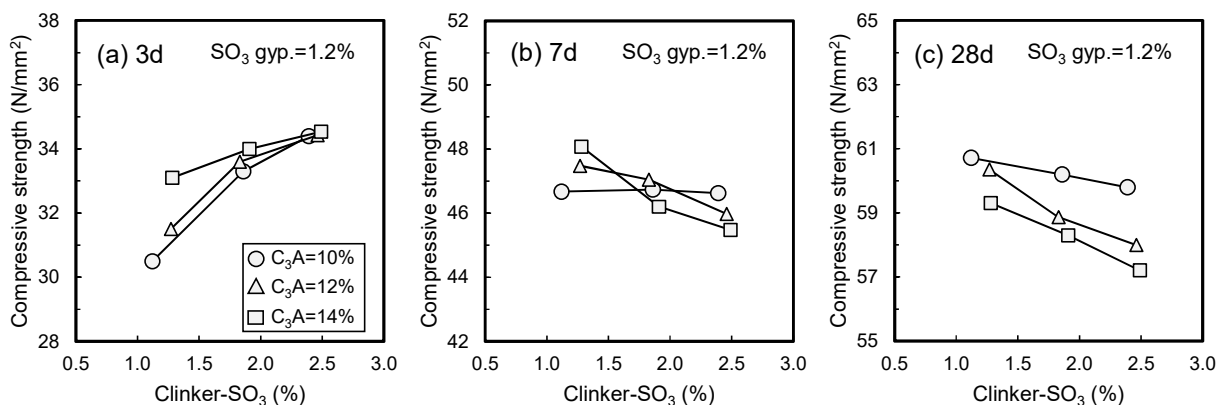


Fig. 2.3-11 Compressive strength of cement samples with constant gypsum  $\text{SO}_3$  content of 1.2% after (a) 3, (b) 7, and (c) 28 days.

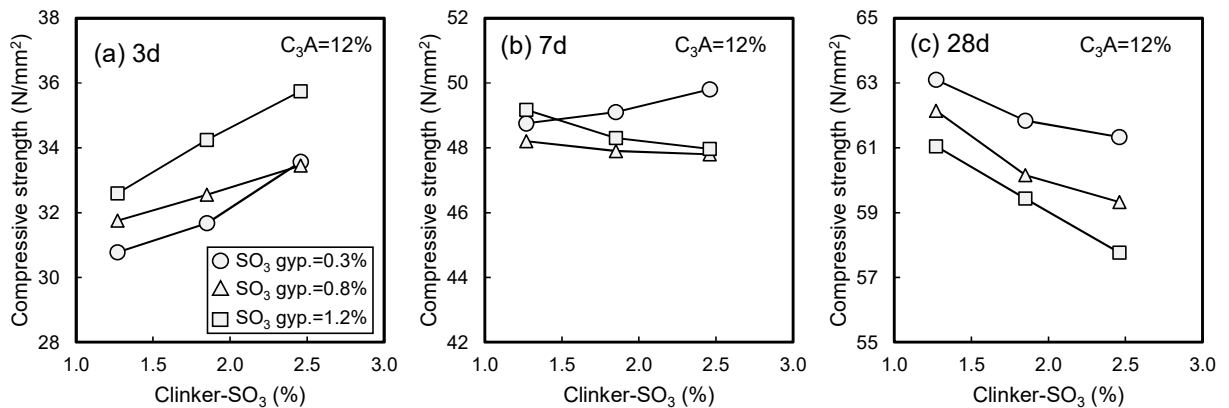


Fig. 2.3-12 Compressive strength of cement samples with a constant C<sub>3</sub>A content of 12% after (a) 3, (b) 7, and (c) 28 days.

### 2.3.5 乾燥収縮への影響

モルタルやコンクリートの乾燥収縮は、セメント中のアルミネートにより増加する一方で、添加セッコウにより減少することが知られている[2-54]。また、無水セッコウを添加したモルタルやコンクリートは、無添加のものに比較して乾燥収縮が低下する[2-55]。このため、各種セッコウは収縮の低減剤または膨張材の成分として使用されている。しかし、クリンカー中の SO<sub>3</sub> が乾燥収縮に及ぼす影響や、添加セッコウによる影響との違いを検討した研究は認められない。本研究では、クリンカー中の SO<sub>3</sub>、C<sub>3</sub>A および添加セッコウが各々 1.2%、10% および 1.2%-SO<sub>3</sub> のセメントをベースとし、各水準のセメントから作製したモルタルの乾燥収縮や重量減少率を相対的に比較した。Fig. 2.3-13 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と材齢 28 日におけるモルタルの乾燥収縮の相対値との関係を示す。添加セッコウ量が一定の条件で、クリンカー中の SO<sub>3</sub> が増加すると乾燥収縮は減少し、C<sub>3</sub>A の増加により乾燥収縮は増加した。添加セッコウ量およびクリンカー中の C<sub>3</sub>A が乾燥収縮に及ぼす傾向は、既往の研究と整合した[2-54]。クリンカー中の SO<sub>3</sub> および C<sub>3</sub>A と添加セッコウによる乾燥収縮への影響を比較するために、重相関分析を実施した。得られた関係を以下に示す。

$$[\text{乾燥収縮}] = -0.1383[\text{SO}_3\text{-cli.}] - 0.2551[\text{SO}_3\text{-gyp.}] + 0.0606[\text{C}_3\text{A}] \quad (\text{式 2-4})$$

ここに、[乾燥収縮]：材齢 28 日のモルタルの相対的乾燥収縮(-)

[SO<sub>3</sub>-cli.]：クリンカー中の SO<sub>3</sub>(%)

[SO<sub>3</sub>-gyp.]：添加セッコウに由来する SO<sub>3</sub>(%)

[C<sub>3</sub>A]：クリンカー中の Bogue 式による C<sub>3</sub>A(%)

クリンカー中の SO<sub>3</sub> はモルタルの乾燥収縮を低減する効果が認められるが、その効果は添加セッコウによる効果よりも約半分小さいと計算された。Fig. 2.3-14(a)に、添加セッコウ量一定にて、ベースセメントを使用したモルタルに対する相対質量減少率と相対乾燥収縮

縮率との関係を示す。一般に、乾燥環境下では、質量減少率で表される水分逸散により収縮が生じる。クリンカー中の  $C_3A$  を高めたものは、クリンカー中の  $SO_3$  および添加セッコウ一定の条件で比較すると、質量減少率が一定または小さくても乾燥収縮は大きかった。 $C_3A$  の増加による収縮の増大は、水分逸散の増大によるものではなく、アルミネートの水和収縮が他の鉱物よりも大きいことによると考えられる。本試験は、モルタルの材齢 1 日での脱型直後を基長としているため、測定した長さ変化の量には、乾燥に伴う収縮の他に、水和収縮を含んでいると考えられる[2-56]。

Fig. 2.3-14(b)に、 $C_3A$  一定の条件における相対質量減少率とモルタルの相対乾燥収縮率との関係を示す。モルタルの相対乾燥収縮率は、重量減少率に伴って直線的に増加した。質量減少率と乾燥収縮の関係は、クリンカー中の  $SO_3$  と添加セッコウによる違いはほとんど認められなかった。

セメント中の  $SO_3$  の増加に伴う乾燥収縮の低減は、主として初期に生成するエトリンガイトおよびモノサルフェート水和物の影響と考えられる。これらの水和物は、水分の化合によって系外への水分逸散を抑制する。また、生成するエトリンガイトは容積膨張を促進する。クリンカー中の  $SO_3$  と添加セッコウによる  $SO_3$  により生成するエトリンガイトやモノサルフェートの量は、重量減少率からほぼ同等と考えられる。一方で、乾燥収縮に及ぼす影響の  $SO_3$  由来の違いは、各々の硫酸イオンの溶出速度が異なることによるエトリンガイト生成のタイミングによると考えられる。エトリンガイト生成による膨張力は、その反力を負担する周囲の硬化体組織の影響を受けると考えられるためである。クリンカー中の  $SO_3$  は添加セッコウに比較して、硬化や凝結時間に及ぼす影響に若干の相違があり、水和物の生成が空隙構造に影響したことも関係していると考えられる。乾燥収縮は、空隙からの水分逸散による毛細管張力により生じるが、空隙の大きさにも依存するとされている[2-57, 2-58]ためである。上記以外の要因として、クリンカー中の  $SO_3$  の増加によって増加した硫酸アルカリ[2-11, 2-53]が収縮を高めた可能性も考えられる[2-59]。空隙液中のアルカリイオンがアルミネートの水和を促進するためである[2-60, 2-61]。

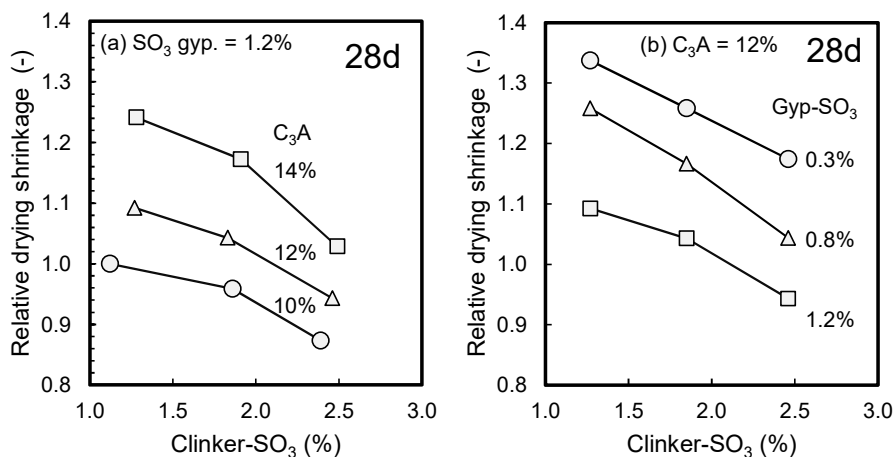


Fig. 2.3-13 Relative drying shrinkage strain of cement mortar bars  
(a)  $SO_3$  gyp. = 1.2%, and (b)  $C_3A$  = 12%.

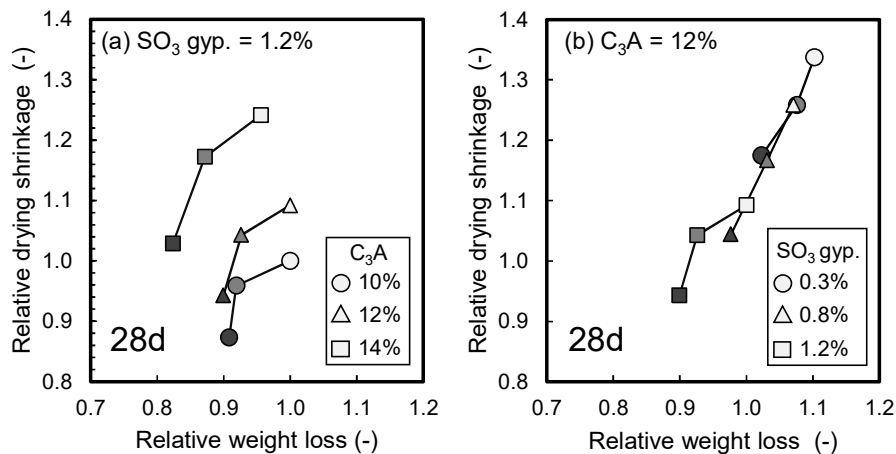


Fig. 2.3-14 Relationship between relative weight loss and relative drying shrinkage of cement samples (a) SO<sub>3</sub> gyp. = 1.2%, and (b) C<sub>3</sub>A = 12%.

## 2.4 まとめ

電気炉で焼成した SO<sub>3</sub> が 1.1～2.5% および Bogue 式における C<sub>3</sub>A が 10～14% のクリンカーを使用して、テストミルでセメントを作製し、水和発熱速度および物理性状を調べた。クリンカー中の SO<sub>3</sub> が増加するとエーライトの水和が促進され、アルミネートに起因する複数の発熱ピークが遅延してより明確となった。クリンカー中の SO<sub>3</sub> および C<sub>3</sub>A がセメントの材齢 7 日における積算水和発熱量に及ぼす影響は、ほとんどが実際の鉱物組成の変化に対応していた。クリンカー中の SO<sub>3</sub> がセメントの凝結および強さに及ぼす影響は、既往の研究と同等であり、共存する C<sub>3</sub>A との交互作用は小さかった。モルタルの乾燥収縮は、クリンカー中の SO<sub>3</sub> により低減するが、その低減量は添加セッコウによる SO<sub>3</sub> の半分程度であった。クリンカー中の SO<sub>3</sub> を増やしても、添加セッコウやクリンカー中の C<sub>3</sub>A を調整することで、セメントの各性状の変化が少なくなるような制御ができると考えられる。

## 参考文献(2章)

- [2-1] E. Gartner and H. Hirao: "A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 126 - 142, (2015).
- [2-2] Japan Cement Association: *The Cement industry in Japan*, (2018).
- [2-3] T. Okazaki, K. Onishi and N. Wakamori, "Excess Capacity and Effectiveness of Policy Interventions: Evidence from the cement industry," *The Research Institute of Economy, Trade and Industry (RIETI) Discussion Paper Series 18-E-012* March, (2018).
- [2-4] W. Sun and MA. Barlaz: "Measurement of chemical leaching potential of sulfate from landfill disposed sulfate containing waste," *Waste Management*, Vol. 36, pp.

191 - 196, (2015).

- [2-5] H. Asakura: "Sulfate and organic matter concentration in relation to hydrogen sulfide generation at inert solid waste landfill site - Limit value for gypsum," *Waste Management*, Vol. 43, pp. 328 - 334, (2015).
- [2-6] M. Yamashita, H. Tanaka, E. Sakai and K. Tsuchiya: "Mineralogical study of high SO<sub>3</sub> clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln," *Construction and Building Materials*, Vol. 217, pp. 507 - 507, (2019).
- [2-7] H. E. Borgholm, D. Herfort and S. Rasmussen: "A new blended cement based on mineralised clinker," *World Cement*, Vol. 8, pp. 27 - 33, (1995).
- [2-8] M. Yamashita and H. Tanaka: "Low-temperature burnt Portland cement clinker using mineralizer," *Cement Science and Concrete Technology*, Vol. 65, pp. 82 - 87, (2011).
- [2-9] S. Horkoss, R. Lteif and T. Rizk: "Influence of the clinker SO<sub>3</sub> on the cement characteristics," *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 913 - 919, (2011).
- [2-10] F. J. Tang: "Optimization of Sulfate Form and Content," *Portland Cement Association*, (1992).
- [2-11] H. F. W. Taylor: "Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers," *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1173 - 1179, (1999).
- [2-12] I. Odler and H. Zang: "Investigation on high SO<sub>3</sub> Portland cement clinkers," *World Cement Research and Development*, pp. 73 - 77, (1996).
- [2-13] J. Strunge and D. Knofel: "Influence of Alkalies and Sulphur on the Properties of Cement; Part - 2: Influence of alkalis and sulfate on the properties of cement, taking account of the silica ratio," *Zement Kalk Gips*, Vol. 38, pp. 441 - 450, (1985).
- [2-14] S. Horkoss, G. Escadeillas, T. Rizk and R. Lteif: "The effect of the source of cement SO<sub>3</sub> on the expansion of mortars," *Case Studies in Construction Materials*, Vol. 4, pp. 62 - 72, (2016).
- [2-15] J. I. Bhatti: "Role of Minor Elements in Cement Manufacture and Use," *Portland Cement Association*, (1995).
- [2-16] H. M. Rietveld: "A profile refinement method for nucleat and magnetic structures," *Journal of Applied Crystallography*. Vol. 2, pp. 65 - 71, (1969).
- [2-17] R. Schmidt and A. Kern: "Quantitative XRD Phase Analysis," *World Cement*, Vol. 32, No. 2, pp. 35 - 42, (2001).
- [2-18] R.W. Cheary and A. Coelho: "A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting," *Journal of Applied Crystallography*, Vol. 25, pp. 109 - 121, (1992).
- [2-19] M. Enders: "Quantitative Phase Analysis," *World Cement*, Vol. 38, No. 6, pp.45 - 50 (2007).
- [2-20] 山中高光: 「粉末 X 線回折による材料分析」 pp. 50 - 95, 講談社、(1993).

- [2-21] M. Enders: “Quantitative XRD-Analysis in Automated Cement Laboratories: Requirements for the Sample Preparation,” ZKG international, Vol. 56, No. 5, pp. 54 - 62 (2003).
- [2-22] M. Yamashita, Y. Koga, H. Tanaka and Y. Nakanishi: “Conditions of sample preparation for quantitative X-ray diffraction of cement clinker,” Cement Science and Concrete Technology, Vol. 63 pp. 49 - 54, (2009).
- [2-23] P. Stutzman and S. Leight: “NIST Technical Note 1441-Phase Composition Analysis of the NIST Reference Clinkers by Optical Microscopy and X-ray Powder Diffraction,” pp. 34 - 43 (2002).
- [2-24] J. Strung and M. Paul: “Rapid Determination of the Phase Assemblage in Hydraulic Binders with High Accuracy and Precision,” Proceeding of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Paper No. TH2-07.2, (2007).
- [2-25] 坂井悦郎:「熱量測定とセメント・コンクリートの性能」、Netsu Sokutei, Vol. 39, No.1, pp. 15 - 21, (2012).
- [2-26] 坂井悦郎、堤健児、大門正機:「多点式サドイッチ型カロリメーターによるセメント水和反応の測定」、セメント・コンクリート論文集、No. 51、pp.68-71, (1997).
- [2-27] 門田浩史、原田 匠、山下牧生、田中久順:「コンダクションカロリメータにおける繰返し精度の高い測定手法の開発」三菱マテリアル株式会社セメント研究所研究報告 No.18, pp. 14 - 19, (2017).
- [2-28] M. Enders: “Sample Preparation for Quantitative X-ray Diffraction in Cement Plant: Sources of Errors and Solutions,” ZKG internaional, Vol. 58, No. 4, pp.28 - 37, (2005).
- [2-29] K. Mori, T. Fukunaga, Y. Shiraishi, K. Iwase, Q. Xu, K. Oishi, K. Yasuyanagi, M. Yonemura, K. Itoh, M. Sugiyama, T. Ishigaki, T. Kamiya and M. Kawai: “Structual and hydration properties of amorphous tricalcium silicate,” Cement and Concrete Research, Vol. 36, pp.2033 - 2038, (2006).
- [2-30] L. D. Mitchell, P. S. Whitfield and J. J. Beaudoin: “The Effects of Particle Statistics on Quantitative Rietveld Analysis of Cement,” Proceeding of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, Paper No. TH1-08.3, (2007).
- [2-31] L. M. Hills: “The Effect of Clinker Microstructure on Grindability: Literature Review Database,” Research and Development Information, RP331, Portland Cement Association, Skokie, US (1995).
- [2-32] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston and A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas: “Mechanisms of cement hydration,” Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 1208 - 1223, (2011).
- [2-33] S. Bishnoi and K. L. Scrivener: “ $\mu$ ic: A new platform for modelling the hydration

- of cements,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 39, pp. 266 - 274, (2009).
- [2-34] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, B. Lothenbach and J. Neubauer: “The early hydration of Ordinary Portland Cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 42, pp. 134 - 138, (2012).
- [2-35] A. Quennoz and K. L. Scrivener: “Interactions between alite and C<sub>3</sub>A-gypsum hydrations in model cements,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 44, pp. 46 - 54, (2013).
- [2-36] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud and A. Nonat: “Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 1418 - 1426, (2007).
- [2-37] L. E. Copeland and D. L. Kantro: “Hydration of Portland cement,” 5th International Congress on the Chemistry of Cement Tokyo, Vol. 2, pp. 387 - 420, (1968).
- [2-38] S. Gunay, S. Garrault, A. Nonat and P. Termkhajornkit: “Influence of calcium sulphate on hydration and mechanical strength of tricalcium silicate,” Proc 13th ICCO, Madrid, Spain, (2011).
- [2-39] P. W. Brown, C. L. Harner and E. J. Prosen: “The effect of inorganic salts on tricalcium silicate hydration,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 16, pp. 17 - 22, (1986).
- [2-40] I. Maki and K. Goto: “Factors influencing the phase constitution of alite on portland cement clinker,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 12, pp. 301 - 308, (1979).
- [2-41] X. Li, W. Xu, S. Wang, M. Tang and X. Shen: “Effect of SO<sub>3</sub> and MgO on Portland cement clinker phase and alite polymorphism,” *Construction and Building Materials*, Vol. 58, pp. 182 - 192, (2014).
- [2-42] K. L. Scrivener, P. Juilland and P. J. M. Monteiro: “Advances in understanding hydration of Portland cement,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 38 - 56, (2015).
- [2-43] K. L. Scrivener and P. L. Pratt: “Microstructural Studies of the Hydration of C<sub>3</sub>A and C<sub>4</sub>AF Independently and in Cement Paste,” *Proceedings of the British Ceramic Society*, No. 35, pp. 207 - 219, (1984).
- [2-44] N. Tenoutasse: “The hydration mechanism of C<sub>3</sub>A and C<sub>3</sub>S in the presence of calcium chloride and calcium sulphate,” *Proceedings of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Vol. II, The Cement Association of Japan, Tokyo, pp. 372 - 378, (1968).
- [2-45] W. Lerch: “The Influence of Gypsum on the Hydration and Properties of Portland



- Cement Pastes,” American Society for Testing and Materials, Vol. 46, pp. 1252 - 1291, (1946).
- [2-46] J. Bensted and P. Barnes: “Structure and Performance of Cements,” Spon Press, London, 2nd edition, pp. 57 - 108, (2002).
- [2-47] W. Kurdowski: “Cement and Concrete Chemistry,” Springer Dordrecht Heidelberg New York London, p. 193, (2014).
- [2-48] K. Asaga, M. Ishizaki, S. Takahashi, K. Konishi, T. Tsurumi and M. Daimon: “Effects of curing temperature on the hydration of portland cement compounds,” 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, Vol. 4, pp. 181 - 187, (1992).
- [2-49] T. Staněk and P. Sulovský: “Dicalcium silicate doped with sulfur,” Advances in Cement Research, Vol. 24, pp. 233 - 238, (2012).
- [2-50] K. Morsli, A. G de la Torre, M. Zahir and M. A. G. Aranda: “Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers,” Cement and Concrete Research, Vol. 37, pp. 639 - 646, (2007).
- [2-51] B. Ziemer, B. Altrichter and V. Jesenak: “Effect of SO<sub>3</sub> on formation and hydraulic reactivity of belite,” Cement and Concrete Research, Vol. 14, pp. 686 - 692, (1984).
- [2-52] S. Mohammed and O. Safiullah: “Optimization of the SO<sub>3</sub> content of an Algerian Portland cement: Study on the effect of various amounts of gypsum on cement properties,” Construction and Building Materials, Vol. 164, pp. 362 - 370, (2018).
- [2-53] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka and Y. Kishimoto: “Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement,” Cement Science and Concrete Technology, Vol. 56, pp. 9 - 16, (2002).
- [2-54] F. M. Lea: “The chemistry of Cement and Concrete,” Forth Edition, pp. 391 - 392, Edward Arnold Publishers Ltd., London, UK, (1988).
- [2-55] K. J. Mun, S. Y. So and Y. S. Soh: “The effect of slaked lime, anhydrous gypsum and limestone powder on properties of blast furnace slag cement mortar and concrete,” Construction and Building Materials, Vol. 21, pp. 1576 - 1582, (2007).
- [2-56] W. A. Thomas, J. Mohammadi and W. South: “A discussion on the autogenous shrinkage interpretation from the experimental shrinkage measured based on the Australian testing procedure AS 1012. 13,” Proceedings of the 27th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia in conjunction with the 69th RILEM Week 'Construction Innovations, Research into Practice, Melbourne, Australia, pp. 875 - 883, (2015).
- [2-57] T. Barrett, H. Sun, C. Villani, L. Barcelo and J. Weiss: “Early-age shrinkage behavior of portland limestone cement pore size distribution trumps fineness,” Concrete International, Vol. 32, pp. 51 - 57, (2014).

- [2-58] セメント・コンクリート研究会 水委員会:「セメント・コンクリート中の水の挙動」、pp. 55 - 61, (1993).
- [2-59] Y. Ma and J. Qian: “Influence of alkali sulfates in clinker on the hydration and hardening of Portland cement,” *Construction and Building Materials*, Vol. 180, pp. 351 - 363, (2018).
- [2-60] B. Samet and S. L. Sarker: “The influence of calcium sulfate form on the initial hydration of clinkers containing different alkali combinations,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 27, pp. 369 - 380, (1997).
- [2-61] I. Odler and R. Wonnemann: “Effect of alkalies on portland cement hydration II. Alkalies present in form of sulphates,” *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, pp. 771 - 777, (1983).

### 第3章 クリンカーのフッ素と三酸化硫黄を高めることによる低温焼成

#### 3.1 はじめに

セメント産業は、国内では電力、鉄鋼に次ぐ二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)排出量が多い産業の1つであり、これの排出削減対策は社会的な要請となっている。一方で、わが国のセメント産業は、従来より主として製造設備の高効率化などによる省エネルギー化にいち早く取り組んでおり、現在では世界トップのエネルギー効率となっている[3-1, 3-2]。このため、現状以上にエネルギー効率に優れた製造プロセスの創出は難しい。

セメントの製造工程の中で最もエネルギーを消費するのが、クリンカーの焼成工程である。このため、CO<sub>2</sub>排出量を削減するための手段の1つとして、現在のクリンカーよりも低温で焼成できるクリンカーの開発が考えられる。セメントの品質を一定に維持しつつ、従来よりもクリンカーの焼成温度を下げる事ができれば、CO<sub>2</sub>排出量および製造エネルギーの両方を削減できる。

#### 3.2 鉍化剤を用いたクリンカーの低温焼成

クリンカーの焼成に高温を要するのは、エーライトの生成温度が他のクリンカー鉍物に比較して高く、生成速度も遅いためである。エーライトの生成反応は、焼成工程で生成するクリンカー融液(液相)へのCaOの溶解と拡散が律速となっている。このため、液相が生成する温度が低いほど、液相の粘度が低いほど、および液相の量が多いほどエーライトの生成反応は促進されると考えられる。鉍化剤(ミネライザー)またはフラックスとは、焼成工程におけるクリンカー中の熔融液相の性状に影響を及ぼすことで、鉍物の生成温度の低下や生成促進に寄与する成分のことである。

一般に、添加成分の電気陰性度が高いほど、液相の粘度は低下する[3-3][3-4]。Table 3.2-1 および Fig. 3.2-1 に、イオンの電気陰性度および電気陰性度と液相の粘度の関係を示す。フッ素(F)は最も電気陰性度が高く、これに次ぐのが塩素(Cl)および硫黄である。Fはかねてより鉍化剤として作用することが知られており、これを高めた低温焼成についての研究はいくつか認められる[3-5, 3-6, 3-7]。一方で、Fを過剰に含むセメントは凝結が遅延するなど、製品としての性状に影響がある[3-8, 3-9]。また、Fは環境基準に定められた成分であり、硬化体からの溶出が問題となる可能性がある。F以外の成分としては、電気陰性度の高いClや硫黄を含む化合物が、鉍化剤として作用すると確認されている[3-10]。しかし、Clは品質規格の中でセメント中の含有量に制限があるだけでなく、クリンカー製造工程に悪影響を及ぼすため適当でない。これまでにも、FとSO<sub>3</sub>を鉍化剤として併用する研究はいくつか認められる[3-11]。しかし、多くの研究はパーセントオーダーでFを添加するものであり[3-5, 3-7]、日本国内の仕様でのセメントの性能や操業への影響について検討されているものは少ない。本研究では、鉍化剤としてFとSO<sub>3</sub>の両方を高めたクリンカーについて、焼成温度と反応性の関係を調査するとともに、作製したクリンカーとセメントの性状を検討した。

本研究の目標は、現行よりも焼成温度を100°C程度低めても、現行と同等の焼成反応性や

セメントの性状が得られる鉱化剤の使用条件を明らかにすることとした。この目標を達成するために、1300°Cおよび1350°Cで焼成したクリンカーについて、鉱化剤の使用量と焼成反応性の関係を調べた。次いで、鉱化剤を添加しないで1450°Cで焼成したクリンカー(ベースクリンカー)と同等の焼成反応性が得られる鉱化剤の使用条件を明らかにした。なお、焼成反応性の指標には、クリンカー中のフリーライム(f.CaO)を使用した。また、同条件で焼成したクリンカーを用いてセメントを試製し、その性状を評価した。さらに、FはClと同様に揮発する可能性があるため、両者の揮発率を比較し、これが製造工程に影響を及ぼす可能性を考察した。

Table 3.2-1 Decreasing effectiveness in the reducing melt viscosity as function of electronegativity of different ions [3-13].

Cations							Anions			
Be <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Li <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
1.5	1.2	1.0	1.0	0.9	0.9	0.8	4.0	4.0	3.6	3.0

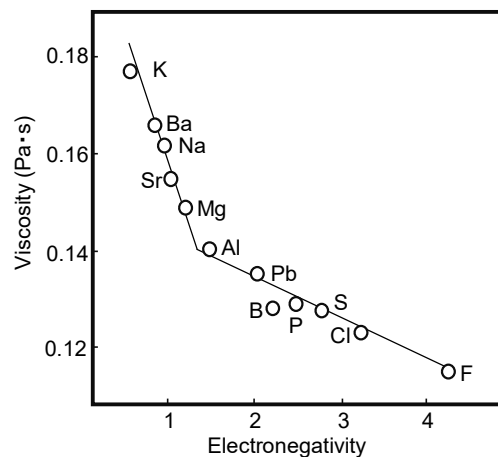


Fig. 3.2-1 Correlation between melt viscosity and electronegativity [3-13].

### 3.3 実験

#### 3.3.1 クリンカーの作製

クリンカー原料には、ベースとしてセメント工場の調合原料を、クリンカーモジュラス、SO<sub>3</sub>、Fおよびアルカリの調整用として市販の純薬(炭酸カルシウム、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸カルシウムおよびフッ化カルシウム)を使用した。調合原料の粉末度は、ふるい残分 90 μm および 45 μm が各々5.8%および29.6%となるように調製した。また、調合原料の使用量は強熱ベースで 850g/kg-cli(一定)となるようにした。Table 3.3-1 に、調合原料の化学組成を示す。目標モジュラスは、HM = 2.15、SM = 2.54 および IM = 1.96 とした。十分に混合した原料調合物を成型・乾燥させた後、1000°Cで 60min 仮焼成した。次いで所定の温度で 90min 本焼成した後、炉外にて空

冷してクリンカーを作製した。焼成したクリンカーの化学組成は、JIS R 5204:2002「セメントの蛍光X線分析方法」、FはJCAS I-51:1981「セメント及びセメント原料中の微量成分の定量方法」、フリーライムはJCAS I-01「遊離酸化カルシウムの定量方法」により求めた。また、クリンカーの鉱物組成は、第2章で記載した粉末X線回折 Rietveld 法[3-14]に従い、ビーライトの $\gamma$ 相が検出されたものは、これを追加して定量分析した。

Table 3.3-1 Chemical composition of rawmix (%).

LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
34.24	14.73	4.09	1.70	43.49	0.89	0.05	0.16	0.15	0.24	0.18	0.03

### 3.3.2 セメントの作製

クリンカーをジョークラッシャーにて呼び寸法 3.4mm のふるいを全通するまで破碎した。破碎したクリンカー3.0kg を、テストミル( $\phi$  500×460mm)に投入し、大径ボール( $\phi$  60mm、30kg)を使用して 1000 回転粗粉砕した。次いで大径ボールを取り除いた後、所定量の純薬二水セッコウを投入し、小径ボール( $\phi$  25mm、30kg)を使用して、ブレン値が  $3250 \pm 50 \text{cm}^2/\text{g}$  となるように粉末度を調整した。この際に、粉砕助剤として純薬のジエチレングリコールを 0.03%-cli.使用した。セメント中に添加した二水セッコウは、クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 1.3%以下の範囲では 2.1%-SO<sub>3</sub> となるようにした。また、クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 1.3%を超える場合は、二水セッコウの添加量が 0.7% -SO<sub>3</sub> となるように調整した。

### 3.3.3 クリンカーおよびセメントの試験項目と試験方法

クリンカーのかさ密度の測定には、ジョークラッシャーにて、ほぼ同一の粒度(2~5mm)に調製したクリンカーを使用した。400ml の容器にこのクリンカーを充填し、質量を測定した。測定した質量を容器の容積で除してかさ密度とした。

クリンカーの被粉碎性は、クリンカーから目標ブレン値のセメントを試製する際のテストミル回転数により評価した。

セメントの凝結および強さは、JIS R 5201 : 2015「セメントの物理試験方法」に従って、2.2.5 節に示す方法で求めた。

## 3.4 鉱化剤とクリンカーの焼成反応性

### 3.4.1 クリンカーの焼成反応性に及ぼす鉱化剤成分の効果

Fig. 3.4-1 に、焼成温度 1300°Cおよび 1350°Cにおけるクリンカー中の F と焼成したクリンカー中の f.CaO の関係を示す。同一条件で焼成したクリンカー中の f.CaO は、クリンカー中の F が多くなるほど減少し、鉱化剤としての F の効果を確認した。また、F と同時に SO<sub>3</sub> を高めることで f.CaO はさらに減少した。SO<sub>3</sub> の共存が F の鉱化剤としての作用をより高めたのは、液相の粘度の低下に加えて、フッ化物と硫酸塩が共融して液相量が増えたこ

とも関係していると思われる。

1350°Cで焼成したクリンカー中の f.CaO を 1450°Cで焼成したクリンカー(ベースクリンカー)と同等とするためには、クリンカー中の SO<sub>3</sub>を 2.2%(現行より約 1.6%高め)および F を 0.067% (現行より 0.043%高め)とすればよいことがわかった。同様に、1300°Cで焼成したクリンカー中の f.CaO を、ベースクリンカーと同等とするためには、SO<sub>3</sub>を 2.2%(現行より約 1.6%高め)および F を 0.270%(現行より 0.246%高め)とすればよい(Table 3.4-1)。

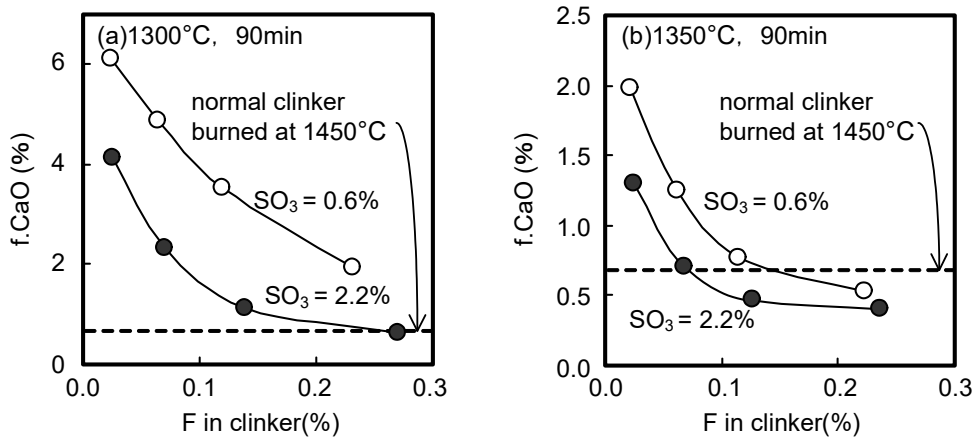


Fig. 3.4-1 Relationship between F content and f.CaO content in clinker.

Table 3.4-1 Added mineralizer required same burnability for base clinker.

Burning Temperature(°C)	Mineralizer	
	SO <sub>3</sub> (%)	F (%)
1450°C (Base)	No add (0.6)	No add (0.024)
1350°C	2.2	0.067
1300°C	2.2	0.270

### 3.4.2 クリンカーの鉱物組成に及ぼす影響

低温焼成したクリンカーについて、クリンカー中の F および SO<sub>3</sub> と鉱物組成の関係を調べた。既往の研究によれば、クリンカー中の F が増加するとアルミネートが減少する[3-9]。また、クリンカー中の SO<sub>3</sub> が増加するとビーライトが増加し、エーライトおよびアルミネートが減少する[3-15][3-16][3-17]。さらに、焼成温度の低下によりエーライトの高温相(M3相)の割合が減少する可能性がある。そこで、粉末X線回折(XRD)Rietveld 法により、作製したクリンカーの鉱物組成および結晶相を調べた。なお、本試験で作製したクリンカーには、いずれも、例えば C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>·CaF<sub>2</sub> のように F を多く含む相の X線回折ピークは認められなかった。また、1300°Cで焼成したクリンカー中の一部にビーライトの γ 相のピークが認められたことから、これを XRD/Rietveld 法による定量の対象に含めた。

Fig. 3.4-2 (a)~(d)に、クリンカー中の F と XRD/Rietveld 法による鉱物組成の関係を示

す。図示される破線は、ベースクリンカー( $F=0.024\%$ 、 $SO_3=0.6\%$ 、焼成温度  $1450^\circ\text{C}$ )の鉱物組成である。 $F$ が増加するほど、エーライトが増加し、ビーライトが減少した。これは、 $F$ の増加によりクリンカー中の  $f.\text{CaO}$  が減少したことと対応する。クリンカー中の  $SO_3$  が高いほどビーライトが多く、エーライトが少ないのは、 $SO_3$ が優先的にビーライトに固溶するためである[3-17]。既往の研究結果と同様に、クリンカー中の  $F$  および  $SO_3$  の増加によりアルミネートは減少した[3-9]。

クリンカー中のエーライトの結晶構造は、主に高温型の  $M3$  相と低温型の  $M1$  相に分類される。 $M1$  相は初期強度発現性が大きく、 $M3$  相は長期強度への発現性が大きい[3-18]。一般に、クリンカー中の  $SO_3$  量が増加すると、 $M3$  相が減少する[3-19]。Fig. 3.4-2 (e)に、クリンカー中の  $F$  とエーライトの  $M3$  相割合の関係を示す。エーライトの  $M3$  相割合の変化は、主としてクリンカー中の  $SO_3$  の含有量に依存していた。クリンカー中の  $F$  と  $M3$  相の割合には、明確な関係は認められなかった。焼成温度が低いものほどエーライトの  $M3$  相の割合が少ない傾向が認められた。

本実験では、焼成温度が  $1300^\circ\text{C}$  の水準で、焼成後のクリンカーの一部にダスティング(粉化)が生じた。クリンカーのダスティングは、ビーライトの  $\beta$  相から  $\gamma$  相への転移により生じるとされている。ダスティングは、焼成温度が  $1300^\circ\text{C}$  および  $SO_3$  が  $0.6\%$  の水準で、 $F$  が少ないほど顕著であった。このクリンカーには、粉末X線回折にてビーライトの  $\gamma$  相が認められた。Fig. 3.4-2 (f)に、クリンカー中の  $F$  と XRD/Rietveld によるビーライトの  $\gamma$  相量との関係を示す。ビーライトの  $\gamma$  相は、焼成温度が  $1300^\circ\text{C}$  で  $SO_3$  が  $0.6\%$  の場合に限定して  $15\%$  と多く生じており、 $F$  が増加するにしたがって  $7\%$  程度にまで減少した。また、焼成温度が  $1300^\circ\text{C}$  でも、 $SO_3$  が  $2.2\%$  のクリンカーは、 $F$  によらずビーライトの  $\gamma$  相のピークは小さく、XRD/Rietveld による定量値も  $3\%$  程度であった。一般に、ビーライトの  $\beta$  相から  $\gamma$  相への転移は、クリンカーの急冷や、不純物の共存により生じないとされている。 $1300^\circ\text{C}$  で焼成したクリンカーは、相対的に冷却速度が小さくなった可能性がある。また、鉱化剤の添加により  $\gamma$  相が減少したのは、 $SO_3$  がビーライトに固溶して  $\beta$  相を安定化させた可能性が考えられる。

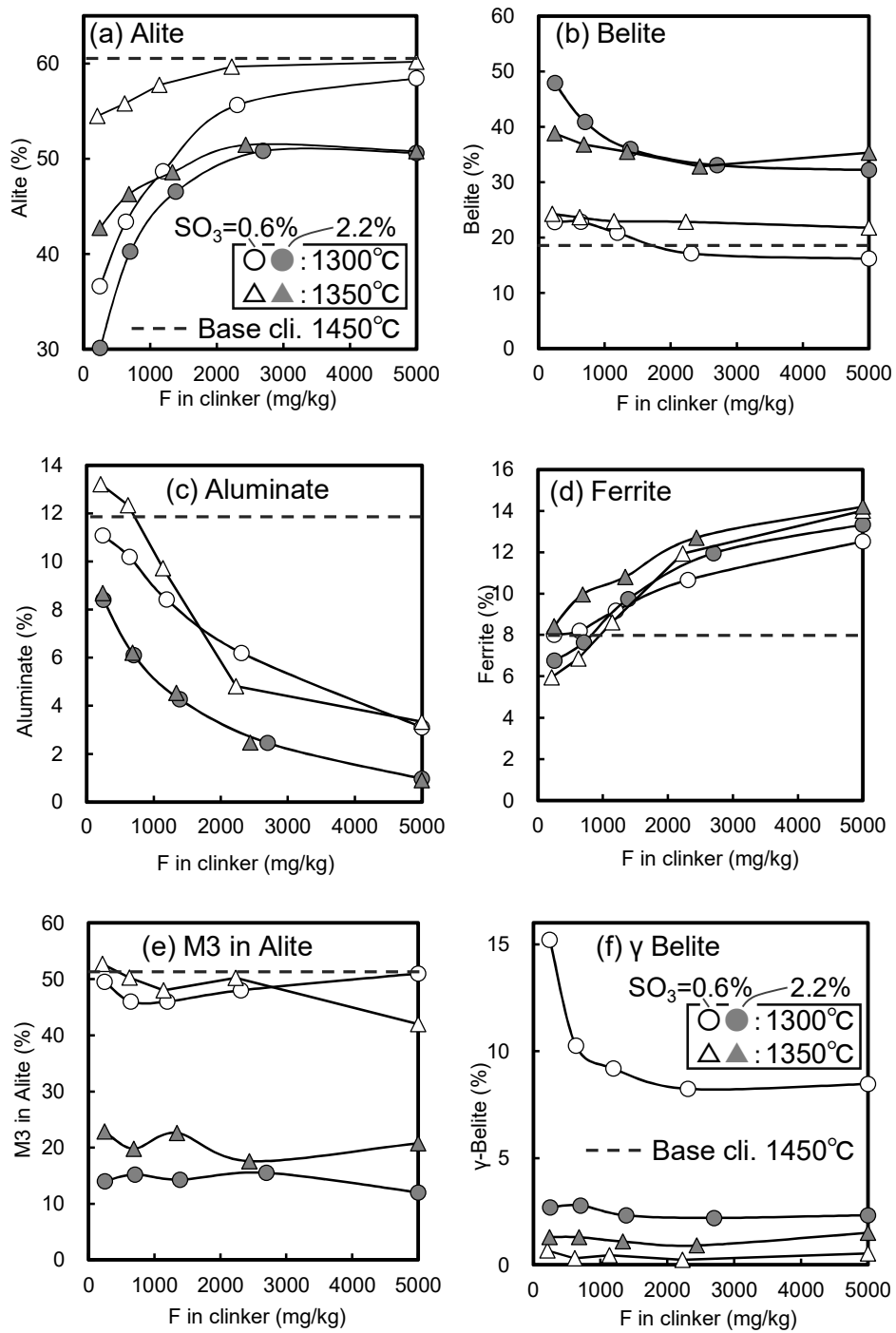


Fig. 3.4-2 The relationship between F in clinker and Mineral composition (a)Alite, (b) Belite, (c) Aluminate, (d) Ferrite, (e) M3 in alite, (f) Belite ( $\gamma$ ).



### 3.5 鉍化剤を使用して低温焼成したセメントの性状

#### 3.5.1 はじめに

前章までに、焼成温度を現行(1450°C)よりも 100°C および 150°C 低めても、ベースクリンカーと同等の焼成反応性が得られる鉍化剤(F および SO<sub>3</sub>)の使用条件を明らかにした。本節では、この結果を踏まえ、鉍化剤を添加して低温で焼成したクリンカーから作製したセメントの性状を確認した。

#### 3.5.2 使用材料

Table 3.5-1 に、Table 3.4-1 に示した鉍化剤添加および温度条件で焼成したクリンカーの化学成分を示す。また、Fig. 3.5-1 および Fig. 3.5-2 に、鉍化剤を添加して 1350°C および 1300°C で焼成したクリンカーの粉末 X 線回折プロファイルと XRD/Rietveld 法によるクリンカー鉍物組成を示す。

Table 3.5-1 (a) Chemical compositions of the clinker (%).

Temperature	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>eq</sub>	F
1450°C	22.15	5.71	3.03	66.11	1.19	0.55	0.29	0.37	0.53	0.024
1350°C	21.78	5.62	2.97	64.72	1.19	2.28	0.30	0.50	0.63	0.067
1300°C	21.61	5.62	2.97	64.44	1.19	2.37	0.31	0.53	0.66	0.270

Table 3.5-1 (b) Clinker modules and Bogue's mineral composition (-, %).

Temperature	HM	SM	IM	AI	LSD	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
1450°C	2.14	2.53	1.88	3.88	0.916	56.1	21.2	10.0	9.2
1350°C	2.13	2.54	1.89	3.88	0.894	49.6	25.0	9.9	9.0
1300°C	2.13	2.52	1.89	3.85	0.894	49.1	25.0	9.9	9.0

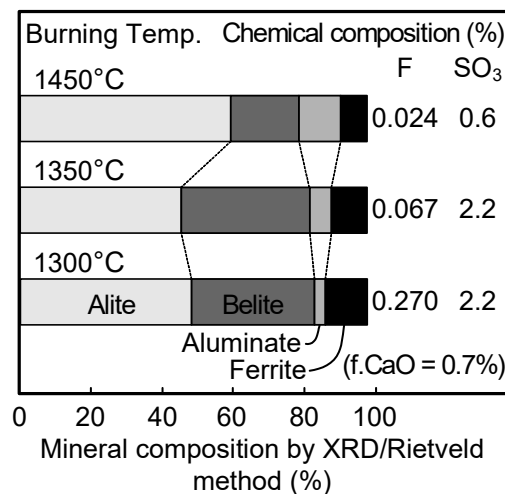
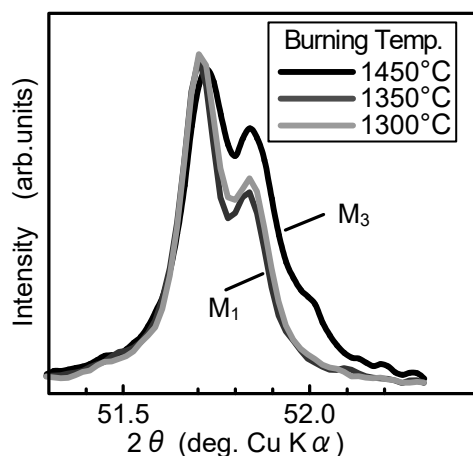


Fig. 3.5-1 Characteristic alite peaks in XRD patterns.

Fig. 3.5-2 Mineral composition by XRD/Rietveld method.

### 3.5.3 結果

#### (1) クリンカーのかさ密度と被粉碎性

各クリンカーを、焼成後に炉外で観察したところ、収縮性状に顕著な違いが認められた。Fig. 3.5-3 に、クリンカーのかさ密度を示す。1350℃で焼成したクリンカーのかさ密度が1450℃で焼成したクリンカー(現行相当品)に比較して大きかったのは、クリンカーの  $\text{SO}_3$  が多くなり、液相の粘性が低下して空隙が減少したためと思われる。一方で、1300℃で焼成したクリンカーには、ダスティングは生じていないものの、焼成後の収縮が明らかに小さく、クリンカーの色調は灰白色を帯びており、融液量が少なく焼結の進行が少ないことが示唆された。このことから、クリンカーの焼成度は、フリーライムだけで一概には判断できない可能性がある。

Fig. 3.5-4 に、セメントを試製する際のブレン値が  $3300\text{cm}^2/\text{g}$  となるのに要したテストミル回転数を示す。現行相当品に比較して、1350℃で焼成したクリンカーのテストミル回転数は増加し、逆に1300℃で焼成したクリンカーのテストミル回転数は低下した。1350℃で焼成したクリンカーに関する被粉碎性が低下したのは、添加セッコウが少ないこと、かさ密度がわずかに増加したことに加えて、 $\text{SO}_3$  による鉱物組成の変化が影響したものと考えられる。 $\text{SO}_3$  がクリンカーの被粉碎性に及ぼす影響は5章で詳述する。焼成温度が1300℃のクリンカーが粉碎しやすかった理由は、主としてクリンカーのかさ密度が小さい影響によると思われる。

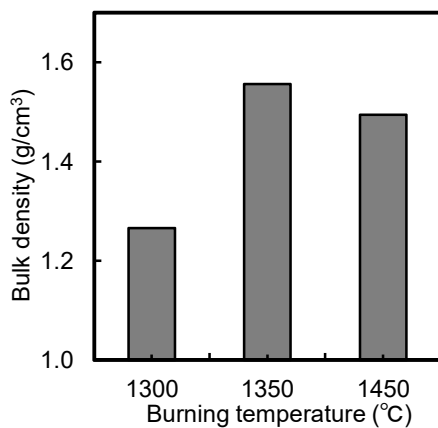


Fig. 3.5-3 The bulk density of clinker.

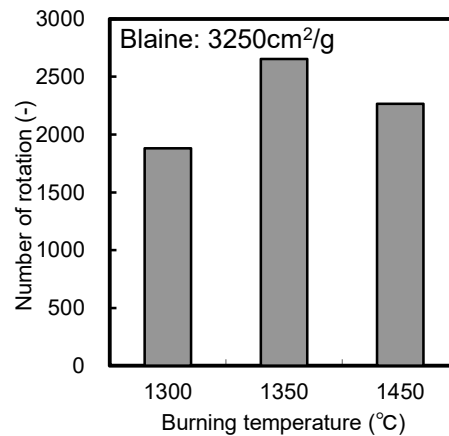


Fig. 3.5-4 The number of test mill revolutions required to obtain the target Blaine value.

#### (2) セメントの凝結

過去の研究によれば、セメント中の F が 0.1% 増加すると、凝結は 60min 程度遅延する [3-9]。本試験において焼成温度を 1350℃ および 1300℃ にて焼成したクリンカー中の F は、ベースクリンカーに比較して各々 0.04% および 0.25% 程度多い。このことから、F の増加による凝結への影響を単純に推定すると各々、20min および 2h30min の遅延となると予想

される。

Fig. 3.5-5 に、各セメントの凝結時間を示す。1350°Cで焼成したセメント(Fを0.04%高めたもの)の凝結は、鉍化剤を添加しないで1450°Cで焼成したセメント(ベースセメント)と比較して遜色なかった。1300°Cで焼成したセメント(Fを0.25%高めたもの)の凝結は、ベースセメントと比較して始発が30min程度遅延した。セメント中のFの増加による凝結遅延量が既往の研究の推定より小さかった理由は、ベースセメントと比較してクリンカー中のSO<sub>3</sub>が多く、添加セッコウが少なく、これらが凝結を促進させる要因[3-20]となったことが考えられる。

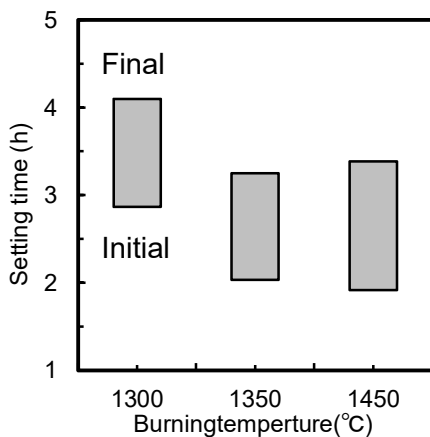


Fig. 3.5-5 Setting time of cement.

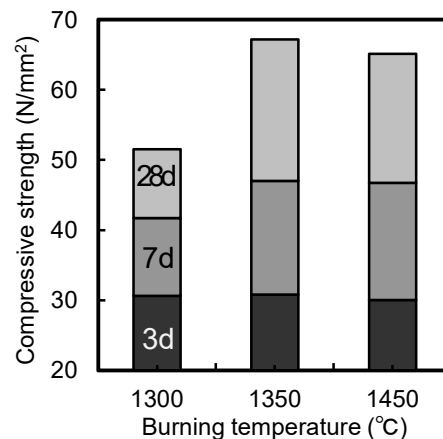


Fig. 3.5-6 Compressive strength of cement.

### (3) セメントの強さ

Fig. 3.5-6 に、各セメントの強さを示す。1350°Cで焼成したクリンカーから作製したセメントの強さは、ベースセメントと比較して、全材齢でほとんど遜色は認められなかった。一方、1300°Cでの焼成品の強さは、ベースセメントおよび1350°Cで焼成したものに比較して材齢7日および材齢28日の強さが小さかった。

1300°Cおよび1350°Cで焼成したクリンカーのSO<sub>3</sub>量はほぼ一定であり、XRD/Rietveld法によるシリケート相の量にも大きな違いはない。既往の研究によれば、セメント中のFが0.4%を超えると強さが低下するものの[3-8]、1300°Cで焼成したクリンカー中のFは0.27%であり、クリンカー中のFが強さを低めた直接要因にはならないと考えられる。

材齢28日の強さを低めた要因は、ビーライトの結晶相の違いが考えられる。1300°Cで焼成したクリンカーには、Fig. 3.4-2に示すように水硬性のないビーライトのγ相が3%程度認められている。また、本研究におけるXRD/Rietveld法では明確にしていけないが、一般のクリンカー中のビーライトは活性の高いα相と活性の低いβ相が共存している。1300°Cで焼成したクリンカー中には、これより高温で焼成したものに比較して、活性の高いα相の割合が少なく、材齢7日および28日の強さを低めた可能性が考えられる。

#### (4) まとめ

以上のことから、1350℃で焼成したクリンカーから作製したセメントの諸物性は、ベースセメントと比較して遜色なく、これと直ちに代替可能である。一方で、1300℃で焼成したクリンカーを使用したセメントは、ベースセメントに比較して凝結時間が遅く、材齢7日および28日の強さが低かった。鉱化剤の添加によりフリーライムを低減しても、セメントの品質上の観点から、クリンカーの焼成温度を1300℃以下にすることは難しいと考えられる。

### 3.6 鉱化剤がプレヒータのコーティングに及ぼす影響

#### 3.6.1 はじめに

前章までの検討の結果、クリンカー中のフッ素(F)および三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)を同時に高めることで、1350℃で焼成したクリンカーの焼成反応性を、1450℃で焼成した場合と同等に維持できる。また、作製したクリンカーから試製したセメントの凝結や強さなどの諸物性は、1450℃で焼成したものと比較して遜色なかった。

本試験で検討したクリンカーの製造仕様は、現有のクリンカー製造プロセスを何ら変更しないことを前提としている。しかし、Fは塩素(Cl)や臭素(Br)と同じハロゲンであり、セメントキルン・プレヒータ系内における操業トラブルにつながる可能性がある。揮発性成分であるハロゲンは、高温のキルン内での揮発とプレヒータ内での凝縮を繰り返して原料およびガス中に濃縮し、低融点化合物となってサイクロンの壁面にコーティングを形成するためである。キルン内でのハロゲンの揮発量が少なければ、プレヒータでの濃縮量は低下し、コーティングの生成によるサイクロン閉塞の懸念は緩和すると考えられる。そこで本章では、Fの揮発性および融液の生成量に及ぼす影響を考察した。

#### 3.6.2 フッ素の揮発率に及ぼす三酸化硫黄の影響

Fig. 3.6-1 に、焼成温度とフッ素(F)の揮発率の関係を示す。クリンカー原料中のFの揮発率は、以下の式から計算した。

$$V=(1-(F_i-F_0)/X_i)\times 100 \quad (\text{式 3-1})$$

ここに、  
V : Fの揮発率(%)  
X<sub>i</sub> : CaF<sub>2</sub>の添加量(mg-F/kg-cl)  
F<sub>i</sub> : CaF<sub>2</sub>をX<sub>i</sub>量添加したクリンカー中のF (mg/kg)  
F<sub>0</sub> : CaF<sub>2</sub>無添加としたクリンカー中のF (mg/kg)

Fの揮発率は、焼成温度の上昇とともに高まり、焼成温度が100℃増加すると約7%増加した。一方で、クリンカー中の三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)を高めることで、Fの揮発率は低下した。CaF<sub>2</sub>あるいはKFなどとして存在しているFの蒸気圧が、硫酸塩と共融することで低下し

たためと考えられる。焼成温度を 1450°C→1350°C、クリンカー中の SO<sub>3</sub> 量を 0.6%→2.2% とすることにより、現行の F の揮発率(31%)を半分程度(16%)に減らすことができる。

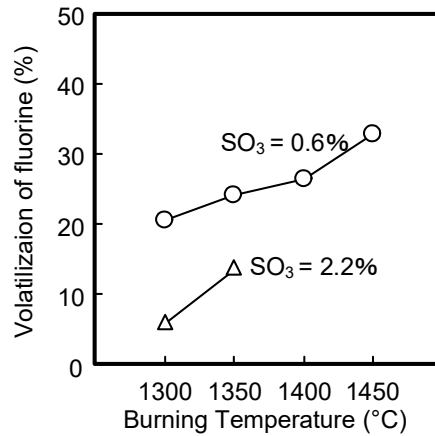


Fig. 3.6-1 Relationship between burning temperature and volatilization of F.

### 3.6.3 クリンカー中のフッ素の存在形態

前節と同様の手法にて、塩化カルシウム(CaCl<sub>2</sub>)を原料に添加して、SO<sub>3</sub> 量を 2.2%としたクリンカーを 1350°Cで焼成した。その結果、クリンカー中に Cl は検出下限以下となり、クリンカー原料中の Cl の揮発率は 95%以上と推定された。

Fig. 3.6-2 に、熱力学データから計算したハロゲン化カリウムの蒸気圧を示す。高温での蒸気圧は、KBr>KCl>KF の順に高い。KF の 1350°Cにおけ蒸気圧は、KCl の 40%程度であり、塩化物に比較するとフッ化物は焼成工程にてクリンカー内に残留しやすいと考えられる。

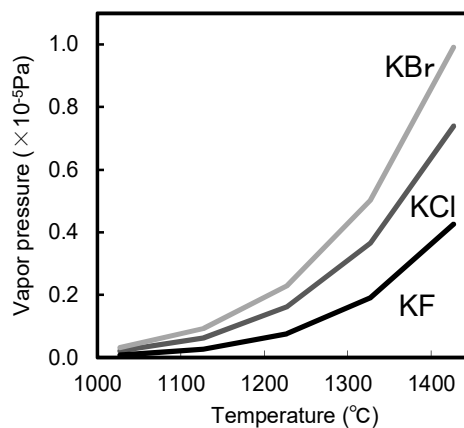


Fig. 3.6-2 Halide vapor pressure.

Fig. 3.6-3 に、クリンカー原料への  $\text{CaCl}_2$  および  $\text{CaF}_2$  添加量とクリンカー中のアルカリの関係を示す。 $\text{CaCl}_2$  の添加量の増加により、クリンカー中の  $\text{K}_2\text{O}$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  はほぼ直線的に減少した。高温でアルカリが存在すると、Cl は  $\text{CaCl}_2$  よりも  $\text{KCl}$  の方が熱力学的に安定であり、クリンカーの焼成反応中にアルカリ塩化物( $\text{KCl}$ )が生成し、これが揮発したためと考えられる。F も Cl と同様に、キルン内でアルカリ塩となって存在し揮発している可能性がある。しかし、Fig. 3.6-3 に示すように、 $\text{CaF}_2$  の添加量の増加により、F は 20% 程度揮発してもクリンカー中の  $\text{K}_2\text{O}$  および  $\text{Na}_2\text{O}$  はほとんど減少しなかった。F が原料中で  $\text{KF}$  として存在していれば、 $\text{KCl}$  の場合の半分程度、原料中のアルカリは揮発すると考えられる。このことから、焼成工程において、F はアルカリ塩としてではなく  $\text{CaF}_2$  として存在していると考えられる。

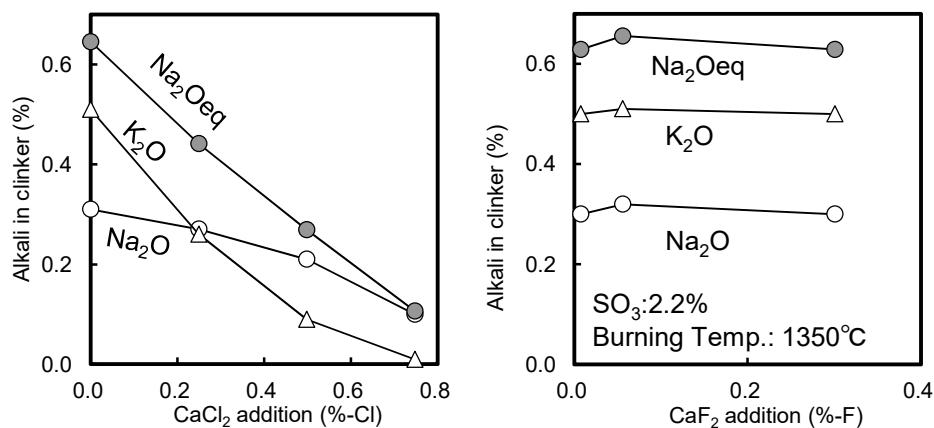


Fig. 3.6-3 Relationship between  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{CaF}_2$  addition and alkali content in clinker.

Fig. 3.6-4 に、 $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaCl}_2$ - $\text{CaF}_2$  の 3 成分系の状態図[3-21]を示す。 $\text{CaF}_2$  は、 $\text{CaCl}_2$  と同様に硫酸塩と共融する。 $\text{CaSO}_4$  および  $\text{CaF}_2$  の融点は各々  $1460^\circ\text{C}$  および  $1418^\circ\text{C}$  であるが、これらが共存すると  $974^\circ\text{C}$  で液相が生成する。また、Cl が共存することで融液の生成温はさらに低下し、F/Cl がモル比で 1 以下(質量比で 0.535 以下)の場合には  $597^\circ\text{C}$  で融液が生成する。また、液相量に及ぼす Cl と F の影響はモルベースでほとんど同じであるため、コーチングの形成に及ぼす影響は同程度と判断できる。

以上のことから、F は  $\text{CaF}_2$  として存在して焼成帯では一部が揮発しているが、硫酸塩と共存することで融液の生成を早めるとともに、蒸気圧を下げるのがわかった。このことから、F は Cl に比較すると、プレヒータ内での循環や融点化合物の形成に寄与する可能性は小さいと考えられる。また、 $\text{SO}_3$  の増加による蒸気圧の低下は、焼成帯の領域においてクリンカー-融液内での F の滞留時間を増やすため、より効率的にクリンカー反応を促進させることが考えられる。

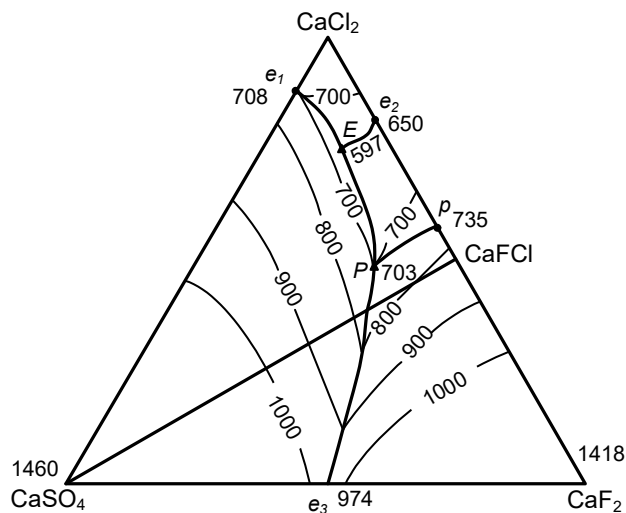


Fig. 3.6-4 The  $\text{CaF}_2$  -  $\text{CaCl}_2$  -  $\text{CaSO}_4$  system [3-21].

### 3.7 まとめ

温暖化ガス排出量の低減対策および生産工程における省エネ対策の重要性が一層高まっている。この課題に応えるために本研究では、クリンカー焼成工程の熱量原単位の低減を目的として、焼成温度を現行よりも低めて焼成できるクリンカーを検討した。その結果、下記の知見が得られた。

- (1) クリンカー中のフッ素(F)を 0.067%、三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )を 2.2%と同時に高めることで、焼成温度を現行( $1450^\circ\text{C}$ )より  $100^\circ\text{C}$ 低めても( $1350^\circ\text{C}$ で焼成しても)、現行のクリンカーと同等の焼成反応性を得ることができた。
- (2) 鉍化剤を添加して現行より  $100^\circ\text{C}$ 低温( $1350^\circ\text{C}$ )で焼成したクリンカーを使用したセメントの品質は、ベースセメントと比較して遜色なくこれと代替可能である。しかし、 $1350^\circ\text{C}$ で焼成したクリンカーを使用したセメントは、凝結が遅く材齢 28 日の強さ発現性も低かった。
- (3) F はキルプレヒータ内で硫酸塩と反応して液相を形成し、状態図から予測される液相量に及ぼす影響は塩素と同程度である。しかし、フッ化物の蒸気圧は塩化物よりも低く、さらに  $\text{SO}_3$  との共存により蒸気圧はさらに減少するため、F の増加によるコーチングトラブルの可能性は低いと考えられる。

本研究により、鉍化剤を添加して低温で焼成したセメントは現行品と代替できる可能性が高い。今後は実機にてクリンカーおよびセメントの製造試験を実施し、効果を検証する必要がある。F はフッカル汚泥もしくは半導体産業より発生する汚泥などの使用が考えられる。また、 $\text{SO}_3$  は、廃セッコウボードの窯前投入により調整できると考えられる。本研究によりリスクは少ないと判断されるものの、クリンカー製造に関しては、F および  $\text{SO}_3$  の増加によるプレヒータでのコーチングの生成に注視する必要がある。

### 参考文献(3章)

- [3-1] セメント協会: 「セメントハンドブック」 (2020).
- [3-2] E. Worrell, L. Price, N. Martin, C. Hendriks and L. O. Meida: “Carbon Dioxide Emissions from the Global Cement Industry,” Annual Review of Energy and Environment, Vol. 26, No.8, pp. 303 - 329, (2001).
- [3-3] I. Odler and S. Abdul-Maula: “Einflub von Mineralisatoren auf das Brennen des Portlandzementklinkers Teil 2: Wirkungsweise der Mineralisatoren,” Zement - Kalk - Gips, Vol. 33, No. 3, pp. 132 - 136 (1980); English translated version is cited in ibid., Vol. 33, No. 5, pp. 104 - 105, (1980).
- [3-4] W.A. Klemm, I. Jawed and K.J. Holub: “Effect of calcium fluoride mineralization on silicate and melt formation in Portland cement clinker,” Cement and Concrete Research Vol. 9, pp. 489 - 496, (1979)
- [3-5] V. Johansena, N. H. Christensen: “Rate of formation of C<sub>3</sub>S in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO with addition of CaF<sub>2</sub>,” Cement and Concrete Research, Vol. 9, pp. 1 - 5, (1979).
- [3-6] G. K. Moir and F. P. Glasser: “Mineralisers, modifiers and activators in the clinkering process,” In: Proceedings of the 9th International Congress on the Chemistry of Cement, Delhi, India, Vol. 1, p. 125 - 52, (1992).
- [3-7] K. Raina and L. K. Janakiraman: Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy, Cement and Concrete Reserch, Vol. 28, pp. 1093 - 1099, (1998).
- [3-8] G. K. Moir: “Mineralised high alite cements,” World Cement, Vol. 13, pp. 374 - 382, (1982).
- [3-9] 岸本幸尚, 井上敏克, 田中久順, 下坂建一, 渡井加賀雄: 「セメントの諸物性に及ぼす F の影響」 三菱マテリアルセメント研究所報 No. 10, pp. 1 - 22, (1999).
- [3-10] 横山 滋, 中野 卓, 土田良明, 牧 巖: 「都市ゴミ焼却灰を主原料としたセメントクリンカーの生成に及ぼす Cl の影響」, セメント・コンクリート論文集 No. 53, pp. 140 - 144, (1999).
- [3-11] 吉川知久: 「鉍化剤を用いたセメントクリンカーの低温焼成」, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, Vol. 18, pp. 20 - 24, (2011).
- [3-12] J. I. Bhatti, F. M. Miller, and S. H. Kosmatka: “Innovations in Portland Cement Manufacturing,” Portland Cement Association, pp. 369 - 381, (2004).
- [3-13] V. V. Timashev: “The Kinetics of Clinker Formation. The Structure and Composition of Clinker and its Phases,” Principal Paper, 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, Vol. 1, Theme 1, pages 1-3/1-3/20, (1980).
- [3-14] M. Yamashita, Y. Koga, H. Tanaka and Y. Nakanishi: “Conditions of Sample



Preparation for Quantitative X-ray Diffraction of Cement Clinker,” Cement Science and Concrete Technology, Vol. 63, pp.49 - 54, (2009).

- [3-15] S. Horkoss, Roger Lteif and Toufic Rizk: “The influence of SO<sub>3</sub>,” International Cement Review Magazine, No. 8, pp.82 - 84, (2009).
- [3-16] D. S. Fortsch: “The effects of excess sulfur on clinker properties,” IEEE-IAS/PCA, pp. 103 - 09, (2004).
- [3-17] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka, and Y. Kishimoto: “Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement,” Cement Science and Concrete Technology, Vol. 56, pp. 9 - 16 (2002).
- [3-18] 市川牧彦、池田 進、小向 雄人: 「エーライトの M3, M1 相比率の測定手法と強度発現性に及ぼす影響」, セメント・コンクリート論文集, Vol. 48, pp. 76 - 81, (1994).
- [3-19] 牧 巖: 「ポルトランドセメントクリンカー鉱物の生成と顕微鏡組織」, p. 20, (2004).
- [3-20] 深谷泰文, 露木 尚光: 「セメント・コンクリート材料科学」技術書院, p. 43, (2003).
- [3-21] P. A. Arbukhanova, Ya. A. Dibirov, N. N. Verdiev and A. M. Amadziev: “The CaF<sub>2</sub>-CaCl<sub>2</sub>-CaSO<sub>4</sub> System,” Russian Journal of Inorganic Chemistry, Vol. 54, No. 6, pp. 980 - 982, (2009).

## 第4章 キルンに廃セッコウボードを投入して三酸化硫黄を高めたクリンカーの特性

### 4.1 はじめに

建設資材であるセッコウボードは、幅広く内装材として使用されているが、近年の解体工事の増加などにより、この廃棄物が増加している[4-1][4-2]。廃セッコウボードに含まれる紙、木材、金属などは、分離することが難しく、再利用を阻んでいる[4-3]。また、廃セッコウボードは埋め立て処分の際に、有毒な硫化水素が発生する可能性がある[4-4, 4-5, 4-6]ため、管理型最終処分場での処分が義務づけられている。しかし、処分場のひっ迫が懸念されており、環境負荷を下げる観点からも安定的な処理方法が望まれている[4-7]。

セッコウボードの構成物は、主として硫酸カルシウム二水和物(二水セッコウ： $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )である[4-4, 4-7]。廃セッコウボードをセメントに添加した場合、強さには大きな影響を及ぼさない[4-8, 4-9]が、不純物として含まれる有機物が、コンクリートの空気量やワーカビリティに影響するため、現状では添加用セッコウとして使用することは難しい。

セメント産業では高温での焼成により廃棄物の無害化処理が可能であり、これまでに多種多様の産業廃棄物や副産物を大量に資源化してきた[4-10, 4-11, 4-12, 4-13]。一方で、セメント原料として持ち込まれる硫黄分は、予熱段階で揮発して排ガスの硫黄酸化物( $\text{SO}_x$ )濃度を高める場合がある。また、プレヒータサイクロン内で塩化物と低融点化合物を生成し、導管内でコーティング(buildup)と呼ばれる付着物となり、操業に支障をきたす場合がある[4-14, 4-15, 4-16]。このため、セメント原料中の硫黄分は忌避成分として受入れが制限されてきた[4-17]。しかし、近年、廃セッコウボードをセメントキルンのメインバーナー側から投入する新しい技術で、上記の課題が解決されている。本技術を用いれば、セメントキルン内の硫黄分およびクリンカー中の  $\text{SO}_3$  を安定的に高めることができる。また、本技術は低温焼成につながる可能性がある[4-18~4-22]。クリンカー原料に鉍化剤としてフッ素(F)と硫黄分を高めることで低温焼成が実現できるとされているためである。

F については、実機のセメントキルンに投入した実験例が認められる[4-23]。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  は熱エネルギーであるオイルコークスの使用により高めることができるが、カロリーベースでの硫黄分が一定でないため、キルン内の硫黄分を一定に高めることができない。廃セッコウボードを使用すれば、セメントキルン内の硫黄分を安定的に高めることが可能と思われる。しかし、本手法により製造した  $\text{SO}_3$  の高いクリンカーの鉍物組成への影響を研究した例は認められない。そこで、実機のセメントキルンにおいて、メインバーナーから廃セッコウボードを供給して製造したクリンカーについて、 $\text{SO}_3$  が鉍物学的特性に及ぼす影響を研究した。

### 4.2 実験

#### 4.2.1 実機キルンに廃セッコウボードを投入したクリンカーの製造

##### (1) 実機試験に使用した廃セッコウボード

廃セッコウボードは 5mm ふるい全通の粉末状のものを使用した。廃セッコウボード粉末を顕微鏡観察すると、最大 3mm 程度の糸くずが含まれており(Fig. 1.2-3)、ふるいだけで

は、糸くず等は除去できないことがわかった。Table 4.2-1 および Fig. 4.2-1 に、廃セッコウボード粉の化学組成と粉末 X 線回折プロファイルを示す。主な構成物は、二水セッコウ ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )であり、この他にわずかな半水セッコウ ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ )、無水セッコウ ( $\text{CaSO}_4$ )および石英( $\text{SiO}_2$ )が認められた。三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )含有量は 41%であった。なお、予備実験により、廃セッコウボード粉に含まれる繊維状物質は 1000~1100℃の加熱により除去できることを確認した。

Table 4.2-1 Chemical composition of waste gypsum board\*1 (%)

LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub> *2	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
21.4	1.2	0.4	0.2	35.1	0.2	41.0	0.1	0.1	0.1	0.2	0.0

\*1:X-ray fluorescence (dry base), \*2: Wet analysis (JIS R 5202)

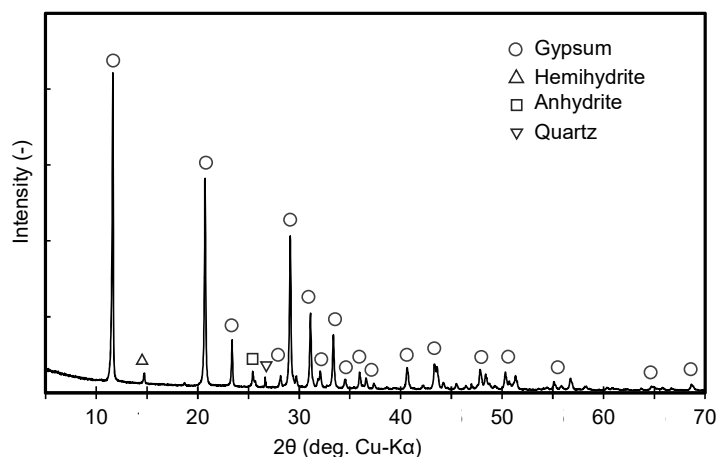


Fig. 4.2-1 XRD profile of waste gypsum board.

## (2) セメントキルンにおける高 $\text{SO}_3$ クリンカーの試験製造

前節に示した廃セッコウボード粉末をセメントキルンに投入して高  $\text{SO}_3$  クリンカーを試験製造した。実機試験は、三菱マテリアル株式会社横瀬工場で実施した。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  は、上記廃セッコウボード粉末を焼成帯に直接投入する方法で調整した。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  以外の要因が変化しないように、使用原料が大きく変化しないようにした。また、投入原料中の少量成分( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  およびアルカリ)も一定となるようにした。クリンカーの採取は、キルンの運転が安定していることを確認して実施した。

### 4.2.2 試験方法

採取したクリンカーは、ジョークラッシャにより 5mm ふり全通となるまで破碎した後、ディスクミルを使用して所定の粉末度となるまで粉碎した。クリンカー粉末の粉末度は JIS R 5201:2015 「セメントの物理試験方法」によるブレーン比表面積が 3500 - 4000  $\text{cm}^2/\text{g}$  となるように調整した。これは、粉末 X 線回折(XRD)Rietveld 法による鉱物組成を適正に測定するためである[4-24]。クリンカーの化学組成およびフリーライムは、JIS R 5204:2002

「セメントの蛍光 X 線分析方法」 およびセメント協会標準試験方法(JCAS) I-01「遊離酸化カルシウムの定量方法」により求めた。

ブルカージャパン社製の粉末 X 線回折装置 D8 ADVANCE を使用し、同社製 Rietveld 解析ソフト TOPAS Ver. 3 を用いて鉱物組成や格子定数を測定した。XRD/Rietveld 法による鉱物の定量対象は、エーライト、ビーライト、アルミネート(斜方晶および直方晶)、フェライトおよび無水セッコウとした。なお、無水セッコウはそのピークが認められるものを定量対象に含めた。また、エーライトの M1 および M3 相の比率は参考文献[4-25]に従って求めた。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 廃セッコウボード投入量とクリンカー中の三酸化硫黄との関係

Fig. 4.3-2 に、セメントキルンへの廃セッコウボード粉の投入量とクリンカー中の  $\text{SO}_3$  量の関係を示す。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  は、廃セッコウボード粉の投入量に対応して増減した。Fig. 4.3-3 に、廃セッコウボード粉の投入量から計算されるクリンカー中の  $\text{SO}_3$  と実測値との関係を示す。本実機試験において、廃セッコウボードの投入前からクリンカー中の  $\text{SO}_3$  が 1%程度含まれているのは、熱エネルギー源にオイルコックスを使用しているためである。廃セッコウボード投入量から計算した  $\text{SO}_3$  と実測値との回帰線の傾きが 1 よりもわずかに大きかったのは、試験期間中にキルン内を循環している硫黄分がクリンカーに取り込まれたためと考えられる。

ロータリーキルン内における硫黄分の循環は、通常焼成帯付近における温度や酸素分圧の影響を受ける。本試験においては、期間中に排ガス中の硫酸化物の増加やプレヒータコーチングなど操業上の問題は生じなかった。

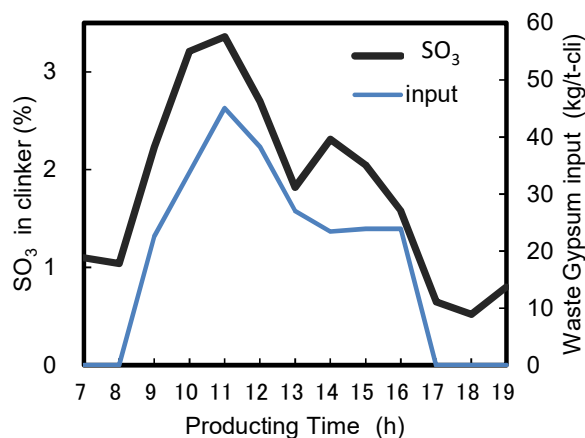


Fig. 4.3-2 Waste gypsum inlet and  $\text{SO}_3$  in clinker.

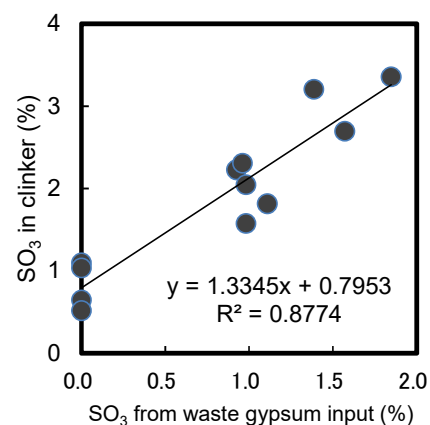


Fig. 4.3-3 Relationship between estimated  $\text{SO}_3$  from waste gypsum and actual  $\text{SO}_3$  in clinker.

#### 4.3.2 クリンカーの鉱物組成

Table 4.3-2(a)および Table 4.3-2(b)に、クリンカーの化学組成と鉱物組成およびモジュラスを示す。ここでは、化学組成や鉱物組成を略記する際に、以下の記号を使用する: C = CaO, S = SiO<sub>2</sub>, A = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, F = Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\hat{S}$  = SO<sub>3</sub>。クリンカーの鉱物組成は、式 4-1 に示す Bogue 式(No.1)を使用して計算により求めた。クリンカーに適用する Bogue 式(No.1)は、CaO、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 4 成分から計算するもので、通常本式には SO<sub>3</sub> は考慮されない。本試験に供したクリンカーは、SO<sub>3</sub>が増えるほど、HM が若干低下する傾向が認められた。MgO、TiO<sub>2</sub>、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> および MnO はほとんど一定であった。

Bogue 式 (No. 1)

(式 4-1)

$$[C_3S] = + 4.072 [CaO] - 7.600 [SiO_2] - 6.718 [Al_2O_3] - 1.430 [Fe_2O_3]$$

$$[C_2S] = - 3.076 [CaO] + 8.600 [SiO_2] + 5.068 [Al_2O_3] + 1.079 [Fe_2O_3]$$

$$[C_3A] = + 2.650 [Al_2O_3] - 1.692 [Fe_2O_3]$$

$$[C_4AF] = + 3.043 [Fe_2O_3]$$

ここに、各成分および構成物の単位は(%)

Table 4.3-2 (a) Chemical composition of clinker (%).

#	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
1	0.34	21.85	5.42	3.10	65.90	1.20	1.04	0.29	0.27	0.33	0.25	0.06
2	0.32	21.63	5.45	3.10	64.67	1.31	2.23	0.32	0.39	0.32	0.25	0.05
3	0.36	21.59	5.43	3.11	63.72	1.19	3.21	0.34	0.45	0.32	0.24	0.05
4	0.36	21.35	5.46	3.15	63.78	1.18	3.36	0.33	0.47	0.32	0.24	0.05
5	0.35	21.74	5.41	2.97	64.51	1.16	2.70	0.31	0.36	0.32	0.24	0.05
6	0.22	21.83	5.59	3.03	65.19	1.19	1.82	0.27	0.25	0.33	0.24	0.05
7	0.20	21.84	5.53	2.95	64.90	1.16	2.31	0.28	0.28	0.32	0.24	0.05
8	0.24	21.71	5.59	2.97	65.12	1.17	2.05	0.29	0.31	0.31	0.23	0.05
9	0.31	21.61	5.60	3.00	65.61	1.17	1.58	0.30	0.30	0.32	0.23	0.05
10	0.25	21.94	5.61	3.06	66.38	1.20	0.65	0.25	0.17	0.33	0.23	0.05
11	0.16	22.31	5.60	3.17	66.25	1.18	0.52	0.26	0.17	0.32	0.24	0.05
12	0.18	22.05	5.63	3.03	65.64	1.17	1.09	0.32	0.35	0.30	0.23	0.10
13	0.20	22.02	5.47	2.84	66.08	1.16	1.00	0.30	0.29	0.32	0.33	0.05

Table 4.3-2 (b) Clinker modulus and mineral composition.

#	Modulus (-)					Mineral Composition (%)*			
	HM	SM	IM	AI	LSD	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
1	2.17	2.56	1.75	4.03	0.947	61.4	16.3	9.1	9.4
2	2.14	2.53	1.76	3.97	0.937	57.8	18.4	9.2	9.4
3	2.11	2.53	1.75	3.98	0.925	54.4	20.9	9.1	9.5
4	2.13	2.48	1.73	3.91	0.934	56.2	18.8	9.1	9.6
5	2.14	2.59	1.82	4.02	0.932	56.8	19.5	9.3	9.0
6	2.14	2.53	1.84	3.91	0.935	57.6	19.1	9.7	9.2
7	2.14	2.58	1.87	3.95	0.933	56.9	19.7	9.7	9.0
8	2.15	2.54	1.88	3.88	0.939	58.3	18.3	9.8	9.0
9	2.17	2.51	1.87	3.86	0.950	61.0	16.0	9.8	9.1
10	2.17	2.53	1.83	3.91	0.948	61.4	16.6	9.7	9.3
11	2.13	2.54	1.77	3.98	0.931	58.0	20.2	9.5	9.6
12	2.14	2.55	1.86	3.92	0.933	57.5	19.9	9.8	9.2
13	2.18	2.65	1.93	4.03	0.945	60.9	17.2	9.7	8.6

\* Calculated by Bogue's equation (No.1)

#### 4.3.3 アルカリ化合物の生成

Fig. 4.3-4 に、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  および全アルカリ ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}}$  ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{eq}} = \text{Na}_2\text{O} + 0.658 \times \text{K}_2\text{O}$ )) との関係を示す。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が増加するとアルカリが増加した。キルン内の焼成帯付近に供給された硫酸塩が、ガス相として濃縮循環しているアルカリと化合して、硫酸アルカリとしてクリンカーに固定されたものと考えられる[4-26]。クリンカー中の  $\text{Na}_2\text{O}$  および  $\text{K}_2\text{O}$  の増加量は  $\text{SO}_3$  1% あたり各々 0.02% および 0.08% であった。 $\text{K}_2\text{O}$  の増加量が  $\text{Na}_2\text{O}$  に比較して 4 倍程度大きかったのは、 $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$  の高いアフチタライト (Aphthitalite 固溶体:  $(\text{K}_3, \text{Na})(\text{SO}_4)_2$ ) が生成したためと考えられる。この他に、アーカナイト (Arcanite:  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) または カルシウムラングベインイト (Calcium langbeinite:  $(\text{Ca}_2\text{K}_2)(\text{SO}_4)_3$ ) が生成した可能性も考えられる。クリンカー中の  $\text{Na}_2\text{O}$  の増加は  $\text{C}_3\text{A}$  に影響し[4-27]、 $\text{K}_2\text{O}$  はシリケートに影響する[4-28]とされている。しかし、本試験では原料中のアルカリは一定であり、増加したアルカリはすべて硫酸塩として存在すると考えられることから、鉱物組成への影響はごくわずかと判断した。

前述のように、廃セッコウボード投入による  $\text{SO}_3$  の増加に伴ってアルカリが増えたのは、アルカリの循環率が硫酸塩の増加により低下したためと考えられる。投入する  $\text{SO}_3$  および原料中のアルカリが一定であれば、キルン内を循環するアルカリの揮発率は一定となり、クリンカー中のアルカリは原料中のアルカリに対応して一定となるはずである。

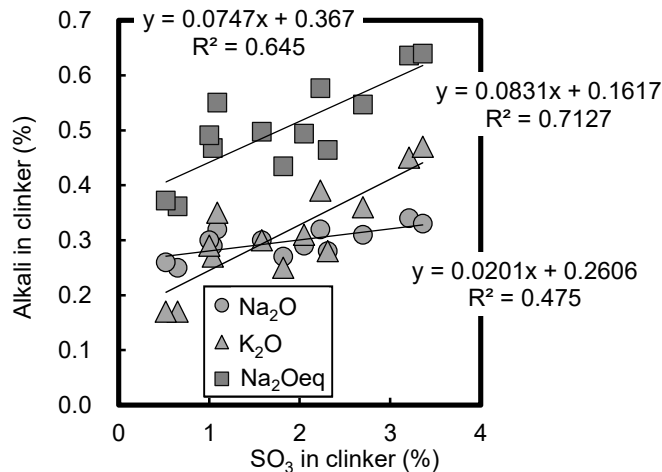


Fig. 4.3-4 Relationship between SO<sub>3</sub> and alkali in the clinker.

#### 4.3.4 クリンカー中の無水セッコウ量

本実験では、ロータリーキルンのメインバーナー側から廃セッコウボード粉を投入することでクリンカー中のSO<sub>3</sub>を高めている。廃セッコウの主要構成物である二水セッコウは、高温のキルンの中で容易に無水セッコウとなり、ついで1300～1500℃の焼成帯付近でフリーライムとSO<sub>3</sub>に分解すると考えられる。供給された廃セッコウボードが十分に分解されていないならば、クリンカー中に無水セッコウが残留し、セメントの品質にも影響する可能性がある。そこで、クリンカー中の無水セッコウについて検討した。

Fig. 4.3-5 に、クリンカーの粉末 X 線回折プロファイルを 2θ = 24.5～26.0 度の範囲について示す。クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 1.6%未満の範囲では、25.5 度付近の無水セッコウの最強線(002)は認められなかった。全試料について、二水セッコウおよび半水セッコウのピークも認められていないことから、廃セッコウボード中の二水セッコウはキルン内で完全に分解したと考えられる。クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 1.6%を超える範囲で認められた無水セッコウのピークは、SO<sub>3</sub>の増加とともに増加した。

検出された無水セッコウは、廃セッコウボードの直接的な残留物でなく、平衡的に生成したものと考えられる。SO<sub>3</sub>の高いクリンカーに関する研究によれば、SO<sub>3</sub>が1.5から2.0%を超える範囲から無水セッコウが生成し[4-29, 4-30, 4-31, 4-32]、特にSO<sub>3</sub>/アルカリ比が高い場合に顕著である[4-33, 4-34]とされている。実機製造したクリンカー中における無水セッコウの報告が少ない[4-35, 4-36]のは、SO<sub>3</sub>含有量が一定以下である、またはアルカリが高いためと考えられる[4-37, 4-38]。Fig. 4.3-6 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と XRD/Rietveld 法で定量した無水セッコウの関係を示す。廃セッコウボードより供給された SO<sub>3</sub> がすべて無水セッコウとしてクリンカーに残留したと仮定すると、回帰線の傾きは CaSO<sub>4</sub> / SO<sub>3</sub> モル比から計算して 1.7 となる。観測された回帰線の傾きは 0.37 であり X 軸との交点は 0.6%であった。この結果から、無水セッコウはクリンカー中の SO<sub>3</sub> が 0.6%以上から生成し、これ以上の範囲で無水セッコウの生成に寄与する SO<sub>3</sub> は全 SO<sub>3</sub> の 22%と算定できる。

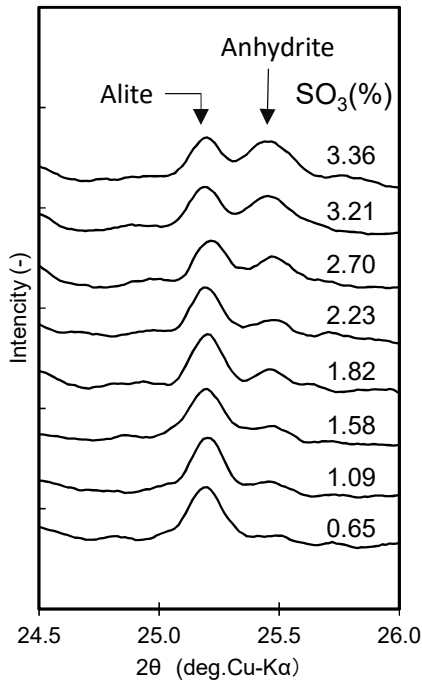


Fig. 4.3-5 XRD profiles of anhydrite in clinker.

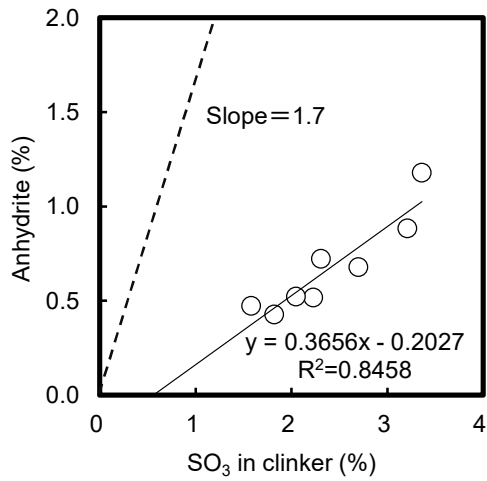


Fig. 4.3-6 Relationship between  $\text{SO}_3$  content in clinker and anhydrite calculated from quantitative XRD; The slope of dashed line correspond to the stoichiometric ratio of  $\text{CaSO}_4$  to  $\text{SO}_3$ .

#### 4.3.5 クリンカー中のフリーライム量

廃セッコウボード中のセッコウが完全に分解しても、生成したフリーライム(f.CaO)がシリケートや間隙相と反応せずにクリンカーに残留した場合、セメントの性質に悪影響を及ぼす可能性がある。Fig. 4.3-7 に、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  と f.CaO の関係を示す。クリンカー中の f.CaO は、廃セッコウボードの投入量や  $\text{SO}_3$  とは無関係に一定であった。このことから、廃セッコウボード中のセッコウが分解して生成した f.CaO は、焼成帯においてクリンカー鉱物と短時間で反応してその内部に取り込まれ、減少したものと考えられる。前述したように、 $\text{SO}_3$  は F と共存することで鉱化剤またはフラックスとしてクリンカーの焼成反応性の向上に作用するとされている[4-39]。本試験で  $\text{SO}_3$  の増加が f.CaO に影響しなかったのは、試験に使用したクリンカー中の F は 0.03%程度と少なかったこと、およびすでに f.CaO が十分低かったことなどが考えられる。なお、Fortsch [4-40]は、 $\text{SO}_3$ が高まるとクリンカーの造粒性が減少するとしているが、本試験ではこのような現象は認められなかった。



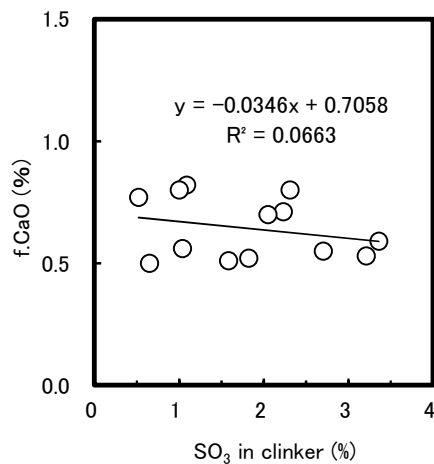


Fig. 4.3-7 The amount of free lime (f.CaO) in the clinker.

#### 4.3.6 鉱物組成に関する考察

クリンカー中に硫酸アルカリが多く含まれると、粉末 X 線回折により検出や定量が可能であるが、1%以下と微量の場合は検出するのが難しい。硫酸アルカリのピークはクリンカー鉱物と重なっている場合が多く、明確なピークが検出しにくい[4-33, 4-41]ためである。また、SO<sub>3</sub>が高まる場合、テルネサイト(C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>Ŝ)やアウイン(C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>Ŝ)が生成する可能性があるが[4-15]、本試験においてこれらの鉱物も検出されなかった。このため、以下の解析では、鉱物組成の測定対象に無水セッコウ以外の硫酸塩は含めなかった。

Fig. 4.3-8 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と XRD/Rietveld 法により定量した鉱物組成との関係を示す。シリケートに関しては、SO<sub>3</sub>が高まると、ビーライトの減少とこれと相補的なエーライトの減少が認められ、これまでの多くの研究と一致した[4-19, 4-42, 4-43, 4-44]。間隙相に関しては、SO<sub>3</sub>の増加に伴ってアルミネートが減少した。また、立方晶と直方晶の両方が減少しているが、立方晶の減少割合の方が大きかった。SO<sub>3</sub>の増加にしたがって、フェライトはわずかに増加傾向が認められた。SO<sub>3</sub>の増加によるアルミネートの減少についても、既往の研究結果と整合した[4-24, 4-32]。また、上記に示したクリンカー中の SO<sub>3</sub> と鉱物組成の関係は、クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 3.4%までの範囲で直線的であった。

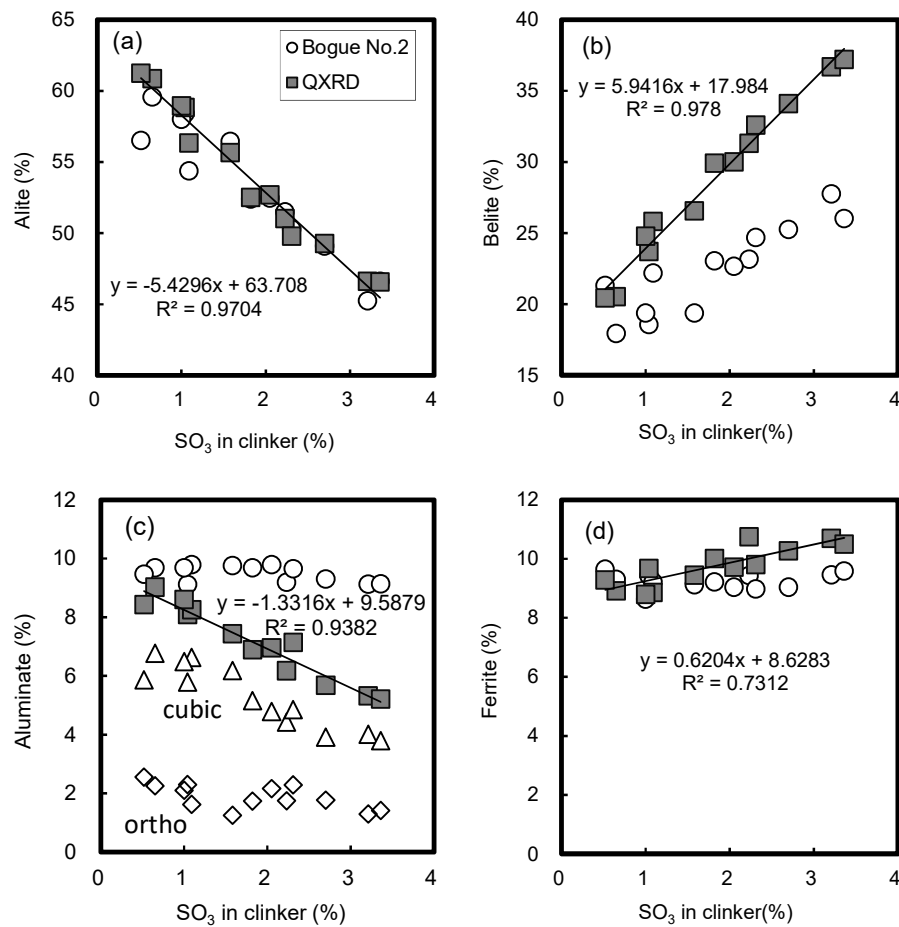


Fig. 4.3-8 Comparison between measured mineral composition by QXRD (XRD/Rietveld) and calculated one with conventional Bogue's equation (No. 2) for different SO<sub>3</sub> content in the clinker. (a) Alite, (b) Belite, (c) Aluminate, and (d) Ferrite.

式 4-1 で示した Bogue 式(No.1)は、クリンカー中の SO<sub>3</sub> について考慮しておらず、例えば、試験で使用したクリンカーで計算されるエーライト(C<sub>3</sub>S)は 56~61%の範囲であり XRD/Rietveld 法で定量した値と大きく異なる。一方で、式 4-2 に示した Bogue 式(No. 2)では、SO<sub>3</sub> が全量 CaSO<sub>4</sub> として存在すると仮定して補正されており、各国の品質規格などで幅広くセメントの鉱物組成の計算に使用されている。Fig. 4.3-8 に、Bogue 式(No. 2)で計算した鉱物組成を併記した。SO<sub>3</sub> とエーライトの関係は両者で比較的よく一致していた。ピーライトについては、SO<sub>3</sub> による増加傾向は一致していたが、XRD/Rietveld 法の測定値の方が計算値より大きかった。SO<sub>3</sub> の増加によるアルミネートの減少が計算値と対応していないのは、Bogue 式(No.2)における SO<sub>3</sub> が全て CaSO<sub>4</sub> として存在する仮定が、アルミネートやフェライトの計算には無関係のためである。

Bogue 式 (No. 2)

(式 4-2)

$$[C_3S] = + 4.072 [CaO] - 7.600 [SiO_2] - 6.718 [Al_2O_3] - 1.430 [Fe_2O_3] - 2.852 [SO_3]$$

$$[C_2S] = - 3.076 [CaO] + 8.600 [SiO_2] + 5.068 [Al_2O_3] + 1.079 [Fe_2O_3] + 2.151 [SO_3]$$

$$[C_3A] = + 2.650 [Al_2O_3] - 1.692 [Fe_2O_3]$$

$$[C_4AF] = + 3.043 [Fe_2O_3]$$

$$[C\hat{S}] = + 1.700 [SO_3]$$

ここに、各成分および構成物の単位は(%)

上述のように、Bogue 式(No.2)を使用した場合、ビーライトの計算値は実測値よりも低く算定され、例えば、クリンカー中の  $SO_3$  が 2%以上の範囲では、実測値との乖離は 10%以上にも及んだ。Bogue 式(No.2)は、 $SO_3$  のすべてが無水セッコウとして存在することを仮定しており、シリケートへの固溶を考慮していない。Fig. 4.3-6 に示した通り、クリンカー中の  $SO_3$  の増加対して  $CsSO_4$  となるものは全体の 22%程度であり、残りはシリケートに固溶すると考えられる。

また、実測されたアルミネート量は Bogue 式による計算値よりも小さく、 $SO_3$  が増加するほどこの差異が拡大した。Herfortr ら[4-36]は、クリンカー中の  $SO_3$  のシリケートへの固溶に関する研究で、 $S^{6+}$  が 2 個の  $Al^{3+}$  を伴って  $Si^{4+}$  を置換固溶することを示している。 $SO_3$  がビーライトに入り込む際には、モル数として 2 倍の Al を伴うことになる。これは、以下のような様式による置換固溶を意味する  $3(SiO_4)^{4-} = (2(AlO_4)^{5-} + (SO_4)^{2-})$ [4-45][4-46]。この機構により  $SO_3$  の増加は間隙相から  $Al_2O_3$  濃度を低めることとなり、その結果としてクリンカー中のアルミネートの減少につながると考えられる。 $SO_3$  が高い範囲で、クリンカーの鉱物組成を推定する場合、上記に基づいた  $SO_3$  のシリケートへの固溶を考慮して Bogue 式を補正する必要があると考えられる。本研究では、以下のことを仮定して、Bogue 式の補正を検討した。

- ① 本実機試験では、 $SO_3$  の増加とともにキルン内を循環していたアルカリが硫酸アルカリとして固定されたため増加しており、 $SO_3$  の一部はアルカリ塩として増加している。Fig. 4.3-4 の結果を勘案して、 $Na_2O_{eq}$  と結合して増加する  $SO_3(SO_3(alkali\ sulfate))$  は、計算から除外した。
- ② クリンカー中の  $SO_3$  の 22%は無水セッコウ(anhydrite)として存在する。
- ③ 硫酸アルカリおよび無水セッコウとして存在しない  $SO_3(SO_3(s))$  は、 $4CaO(SO_3, Al_2O_3)$  としてビーライトに固溶する。このため、ビーライトの量は  $C_2S + C_4A\hat{S}$  として計算する。
- ④ 過去の研究の知見にしたがって、エーライトに固溶する  $SO_3$  は無視した[4-32]。

上記の考え方に基づいて計算した Bogue 式(No.3)を式 4-3 に示す。

Bogue 式 (No.3: シリケート中の SO<sub>3</sub> 固溶を考慮して補正) (式 4-3)

$$[C_3S] = + 4.072 [CaO] - 7.600 [SiO_2] - 6.718 [Al_2O_3] - 1.430 [Fe_2O_3] - 2.852 [SO_3(s)]$$

$$[C_2S] = - 3.076 [CaO] + 8.600 [SiO_2] + 5.068 [Al_2O_3] + 1.079 [Fe_2O_3] + 2.151 [SO_3(s)]$$

$$[C_3A] = + 2.650 [Al_2O_3] - 1.692 [Fe_2O_3]$$

$$[C_4AF] = + 3.043 [Fe_2O_3]$$

$$[C_4A\hat{S}] = + 3.580 [SO_3(s)]$$

$$[C\hat{S}] = + 0.365 [SO_3]$$

$$[SO_3(s)] = [SO_3] - [SO_3 (C\hat{S}: \text{anhydrite})] - [SO_3 (\text{alkali sulfate})]$$

ここに、各成分および構成物の単位は(%)

Fig. 4.3-9 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と、補正した Bogue 式(No.3)により計算した鉱物組成および実測値との関係を示す。補正した Bogue 式を使用することで、エーライトおよびビーライトは計算値と実測値がほぼ一致した。アルミネートについては、計算値の方が実測値に比較して数%小さくなる乖離が生じた。この乖離の理由は明確ではないが、シリケートへ固溶する Al/S モル比が 2 より小さい[4-35]可能性、エーライトやフェライトへの SO<sub>3</sub> の固溶および無水セッコウの定量精度も含めて本実験で使用した粉末 X 線回折による定量精度が考えられる。今後は、これらの精確性を高めることで、より定量性の高い計算式が得られるものと考えられる。

#### 4.3.7 エーライトの多形に及ぼす影響

エーライトには三斜晶系、単斜晶系および三方晶系の多形が存在するが、一般にクリンカーに含まれるエーライトは単斜晶系の M1 相および M3 相とされる[4-25]。M1 相は、M3 相に比較して初期強度発現性が高く、長期強さの発現性が低いとされている。M1 相および M3 相は、粉末 X 線回折における 2θ (Cu-Kα) = 51 ~ 52°における特徴的なピークを解析することで識別できる[4-32]。これまでの研究において、クリンカー中の SO<sub>3</sub> は、エーライトの M1 相を安定化させ、M3 相の割合を低めるとされている[4-32, 4-47]。Fig. 4.3-10 に、本研究で使用したクリンカーについて、SO<sub>3</sub> とエーライトの M3 相割合との関係を示す。クリンカー中の SO<sub>3</sub> の増加により、M3 相割合は減少し、この傾向は既往の研究[4-47]と一致した。クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 1%増加すると、M3 相割合の減少量は約 8%であった。なお、ビーライトについてはクリンカー中の SO<sub>3</sub> に関わらず B 相以外の相は認められなかった。SO<sub>3</sub> は B 相を安定化するためと考えられる[4-48, 4-49]。

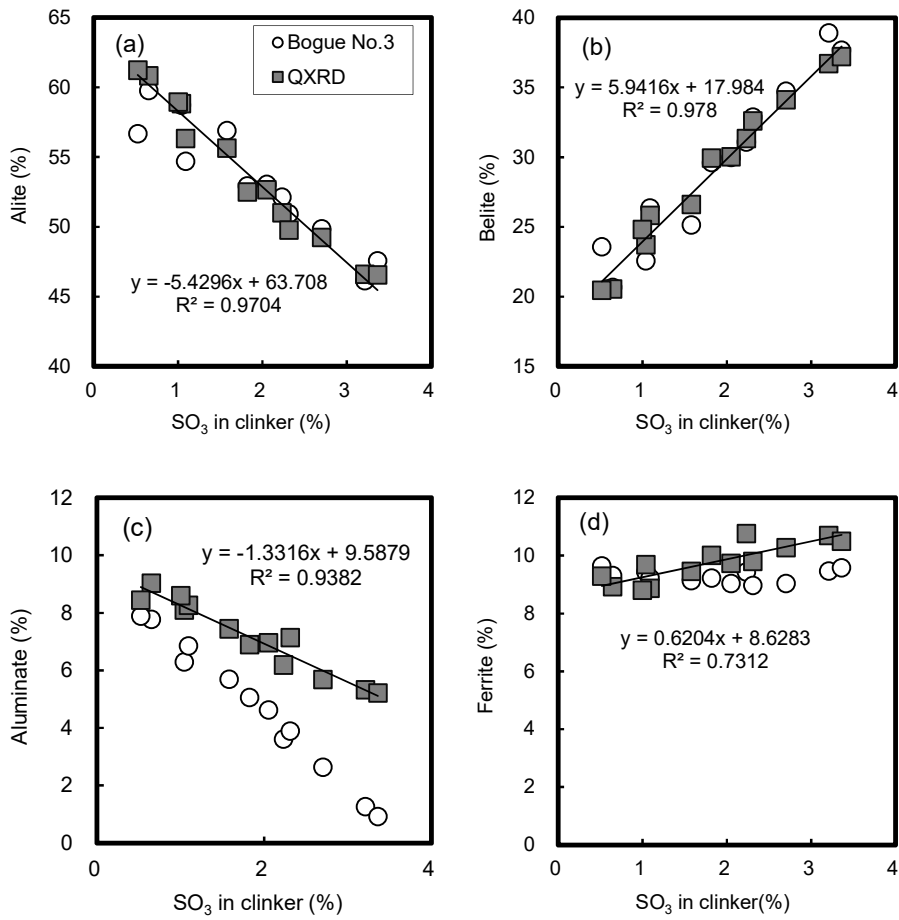


Fig. 4.3-9 Comparison between measured mineral composition by QXRD (XRD/Rietveld) and calculated one with modified Bogue's equation (No. 3) for different SO<sub>3</sub> content in the clinker. (a) Alite, (b) Belite, (c) Aluminate, and (d) Ferrite.

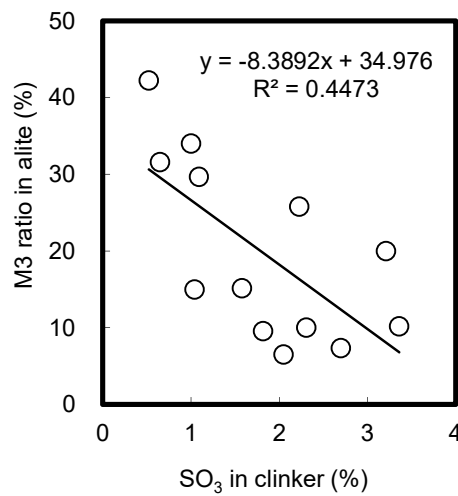


Fig. 4.3-10 Relationship between SO<sub>3</sub> and ratio of M3 ratio in alite.

#### 4.3.8 ビーライトの格子定数に及ぼす影響

本研究では、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  について、硫酸アルカリや無水セッコウ以外に存在するもののほとんどが、ビーライトに固溶していると考えている。 $\text{SO}_3$  の増加によるビーライトの増加がこれに対応しており、 $\text{SO}_3$  が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  をともなって  $\text{SiO}_2$  を置換固溶(Tschermak置換)すると考えている[4-45]。一方で、硫黄(S)、アルミニウム(Al)、シリコン(Si)は原子やイオンの大きさが各々異なるため、これらの置換固溶にともなってビーライトの格子定数は変化すると思われる。これまでも  $\text{SO}_3$  がビーライトに固溶すると、その格子体積が増加するとの報告がある[4-49, 4-50, 4-51]。そこで、本実験で得られたクリンカーについても格子定数を調べた。

Fig. 4.3-11 に、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  とビーライトの格子定数および格子体積との関係を示す。全ての格子定数は、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の増加にともなって増加した。ビーライトの a 軸、b 軸および c 軸の格子定数の増加率は、 $\text{SO}_3$  が 1%あたり、0.05、0.03 および 0.08% で、格子体積では 0.16%であった。

S、Al および Si は、クリンカーのビーライト中で、 $[\text{SO}_4]^{2-}$ 、 $[\text{AlO}_4]^{5-}$  および  $[\text{SiO}_4]^{2-}$  のように酸素(O)と化合したアニオンとして存在していると考えられる。ここで、各原子と酸素との電気陰性度の差が大きいほど結合はイオン性であり、差が小さいと共有結合性であるといえる。Pauling の電気陰性度は、O : 3.5、S : 2.5、Al : 1.5 および Si : 1.8 である[4-52]。各々の O 原子との電気陰性度の差は、S-O : 1.0、Al-O : 2.0 および Si-O : 1.7 であり、結合のイオン性は Al-O > Si-O > S-O の順で大きい。S-O は、置換する Si-O と比較して結合のイオン性は相対的に低い(共有結合性が高い)が、Al-O を伴うことで、全体の調和がとれていると考えられる。

各々の単体元素の原子の大きさ(単結合の共有結合半径)は、S : 104pm、Al : 143pm および Si : 117pm である[4-52]。また、各々の原子のイオン半径は  $\text{S}^{6+}$  : 26pm、 $\text{Al}^{3+}$  : 53pm および  $\text{Si}^{4+}$  : 40pm である[4-53]。このことから、置換する  $2\text{Al} + \text{S}$  の平均的な原子の大きさ  $((2 \times 143\text{pm} + 104\text{pm}) / 3 = 130\text{pm})$  は、置換前の  $3\text{Si}$  の平均的な原子の大きさ  $((3 \times 117\text{pm}) / 3 = 117\text{pm})$  より 11%大きい。これはイオン半径として求めた場合も同程度であった。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  に伴うビーライトの格子定数の増加は、上記に示した平均的な原子の大きさまたはイオン半径の増加に、対応しているものと考えられる。

既往研究では、ビーライトに固溶する  $\text{SO}_3$  は限界があると推定している[4-44]が、本研究ではクリンカー中の  $\text{SO}_3$  が 3.4%まで範囲でビーライトの格子定数の増加は直線的であり、固溶限界ではないと考えられた。ビーライト中の  $\text{SO}_3$  は水和活性を高めるとされているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を同時に固溶したビーライトについて調査した例はない。今後、ビーライトへの当該成分の固溶限界を明らかにするとともに、ビーライトの水和反応への影響について研究する必要があると思われる。

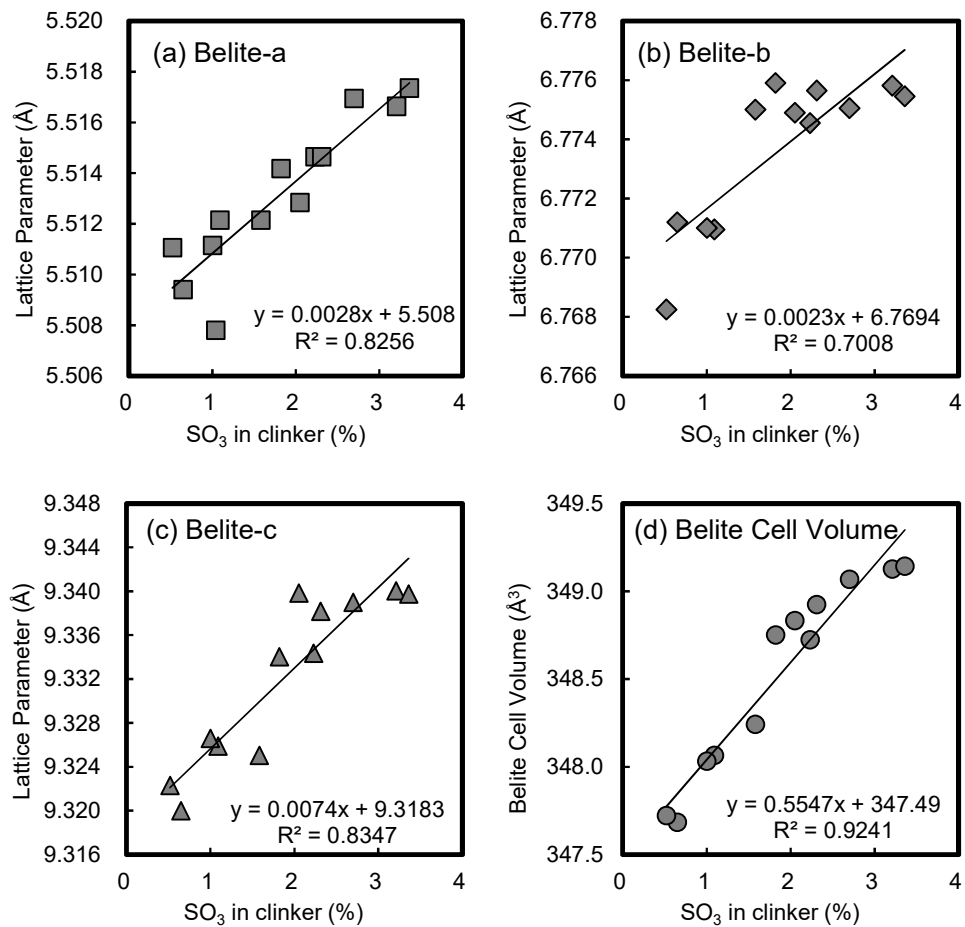


Fig. 4.3-11 Influence of clinker  $\text{SO}_3$  on belite lattice parameter and cell volume  
(a) a-axis, (b) b-axis, (c) c-axis, and (d) Cell volume.

#### 4.4 実機製造した三酸化硫黄の高いクリンカーから試製したセメントの特性

##### (1) はじめに

三菱マテリアル株式会社九州工場の実機ロータリーキルンにて廃セッコウボードを投入して製造した  $\text{SO}_3$  の高いクリンカーについて、2.2 節で示した方法でセメントを試製し、その物理性状を確認した[4-54]。

##### (2) クリンカーの分析結果

Table 4.4-1 から Table 4.4-3 に、クリンカーの化学組成、Bogue 式による鉱物組成および XRD/Rietveld 法による鉱物組成などを示す。 $\text{SO}_3$  に対する鉱物組成への影響は、これまでの知見と同じような傾向を示した。Fig. 4.4-1 に、クリンカーの光学顕微鏡観察組織を示す。 $\text{SO}_3$  の高いクリンカーは、エーライトが少なくビーライトが多い特徴が認められるが、各鉱物の粒子径などクリンカーの組織に大きな違いは認められなかった。

Table 4.4-1 Chemical composition of clinker (%).

Clinker	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
Base	0.11	21.12	5.90	3.00	66.42	1.22	1.16	0.28	0.41	0.30	0.13	0.08
High-SO <sub>3</sub>	0.16	20.87	5.86	3.04	65.64	1.22	2.27	0.30	0.39	0.31	0.14	0.09

f.CaO=0.64%(Base), 0.48%(High-SO<sub>3</sub>)

Table 4.4-2 Clinker modulus and mineral composition.

Clinker	Modulus (-)				Mineral Composition (%)			
	HM	SM	IM	AI	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF
Base	2.21	2.37	1.97	3.58	65.9	10.8	10.6	9.1
High-SO <sub>3</sub>	2.20	2.34	1.93	3.56	64.9	10.9	10.4	9.3

Table 4.4-3 Mineral composition by QXRD and water solubl alkali (%).

Clinker	Alite	Belite	Aluminate			Ferrite	Anhydrate	Water Solubl Na <sub>2</sub> Oeq**
			Cubic	Ortho.	Total			
Base	63.5 (21*)	17.2	7.2	2.2	9.4	8.9	-	0.40
High-SO <sub>3</sub>	59.5 ( 7*)	22.5	5.9	1.3	7.2	9.3	0.7	0.40

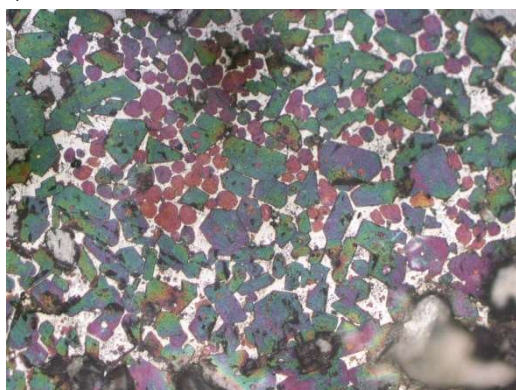
\*M3/ (M1+M3) ratio (%)

\*\* ASTM C 114-18 “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement”

### (3) セメントの試験水準

Table 4.4-4 および Fig. 4.4-2 に、試製したセメントについて、クリンカー中の SO<sub>3</sub> とセメント中の SO<sub>3</sub> の水準を示す(図中の ■印はベースクリンカー、○印は高 SO<sub>3</sub> クリンカーを使用したセメント)。高 SO<sub>3</sub> クリンカーについては、セッコウ添加量を 3 水準設けて、セメント中の SO<sub>3</sub> 量を調整した。セメントの試製方法および性状の評価方法は、2.2 節に示した方法と同じとした。

(a) Base clinker



(b) High-SO<sub>3</sub> clinker

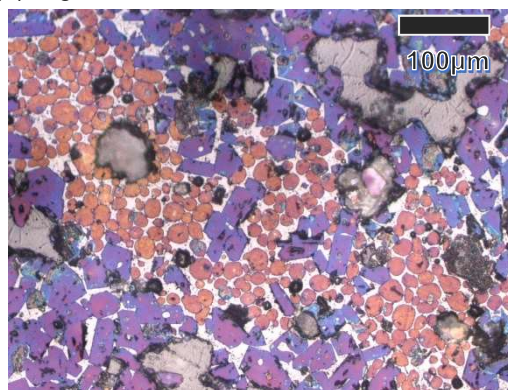


Fig. 4.4-1 Optical microscopic image of clinkers.



Table 4.4-4 SO<sub>3</sub> content in clinker and cement.

Sample	SO <sub>3</sub> (%)		
	Clinker	Gypsum	Cement
Base	1.16	1.24	2.40
SO <sub>3</sub> =2.4	2.27	0.13	2.40
SO <sub>3</sub> =3.0		0.60	2.95
SO <sub>3</sub> =3.5		1.24	3.51

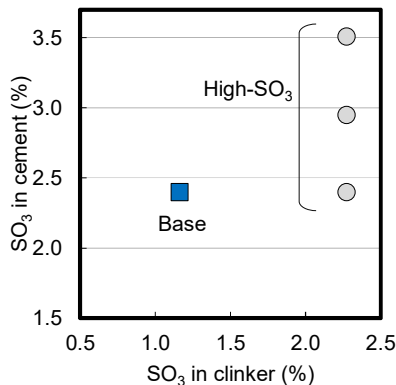


Fig. 4.4-2 Experimental level of cement.

(4) 試験結果

Fig. 4.4-3 から Fig. 4.4-6 に、試製セメントの凝結、強さおよびモルタルの乾燥収縮を示す。クリンカー中の SO<sub>3</sub> がセメントの性状に及ぼす影響は、2.3 節に示した電気炉焼成によるクリンカーを使用した場合とおおむね同様の傾向が認められた。

セメント中の SO<sub>3</sub> が同じ場合、高 SO<sub>3</sub> クリンカーから試製したセメントの凝結はやや短かったが、添加セッコウにより調整できた。また、高 SO<sub>3</sub> クリンカーから試製したセメントの材齢 3 日の強さは、現行品より若干低かった一方で、材齢 28 日の強さは現行品を上回った。これらの違いは、いずれも添加セッコウにより調整可能であった。高 SO<sub>3</sub> クリンカーから試製したセメントの乾燥収縮は、セメント中の SO<sub>3</sub> が同じ場合、現行品よりやや大きかった。クリンカー中の SO<sub>3</sub> の方が、セッコウ由来の SO<sub>3</sub> より収縮低減効果が低いことが確認できた。これについても、添加セッコウを調節することで変化を抑制できることを確認した。これらの物性への SO<sub>3</sub> による影響の違いは、主としてクリンカー中の SO<sub>3</sub> と添加セッコウの溶出速度の違いによるものと考えられる。

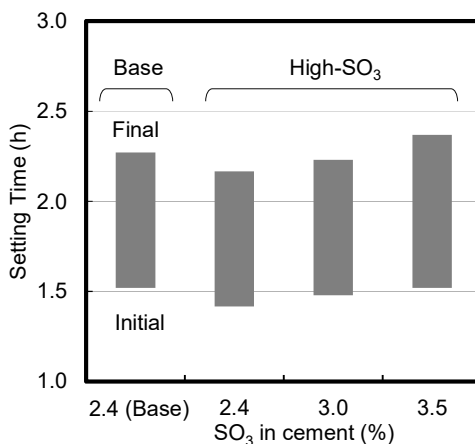


Fig. 4.4-3 Cement setting time.

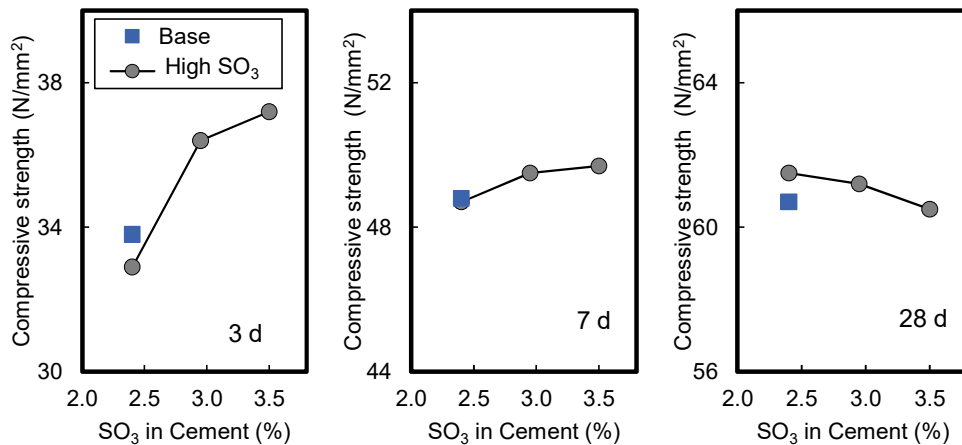


Fig. 4.4-4 Cement compressive strength.

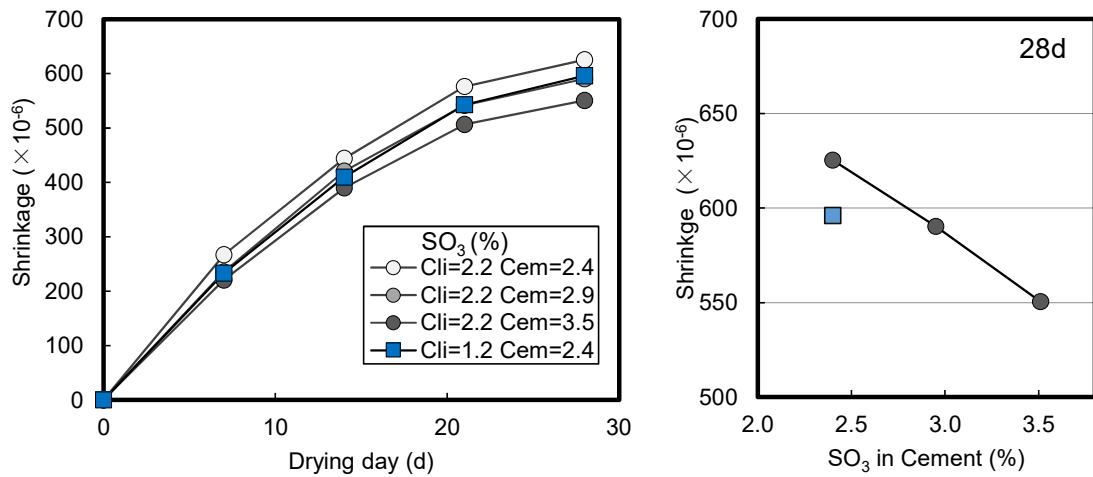


Fig. 4.4-5 Drying shrinkage of cement mortar.

#### 4.5 まとめ

廃セッコウボードを実機のロータリーキルンに投入することで製造した高 SO<sub>3</sub> クリンカーの鉱物学的特性を調査した結果、以下の知見が得られた。

- (1) クリンカー中の SO<sub>3</sub> が 1.6% 以上で検出された無水セッコウは、廃セッコウボード中のセッコウが残留したものではなく、平衡的に生成したと考えられた。
- (2) 廃セッコウボードの投入量を増やしても、クリンカー中の f.CaO は増加せず、分解して生成した f.CaO はクリンカー鉱物に取り込まれたものと考えられた。
- (3) SO<sub>3</sub> が鉱物組成およびエーライトの多形に及ぼす影響は、電気炉やオイルコックスを使用して SO<sub>3</sub> を増やしたクリンカーに関する既往の研究結果と一致した。
- (4) SO<sub>3</sub> の増加に伴うビーライトの格子定数の増加は、置換固溶する硫黄およびアルミニウムとシリコンの平均的な原子の大きさの差に関係すると考えられた。

(5) 廃セッコウボード投入により  $\text{SO}_3$  を高めたクリンカーを使用したセメントの性状は、電気炉を使用して調製したものと同様の傾向であった。

廃セッコウボードに由来する  $\text{SO}_3$  が、クリンカーの鉱物組成や結晶構造に及ぼす影響は、電気炉焼成やオイルコークスにより  $\text{SO}_3$  を高めた場合と同じ挙動を示した。このことから、廃セッコウボードはロータリーキルン内で完全に分解して安定的にクリンカーに取り込まれたものと考えられる。

#### 参考文献(4章)

- [4-1] 国土交通省: 「廃石膏ボード現場分別解体マニュアル」平成 24 年 3 月
- [4-2] 石膏ボード工業会: 「石膏ボードハンドブック」第 5 章環境偏 p.200,平成 28 年 4 月.
- [4-3] 環境省: 「廃石膏ボードのリサイクルの推進に関する検討調査」平成 14 年 12 月
- [4-4] Y. Inoue: “Mechanism of strong hydrogen sulfide gas formation in inert industrial waste landfill sites and counter measures,” Research Report from the National Institute for Environmental Studies, Japan, No. 188, R188 - 2005, (2005).
- [4-5] H. Asakura: “Sulfate and organic matter concentration in relation to hydrogen sulfide generation at inert solid waste landfill site - Limit value for gypsum,” Waste Management, Vol. 43, pp. 328 - 334, (2015).
- [4-6] W. Sun and M. A. Barlaz: “Measurement of chemical leaching potential of sulfate from landfill disposed sulfate containing waste, Waste Management, Vol. 36, pp. 191 - 196, (2015).
- [4-7] 遠藤和人、中川美加子、肴倉宏史、井上雄三、井 真宏、杉原元一: 「再生石こう・石灰系地盤改良における硫化水素ガス発生挙動に関する研究」、材料、Vol. 61, No. 1, pp. 31 - 36, (2012).
- [4-8] C. Chandara, K. A. M. Azizli, Z. A. Ahmad and E. Sakai: “Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement,” Waste Management, Vol. 29, pp. 1675 - 1679, (2009).
- [4-9] T. Raghavendra and B. C. Udayashankar: “Engineering properties of controlled low strength materials using flyash and waste gypsum wall boards,” Construction and Building Materials, Vol. 101, Part 1, pp. 548 - 557, (2015).
- [4-10] セメント協会: 「セメントハンドブック」、セメント協会(2020).
- [4-11] M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin and H. Bolio: “Sustainable cement production - present and future,” Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 642 - 650, (2011).
- [4-12] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka and Y. Kishimoto: “Influence of Minor Elements in Clinker on the Properties of Cement: A New Approach for Application to Commercial Cement Manufacturing,” Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 32, pp. 647 - 652, (2007).

- [4-13] E. Gartner and H. Hirao: "A review of alternative approaches to the reduction of CO<sub>2</sub> emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete," *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 126 - 142, (2015).
- [4-14] M. Schneider: "Process technology for efficient and sustainable cement production," *Cement and Concrete Research*, Vol. 78, pp. 14 - 23, (2015).
- [4-15] F. M. Miller, G. L. Young and M. v. Seebach: "Formation and Techniques for Control of Sulfur Dioxide and Other Sulfur Compounds in Portland Cement Kiln Systems," R&D Serial No. 2460, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, USA, (2001)
- [4-16] L. Danuvola and W. Freimann: "Chlorine bypass," *World Cement*, Vol. 37, pp. 107 - 111, (2006).
- [4-17] A. K. Chatterjee: "Chemistry and engineering of the clinkerization process - Incremental advances and lack of breakthroughs," *Cement and Concrete Research*, Vol. 41, pp. 624 - 741, (2011).
- [4-18] W. A. Klemm, I. Jawed and K.J. Holub: "Effect of calcium fluoride mineralization on silicate and melt formation in Portland cement clinker," *Cement and Concrete Research*, Vol. 9, pp. 489 - 496, (1979).
- [4-19] I. Odler and H. Zang: "Investigation on high SO<sub>3</sub> Portland cement clinkers," *World Cement Research and development*, pp. 73 - 77 (1996).
- [4-20] M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas and T. Vazquez: "CaF<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> in white cement clinker production, *Advances in Cement Research*, Vol. 9, pp. 105 - 113, (1997).
- [4-21] G. K. Moir and F. P. Glasser: "Mineraliser, modifiers and activators in the clinkering process," *Proc. 9th ICCR*, Vol. I, New Delhi, pp. 125 - 152, (1992).
- [4-22] M. Yamashta, and H. Tanaka: "Low-temperature burnt Portland cement clinker using mineralizer," *Cement Science and Concrete Technology*, Vol. 65, pp. 82 - 87, (2011).
- [4-23] H. E. Borgholm, D. Herfort, and S. Rasmussen: "A new blended cement based on mineralised clinker, *World Cement*, Vol. 8, pp. 27 - 33, (1995).
- [4-24] M. Yamashita, Y. Koga, H. Tanaka, Y. Nakanishi: "Conditions of sample preparation for quantitative X-ray diffraction of cement clinker," *Cement Science and Concrete Technology*, Vol. 63, pp. 49 - 54, (2009).
- [4-25] 市川牧彦、池田 進、小向 雄人: 「エーライトの M3, M1 相比率の測定手法と強度発現性に及ぼす影響」, *セメント・コンクリート論文集*, Vol. 48, pp. 76 - 81, (1994).
- [4-26] I. Jawed, and J. Skalny: "Alkalies in Cement: A review, 1, Forms of Alkalies and their effect on clinker formation, *Cement and Concrete Research*, Vol. 7, No. 6, pp. 719 - 730, (1977).
- [4-27] T. Newkirk: "Effect of SO<sub>3</sub> on the alkali compounds of Portland cement clinker,"

Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 47, No. 5, pp. 349 - 356, (1951).

- [4-28] W. J. McCoy and O. L. Eshenour: "Significance of total and water soluble alkali contents of cement," Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Supplementary Paper ||-4, pp. 437 - 443, (1968).
- [4-29] P. Barkakati, D. Bordoloi, S. Bandyopadhyay and UC. Borah: "Physico-chemical characteristics of cement produced using sulfur bearing fuels in the back meal process for cement manufacture," Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 5, pp. 1185 - 1194 (1993).
- [4-30] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka and Y. Kishimoto: "Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement," Cement Science and Concrete Technology, Vol. 56, pp. 9 - 16, (2002).
- [4-31] S. Horkoss, R. Lteif and T. Rizk: "Influence of the clinker  $SO_3$  on the cement characteristics," Cement and Concrete Research, Vol. 41, pp. 913 - 919, (2011).
- [4-32] X. Li, W. Xu, S. Wang, M. Tang and X. Shen: "Effect of  $SO_3$  and MgO on Portland cement clinker phase and alite polymorphism," Construction and Building Materials, Vol.58, pp. 182 - 192, (2014).
- [4-33] E. M. Gartner and F. J. Tang: "Formation and properties of high sulfur Portland cement clinkers," Il Cemento, Vol. 84, pp. 141 - 165, (1987).
- [4-34] C. Twomey, C. Birkinshaw and S. Breen: "The identification of sulfur containing phases present in cement clinker manufactured using a high sulfur petroleum coke fuel," Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 79, No. 5, pp. 486 - 490, (2004).
- [4-35] H. F. W. Taylor: "Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers," Cement and Concrete Research, Vol. 29, pp. 1173 - 1179, (1999).
- [4-36] D. Herfort, J. Soerensen and E. Couthard: "Mineralogy of sulfate rich clinker and the potential for internal sulfate attack," World Cement Research and Development, Vol. 28, No. 5, pp. 77 - 85 (1997).
- [4-37] D. Herfort: "Distribution of sulfates in Portland cement clinker, International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation," Villars, Switzerland, 4 - 6 September, (2002).
- [4-38] F. M. Miller, F. J. Tang: "The distribution of sulfur in present- day clinkers of variable sulfur content," Cement and Concrete Research, Vol. 26, No. 12, pp. 1821 - 1829 (1993).
- [4-39] G. K. Moir: "Improvements in the early strength properties of Portland cement," Philos. Trans. R. Soc. Lond., A 310, pp. 127 - 138, (1983).
- [4-40] D. S. Fortsch: "The effects of excess sulfur on clinker properties," Conference

- Record, Cement Industry Technical Conference, IEEE-IAS/Portland Cement Association, pp. 103 - 109, (2004).
- [4-41] J. Mander, L. Adams and E. Larkin: "A method for the determination of some minor compounds in Portland cement and clinker by X-ray diffraction," *Cement and Concrete Research*, Vol. 4, pp. 533 - 544, (1974).
- [4-42] W. Gutt and M. A. Smith: "Studies of the role of calcium sulfate in the manufacture of Portland cement clinker," *Transactions of the British Ceramic Society*, vol. 67, No.10, pp. 487 - 510, (1968).
- [4-43] S. Horkoss: "OPC Clinker with high SO<sub>3</sub>," *World Cement*, July, pp. 71 - 74, (2004).
- [4-44] J. Strunge, D. Knofel, I. Dreizler: "Influence of alkali and sulfur on the properties of cement, Part 1: effect of the clinker SO<sub>3</sub> content on the cement properties," *Zement, Kalk, Gips*, Vol. 3, pp. 150 - 158, (1985).
- [4-45] O. Andac and F. P. Glasser: "Microstructure and Microchemistry of Calcium Sulfoaluminate Cement," *Material Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 370, pp. 135 - 142, (1995).
- [4-46] L. Bonafous, C. Bessada, D. Massiot, J. Coutures, B. L. Holland and P. Colombet: "29Si MAS NMR study of dicalcium silicate: the structural influence of sulfate and alumina stabilizers," *Journal of the American Ceramic Society* 78, No. 10, pp. 2603 - 2608, (2005).
- [4-47] I. Maki and K. Goto: "Factors influencing the phase constitution of alite on portland cement clinker," *Cement and Concrete Research*, Vol. 12, pp. 301 - 308 (1979).
- [4-48] A. Emanuelson, S. Hansen and E. Viggh: "A comparative study of ordinary and mineralized Portland cement clinker from two different production units: Part 1. Composition and hydration of the clinkers," *Cement and Concrete Research*, Vol. 33, pp. 1613 - 1621, (2003).
- [4-49] K. Morsli, A. G de la Torre, M. Zahir and M. A. G, Aranda: "Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers," *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 639 - 646, (2007).
- [4-50] W.G. Mumme, R.J. Hill, G. Bushnell-Wye and E.R. Segnit: "Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases," *Neues Jahrbuch fuer Mineralogie - Abhandlungen*, Vol. 169, No. 1, pp. 35 - 68, (1995).
- [4-51] F. R. D. Andrade, S. D. Gomes, M. Pecchio, Y. Kihara, F. M. S. Carvalho and J. R. Matos: "Effect of sulfur on the polymorphism and reactivity of dicalcium silicate of Portland clinker," *Ceramica*, Vol. 57, pp. 129 - 135, (2011).
- [4-52] 庄野 安彦、床次 正安: 「入門 結晶化学 (材料学シリーズ)」内田老鶴圃、(2009).

- [4-53] R. D. Shannon: "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Crystallographica Section A*, Vol. 32, No. 5, pp. 751 - 767, (1976).
- [4-54] M. Yamashita, H. Kadota, T. Harada and H. Tanaka: "Influence of High-SO<sub>3</sub> Clinker on Cement Physical Properties," 28th Biennial National Conference of the Concrete Institute of Australia and the 3rd International Congress on Durability of Concrete (ICDC), 23 -25 Oct. 2017 Adelaide Convention Centre, (2017).

## 第5章 クリンカー中の三酸化硫黄が被粉碎性および二酸化炭素排出量に及ぼす影響

### 5.1 はじめに

エネルギー多量消費産業であるセメント製造業において、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の発生量の削減は重要な課題の1つである。クリンカーの焼成工程では、一般に乾式プロセスで1トンあたり3000~4000MJの熱エネルギーを必要とし[5-1]、微粉炭に換算して120~150kgを消費し、300~400kgのCO<sub>2</sub>を発生させている[5-2]。熱エネルギーを削減してCO<sub>2</sub>発生量を抑制する手段として、セメントクリンカーの低温焼成が考えられる。これは、鉱化剤としてフッ化カルシウム(CaF<sub>2</sub>)および硫酸カルシウム(CaSO<sub>4</sub>)を使用することで、クリンカーの液相の粘性や表面張力を低め、焼成温度を低める技術である[5-3, 5-4, 5-5, 5-6]。これまでの研究において、鉱化剤としてフッ素(F)および三酸化硫黄(SO<sub>3</sub>)をクリンカー中各々0.067%および2.0%程度にまでに高めることで、セメントの品質を維持した状態で焼成温度を100℃低減できることがわかった[5-7]。クリンカーの焼成温度の100℃低減に相当する熱エネルギーの削減量は、計算により2~3% [5-8]、実測で5%とする研究も報告されている[5-9]。低温焼成を実現するためには、ロータリーキルン内にFやSO<sub>3</sub>を安定的に供給し一定レベルに保つ必要がある。セメント工場では原料中のFを高めることは比較的容易であり、実機での適応例がある[5-10]。また、近年、廃セッコウボードをキルンに直接投入することにより、硫黄分を安定的に供給できる手法が確立された[5-11]。このことから、上記鉱化剤成分のコントロールにより低温焼成は実現可能と考えられる。

一方で、鉱化剤成分であるSO<sub>3</sub>を高めるとクリンカーの被粉碎性が低下する[5-12]。セメント1トンの製造に必要な電力消費量は、110~130kWhであり、このうち30~50kWhがクリンカーの粉碎工程で消費されている[5-13]。このため、クリンカー中のSO<sub>3</sub>の増加による被粉碎性の低下がCO<sub>2</sub>排出量の増加に及ぼす影響は、無視できないと思われる。クリンカー中のSO<sub>3</sub>の増加により、焼成エネルギーに由来するCO<sub>2</sub>を削減しても、粉碎による電力エネルギーに由来するCO<sub>2</sub>を高めてしまう可能性がある。このことから、SO<sub>3</sub>の増加による粉碎エネルギーの増加およびCO<sub>2</sub>の増加量を定量的に比較検討しておく必要がある。

クリンカー中のSO<sub>3</sub>の増加が被粉碎性を低下させることに関しては、様々な研究が認められる。SO<sub>3</sub>の増加により鉱物組成が変化し[5-14]、靱性の高いビーライトが高まるためとの研究がある[5-15]。また、ビーライト自体の増加ではなく、そのクラスターが高まることが要因とする研究も認められる[5-16, 5-17]。SO<sub>3</sub>が増加すると、焼成帯においてクリンカー融液の量や粘性が変化し、クリンカーの空隙構造が変化することも考えられている[5-18]。クリンカーの被粉碎性は、化学成分だけでなく、焼成条件にも依存するためである[5-19, 5-20]。オイルコークスを使用して焼成する場合、焼成温度プロファイルが変化してクリンカーの造粒性状が変化し、これが被粉碎性に影響する可能性も考えられる[5-17]。また、SO<sub>3</sub>により鉱物そのものの硬度が高まる可能性も考えられるが、これについて言及した研究は少ない。

オイルコークスを使用してSO<sub>3</sub>を高めた実機クリンカーについて、被粉碎性への影響を調査した研究が認められる[5-21]。しかし、廃セッコウボードを投入してSO<sub>3</sub>を高めたクリ



ンカーについて被粉碎性への影響や CO<sub>2</sub> 排出量に及ぼす影響を調べた研究はない。そこで、本研究では、実機キルンにおいて廃セッコウボードを使用して SO<sub>3</sub> を高めたクリンカーについて、鉱物組成、空隙構造および鉱物の硬度を調査した。また、被粉碎性を定量的に評価するために、Bond の粉碎仕事指数を求めた。次いで、消費する粉碎エネルギーの増加量から CO<sub>2</sub> 排出量への影響を推定した。推定した CO<sub>2</sub> 排出量の増加量と低温焼成による CO<sub>2</sub> 低減効果と比較し、SO<sub>3</sub> を鉱化剤として使用することによる、クリンカーの低温焼成の実効的な効果を算定することとした。

## 5.2 実験

### 5.2.1 使用材料

本試験で使用したクリンカーは、三菱マテリアル株式会社九州工場で作成されたもので、熱エネルギー源としてオイルコークスを使用している。クリンカー中の SO<sub>3</sub> は、廃セッコウボード粉の投入量で調整し、1.1～2.3%の範囲であった。Table 5.2-1 に、本試験で使用したクリンカーの化学組成と鉱物組成を示す。クリンカーの化学組成および f.CaO は、JIS R 5204 : 2002 「セメントの蛍光 X 線分析方法」およびセメント協会標準試験方法 JCAS I-01 「遊離酸化カルシウムの定量方法」により求めた。

Table 5.2-1(a) Chemical compositions of the clinker samples (%).

Clinker	LOI	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
A	0.33	21.05	5.84	3.11	65.57	1.56	1.12	0.32	0.38	0.30	0.12	0.11
B	0.26	21.15	5.82	3.06	65.57	1.55	1.23	0.31	0.36	0.30	0.12	0.11
C	0.37	21.23	5.88	3.01	64.93	1.53	1.49	0.35	0.40	0.30	0.12	0.11
D	0.34	21.12	5.70	3.08	65.04	1.56	1.55	0.34	0.36	0.30	0.14	0.11
E	0.34	20.86	5.67	2.93	64.93	1.53	2.25	0.32	0.40	0.29	0.12	0.11

Table 5.2-2(b) Moduli and mineral compositions of the clinker samples.

Clinker	Moduli (-)			Mineral compositions (%)*				f.CaO (%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	
	HM	SM	IM	AI	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A			C <sub>4</sub> AF
A	2.19	2.35	1.88	3.60	63.2	12.8	10.2	9.5	0.5	2.19
B	2.18	2.38	1.90	3.63	62.6	13.5	10.2	9.3	0.5	2.19
C	2.16	2.39	1.95	3.61	59.1	16.4	10.5	9.2	0.6	2.19
D	2.17	2.41	1.85	3.70	61.5	14.2	9.9	9.4	0.6	2.19
E	2.20	2.43	1.93	3.68	63.4	12.0	10.1	8.9	0.5	2.19

\*:JIS R 5210

### 5.2.2 クリンカーの粒子径と空隙構造

クリンカー約 20kg を 6kg まで縮分し、均一化したものを粒径測定用に使用した。空隙構造の測定に使用するクリンカーは、これをジョークラッシャーにて破碎し、網ふるいにて

2.5~5mm になるように調製した。次いで、水銀吸着ポロシメータ(サーモフィッシャーサイエンティフィック社製 Pascal 140/240, Waltham, MA)を使用して細孔径分布を求めた。

### 5.2.3 クリンカーの鉱物組成および水溶性アルカリ

前節で縮分したクリンカーをジョークラッシャーにより 5mm ふるい全通となるまで破碎した後、ディスクミルを使用して所定の粉末度となるまで粉碎した。クリンカー粉末の粉末度は JIS R 5201:2015 「セメントの物理試験方法」によるブレン比表面積が 3500 - 4000 cm<sup>2</sup>/g となるように調整した。クリンカーの鉱物組成は、ブルカージャパン社製の粉末 X 線回折装置 D8 ADVANCE を使用し、同社製 Rietveld 解析ソフト TOPAS Ver. 3 を用いて鉱物組成や格子定数を測定した。XRD/Rietveld 法による鉱物の定量対象は、エーライト、ビーライト、アルミネート(斜方晶および直方晶)およびフェライトとした。本試験では、SO<sub>3</sub>が 2.2%の水準でも無水セッコウのピークは明確でなかったため、定量対象から外した。また、上記の測定方法は既往研究[5-22]と同じとした。クリンカー中の水溶性アルカリは ASTM C 114-18 “Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement”に従って求めた。水溶性アルカリは、全て硫酸塩として存在していると仮定した。

### 5.2.4 クリンカー鉱物のビッカース硬度と組織観察

クリンカー中のビーライトについて、ビッカース硬度を測定した。ジョークラッシャーおよび網ふるいにて 2.5~5mm となるように調製したクリンカー粒子を樹脂に包埋した。樹脂が硬化した後、ダイヤモンドカッターで切断し、機械的に研磨した。次いで、アルミナ粉末( $\phi$  0.05  $\mu$  m)により仕上げ研磨を実施した。上記研磨工程では、エタノールおよびエタノールとエチレングリコール混合物を潤滑剤として用いた。ビッカース硬度は、研磨したクリンカー鉱物に対して印加荷重 0.49N および圧子の保持時間 15s の条件で測定した。測定は、7×7 のグリッドの 49 ポイントとし、測定間隔は 50  $\mu$  m とした。ビッカース硬度測定後に、SEM(SEM; FEI Quanta FE-SEM : 30kV)にて表面組織を観察した。

### 5.2.5 Bond の粉碎仕事指数

岩石や鉱石などの固体物質を粉碎する際に、単位比表面積の増加量とこれに必要な仕事量(エネルギー)には一定の関係があるとされている。Bond は、全ての粉碎は無限に大きい粒子(固体)を粒子径がゼロの無限個数の粒子に粉碎する途中の現象であるとし、碎料の粉碎抵抗(粉碎しにくさ)を表す実用的な粉碎仕事指数(Wi)を以下のように提案した[5-23]。

$$W = W_i \left( \frac{10}{\sqrt{P}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right) \quad (\text{式 5-1})$$

ここに、  
 W : 粉砕仕事量 (kWh/t),  
 W<sub>i</sub> : 粉砕仕事指数 (kWh/t),  
 F : 粉砕前の 80%通過粒子径 (μm)  
 P : 粉砕後の 80%通過粒子径 (μm)

Bond の粉砕に関する理論によると、工業的な所要粉砕仕事量 W(kWh/t)は、粉砕前後の 80%通過粒子径 F および P が一定の時に、粉砕仕事指数 W<sub>i</sub> に比例する。粉砕仕事指数 W<sub>i</sub> は碎料の粉砕抵抗を表わす指数で物質に固有の物性値である[5-24]。Bond の粉砕仕事指数は、粉砕に要するエネルギー推定に広く使用されている。JIS M 4002:2000 「粉砕仕事指数の試験方法」により試験方法が規定され、W<sub>i</sub> の算出には次式が使われる。

$$W_i = \frac{1.1 \times 44.5}{P_1^{0.23} G_{bp}^{0.82} \left( \frac{10}{\sqrt{P'}} - \frac{10}{\sqrt{F}} \right)} \quad (\text{式 5-2})$$

ここに、

W<sub>i</sub> : 粉砕仕事指数 (kWh/t)  
 P<sub>1</sub> : 粉砕試験のふるい分けに使ったふるいの目開き(μm)  
 G<sub>bp</sub> : ミル 1 回転あたりの粒径 P<sub>1</sub>ふるい下質量 (g/rev)  
 F : 粉砕前の 80%通過粒子径 (μm)  
 P' : 粉砕後の 80%通過粒子径 (μm).

Fig. 5.2-1 に、試験法の概念図を示す。G<sub>bp</sub>は、ボールミル 1 回転当たりのふるい目開き P<sub>1</sub>以下の生成量で、ボールミル粉砕能とされている。G<sub>bp</sub>は、P<sub>1</sub>ふるい下の生成量に対する繰り返し粉砕する量の割合(循環率)が 2.5 となるように粉砕条件を調整しながら求める必要がある。

本試験では、粉砕試験のふるい分けに使ったふるいの目開きは 90 μm とした。試験用ボールミルは、内径 305mm および長さ 305mm の鉄製円筒状のものを使用し、規格に適合する直径 15.9~36.5mm サイズのボールを 285 個(計 21kg)使用した。また、ボールミルの回転速度は 70 rev/min 一定とした。

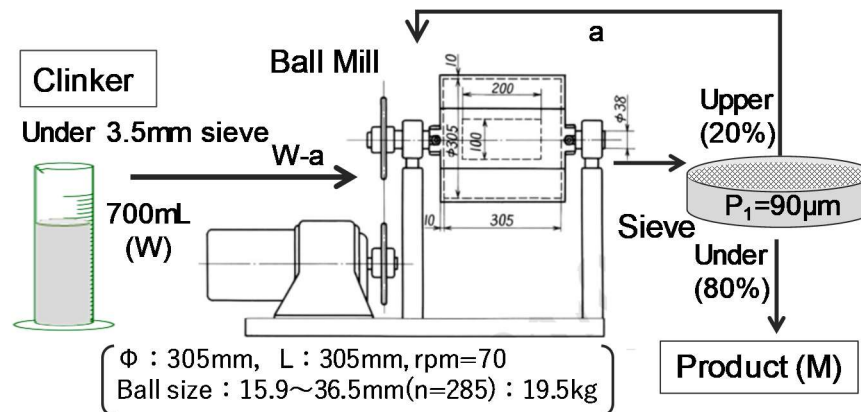


Fig. 5.2-1 Image of testing procedure for work index

### 5.3 結果と考察

#### 5.3.1 クリンカーの造粒性と空隙

クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が多い場合、ロータリーキルン内の焼成帯において生成する液相の粘性や表面張力に影響を及ぼし、クリンカーの造粒性に影響することが考えられる。 $\text{SO}_3$ を増やしたクリンカーは、 $\text{SO}_3$ が少ないものに比較してクリンカー粒子が小さくダスト状であることが報告されている[5-21]。粒形が小さくダスト状のクリンカーは塊状のものに比較して、被粉碎性は低下するとされている[5-25][5-17]。

本研究では、採取したクリンカーについて、2.5mm および 5.0mm ふるい通過分を測定し、造粒性状を比較した(Fig. 5.3-1)。 $\text{SO}_3$ が 2.3%のクリンカーは他のものより粒子が小さいものが多かったが、他のものについては $\text{SO}_3$ とふるい残分との相関は認められなかった。造粒性は、 $\text{SO}_3$ などの化学成分の他に、昇温速度、焼成時間、焼成温度および冷却速度などの焼成温度プロファイルの影響を受けると考えられる。このことから、既往の研究で報告されている  $\text{SO}_3$ による粒子径の影響は、オイルコークスと微粉炭との焼成条件の違いも反映された可能性がある。

一般的に、電気炉で焼成したクリンカーは、焼成後に収縮が認められ、かさ密度が大きくなる[5-26]。かさ密度が大きいことは、空隙量が少ないことを意味し、被粉碎性は低下する。Fig. 5.3-2 に、 $\text{SO}_3$ が異なるクリンカーの細孔径分布を示す。また、Fig. 5.3-3 に、クリンカー中の  $\text{SO}_3$ と積算細孔量との関係を示す。クリンカー中の  $\text{SO}_3$ と細孔径分布および積算細孔量との明確な関係は認められなかった。電気炉焼成による静的な焼成とロータリーキルンでのクリンカリングをともなう動的な焼成では、焼成物であるクリンカーの性状が異なる可能性がある。

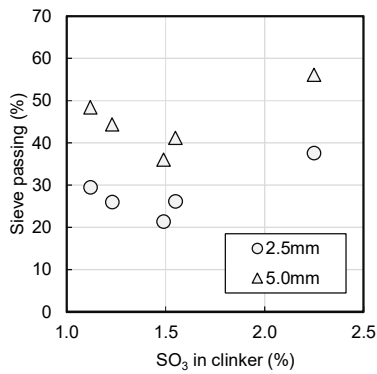


Fig. 5.3-1 Relationship between the SO<sub>3</sub> content in the clinker and the particle size.

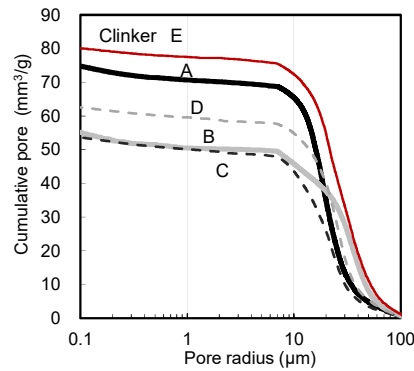


Fig. 5.3-2 Pore size distribution for clinker.

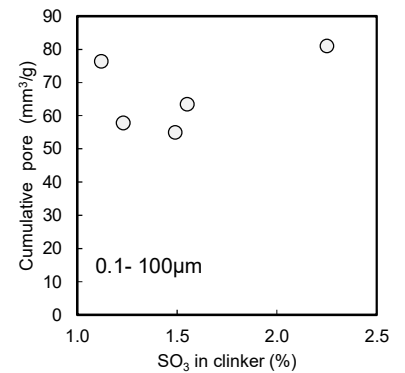


Fig. 5.3-3 Relationship between the SO<sub>3</sub> content in the clinker and the cumulative pore volume.

### 5.3.2 鉱物組成

Fig. 5.3-4 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と粉末 X 線回折で測定した鉱物組成との関係を示す。SO<sub>3</sub> の増加にともなうクリンカーの鉱物組成の変化は、これまでの研究結果とよく整合した[5-11, 5-27, 5-28, 5-29]。Fig. 5.3-5 に、水溶性アルカリ量(Table 5.3-2)から計算した、クリンカー中の硫酸アルカリ(SO<sub>3</sub> 換算)を示す。クリンカー中の SO<sub>3</sub> の増加にともなって、硫酸アルカリとして存在する SO<sub>3</sub> はわずかに増加した。回帰線の傾きより、全 SO<sub>3</sub> が 1%増加による硫酸アルカリとして存在する SO<sub>3</sub> の増加量は 0.09%であり、既往の知見[5-25]と整合した。硫酸アルカリの生成量はわずかであり、クリンカーの被粉碎性への影響は大きくないと考えられる。

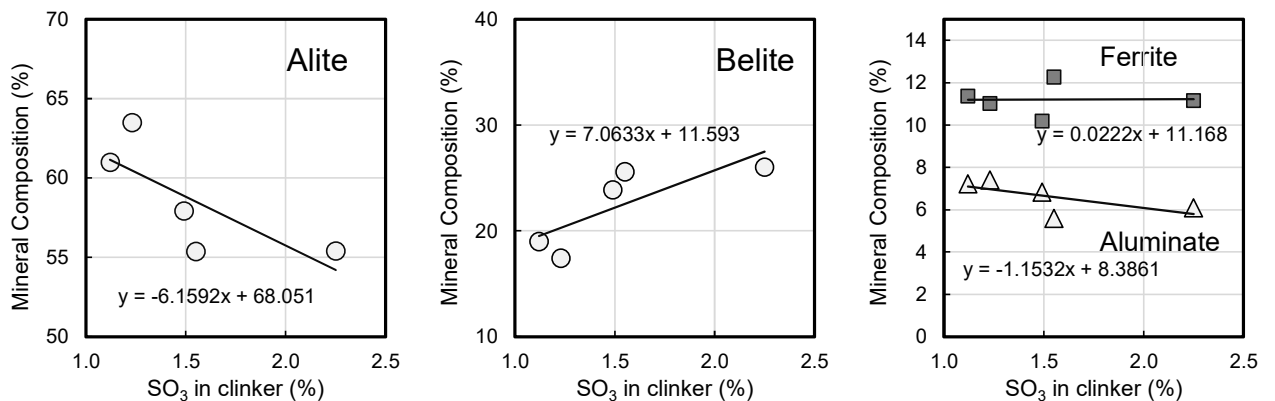


Fig. 5.3-4 Relationship between SO<sub>3</sub> in clinker and measured mineral composition.

Table 5.3-2 Water soluble alkali of clinker (%).

Clinker	ws-Na <sub>2</sub> O	ws-K <sub>2</sub> O	ws-Na <sub>2</sub> Oeq
A	0.16	0.28	0.34
B	0.16	0.26	0.33
C	0.17	0.30	0.37
D	0.18	0.30	0.38
E	0.20	0.32	0.41

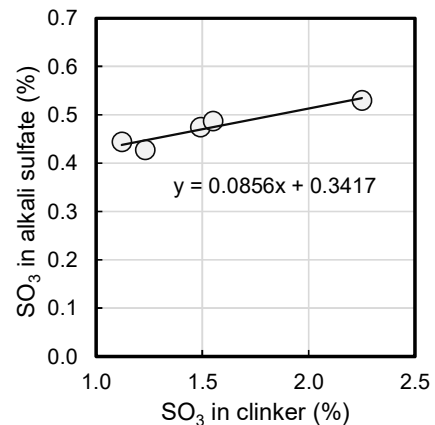


Fig. 5.3-5 SO<sub>3</sub> in alkali sulfate

### 5.3.3 ビーライトのビッカース硬度とクリンカーの組織

Fig. 5.3-6 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> とビーライトのビッカース硬度の関係を示す。図に併記したエラーバーは、測定値の標準偏差である。標準偏差は、結晶方位や研磨面における不均一性に起因するものと考えられる。ビーライトのビッカース硬度は、8.6・9.2GPa の範囲であった。測定における偏差の大きさは、クリンカー鉱物を対象に測定した研究[5-30]に比較して同等以下であった。本試験に供したクリンカーは、ビーライトのビッカース硬度がすべて標準誤差の範囲内であり、クリンカー中の SO<sub>3</sub> の影響を受けないことがわかった。クリンカー中の SO<sub>3</sub> が増加すると、ビーライトへの固溶成分が増加するが、これによりビーライト自体のビッカース硬度が変化することはないといえる。

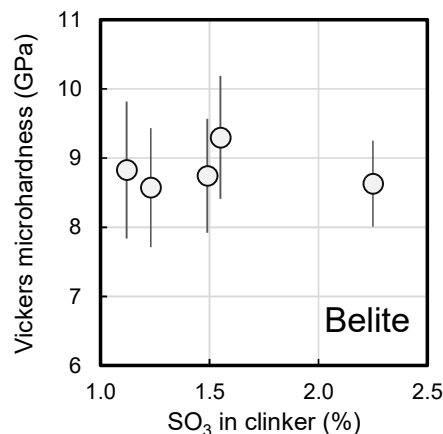


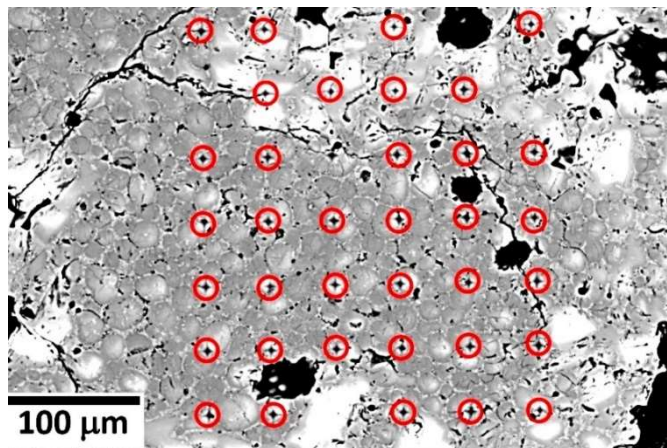
Fig. 5.3-6 Relationship between SO<sub>3</sub> in clinker and vickers micro hardness of belite.

廃セッコウボードあるいはオイルコークスの使用によりクリンカー中の SO<sub>3</sub> が増加すると、クリンカーの組織は、化学組成と焼成プロセスの両方の影響を受けると考えられる。焼成プロセスの影響は主として、熱エネルギー源の違いによるキルン内の雰囲気や温度プロ

ファイルの影響が考えられる。化学成分の作用としては、熔融液の組成や粘性に影響して結晶成長などに影響することが考えられる[5-31]。

Fig. 5.3-7 に、クリンカー研磨面の SEM 像を示す。ビーライト硬度の算出に用いたピッカース硬度測定用のダイヤモンド圧子の圧痕を赤丸で示した。過去の研究によれば、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  の増加によりシリケートの粒子径は高まるとされている[5-32, 5-33, 5-34, 5-35]。しかし、本研究においては  $\text{SO}_3$  の量と鉱物の粒子径には相関が認められなかった。試験に供したクリンカー全体において、ビーライトの粒子径は、 $10\text{-}30\ \mu\text{m}$  でありクリンカー中の  $\text{SO}_3$  に関わらず各々が集合したクラスター形態で存在していた。クリンカー鉱物の結晶粒子径は、化学成分だけではなく焼成条件にも大きく関係すると思われる[5-31]。 $\text{SO}_3$  の増加によるシリケートの粒子径への影響は、 $\text{SO}_3$  の影響だけではなく、例えばオイルコークスと微粉炭との焼成条件の違いも影響している可能性がある[5-21]。また、焼成条件だけではなく、原料の粉末度なども影響するとされる[5-36]。 $\text{SO}_3$  の増加がクリンカーの組織に及ぼす影響については、さらなる検討が必要と考えられる。

(a) Clinker A ( $\text{SO}_3=1.12\%$ )



(b) Clinker E ( $\text{SO}_3=2.25\%$ )

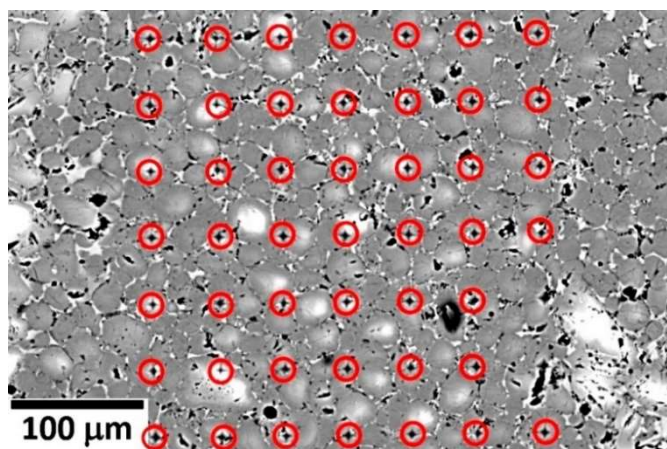


Fig. 5.3-7 clinker microstructure image.

### 5.3.4 Bond の粉砕仕事指数

Fig. 5.3-8 に、クリンカー中の SO<sub>3</sub> と Bond の粉砕仕事指数との関係を示す。クリンカー中の SO<sub>3</sub> が増加すると、粉砕仕事指数は増加した。粉砕仕事指数の増加量は、SO<sub>3</sub> が 1%あたり約 2.5kW/t であった。一般的に、クリンカー鉱物の中で最も粉砕しにくい鉱物がビーライトであり、この増加が被粉砕性を低めたと考えるのが適当である [5-15]。

Fig. 5.3-9 に、XRD/Rietveld 法により定量したビーライトと粉砕仕事指数との関係を示す。ビーライト 1%増加あたりの粉砕仕事指数の増加量は 0.32kW/h であった。粉砕仕事指数の増加は、ほとんどビーライトの増加で説明可能であり、本研究では、クリンカーの粒子径や空隙構造またはビーライトのピッカース硬度との関係は認められなかった。なお、クリンカーの空隙量は主として初期の破碎性や粗粉砕性に悪影響を及ぼし、微粉砕性への影響は小さい可能性も考えられる [5-37]。

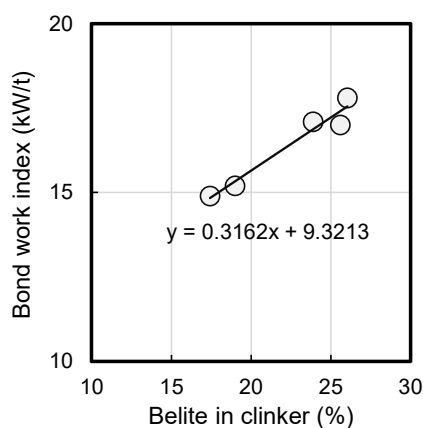
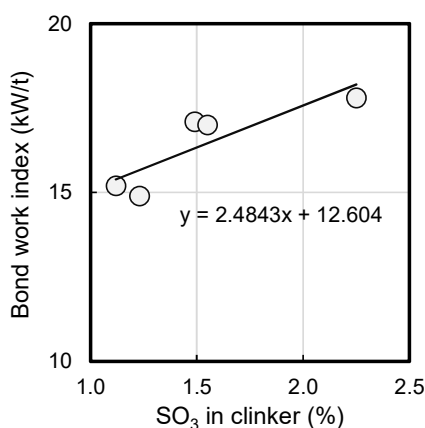


Fig. 5.3-8 Relationship between SO<sub>3</sub> content in clinker and Bond work index. Fig. 5.3-9 Relationship between SO<sub>3</sub> content in clinker and Bond work index.

### 5.4 クリンカー中の三酸化硫黄の増加と二酸化炭素排出量

鉱化剤を使用したクリンカーの低温焼成では、クリンカー中の SO<sub>3</sub> を現行の 1.0% から 2.0% に高めることを想定している。この想定にしたがって、クリンカー中の SO<sub>3</sub> を増やした場合の被粉砕性の低下による消費電力および CO<sub>2</sub> 排出量を算定した。

Table 5.4-1 に、SO<sub>3</sub> を 2.0% まで高めた低温焼成組成のクリンカーの粉砕工程における電力原単位および CO<sub>2</sub> 排出量を従来(SO<sub>3</sub>=1.0%)クリンカーの場合と比較した。低温焼成組成とすることで、焼成温度を 100℃ 低減すると、熱エネルギーの 2 - 3% 削減に相当する 5.4 - 8.2 kg-CO<sub>2</sub>/t の低減が期待されるが、SO<sub>3</sub> の増加による被粉砕性の低下により電力原単位は 3.2 kWh/t 増加し CO<sub>2</sub> は 1.3kg/t 増加する計算となった。これは、当初期待している低温焼成による CO<sub>2</sub> 低減効果を 16~24% 低めることに相当する。

鉱化剤を使用した CO<sub>2</sub> 低減効果を最大化するためには、F と SO<sub>3</sub> の組合せの最適化の検討に加えて、SO<sub>3</sub> によるクリンカーの被粉砕性低下を最小限にとどめるため、このクリンカーの粉砕



に適したボール径やボール数など仕上げミル条件を最適化する必要があると思われる[5-1, 5-38]。

Table 5.4-1 Power consumption and CO<sub>2</sub> emissions due to increased grinding energy

Clinker type	SO <sub>3</sub> (%)	Energy consumption in grind process (kWh/t) <sup>*1</sup>				Effect of low temp. burning <sup>*3</sup>	
		Wi	W	ΔW	ΔCO <sub>2</sub> (kg/t) <sup>*2</sup>	Δthermal (MJ/t)	ΔCO <sub>2</sub> (kg/t)
Current	1.0	15.1	19.4	—	—	—	—
Low temp.	2.0	17.6	22.6	+3.2	+1.3	-60~90	-5.4~8.2

\*1: F=343μm, P=30μm

\*2: emission factor 0.418kg-CO<sub>2</sub>/kWh,

\*3: Energy reduction by low temperature burning 2.2%×3000MJ/t, emission factor for pulverized coal 0.0906kg-CO<sub>2</sub>/MJ [5-39]

## 5.5 まとめ

廃セッコウボードをセメントキルンに投入してSO<sub>3</sub>を高めたクリンカーについて、Bondの粉砕仕事指数を調べた。SO<sub>3</sub>が1%増加すると、粉砕仕事指数は2.5kWh/t増加した。これは、主としてビーライトの量が増加するためで、クリンカーの粒子径や細孔径と関係は認められなかった。また、クリンカー中のSO<sub>3</sub>の増加がビーライト自身のビッカース硬度に影響することはなかった。SO<sub>3</sub>が1%増加することによる被粉砕性の低下は、1.3 kg/tのCO<sub>2</sub>を増加させる。これは、SO<sub>3</sub>の増加により期待される低温焼成による効果を、計算上16-24%低めると推定され無視できる量ではない。鉍化剤による低温焼成の効果を最大化するためには、クリンカーの被粉砕性を向上させることが重要である。

## 参考文献(5章)

- [5-1] M. Schneider: “Process technology for efficient and sustainable cement production,” Cement and Concrete Research, Vol. 78, part A, pp. 126 - 142, (2015).
- [5-2] セメント協会: 「セメントハンドブック 2018年度版」、(2018).
- [5-3] M. T. Blanco-Varela, A. Palomo, F. Puertas, and T. Vázquez: “CaF<sub>2</sub> and CaSO<sub>4</sub> in white cement clinker production,” Advances in Cement Research, Vol. 8, No. 35, pp. 105 - 113, (1997).
- [5-4] G. K. Moir and F. P. Glasser: “Mineraliser, modifiers and activators in the clinkering process,” Proceedings of the ninth international congress on the chemistry of cement, New Delhi, I, pp. 125 - 152, (1992).
- [5-5] K. Raina and K. L. Janakiraman: “Use of mineralizer in black meal process for improved clinkerization and conservation of energy,” Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 8, pp. 1093 - 1099, (1998).

- [5-6] L. Zongshou: "Cementitious Materials Science," Walter de Gruyter GmbH & Co KG, pp. 59 - 60, (2019).
- [5-7] M. Yamashita and H. Tanaka: "Low-temperature burnt Portland cement clinker using mineralizer," Cement Science and Concrete Technology, Vol. 65, No. 1, pp. 82 - 87, (2011).
- [5-8] H. O. Gardeik: "Effect of the clinkering temperature on the specific energy consumption in cement clinker burning," ZKG International, Vol. 34, No. 4, pp. 167 - 174, (1981).
- [5-9] 茶林敬司、新見龍男、永田宏志、加藤弘義: 「低温焼成型クリンカーの実機キルン焼成試験結果および試製セメントの物性」、セメント・コンクリート論文集、Vol. 69, pp. 124 - 130, (2015).
- [5-10] H. E. Borgholm, D. Herfort and S. Rasmussen: "A new blended cement based on mineralised clinker," World Cement, Vol. 8, pp. 27 - 33, (1995).
- [5-11] M. Yamashita, H. Tanaka, E. Sakai and K. Tsuchiya, "Mineralogical study of high SO<sub>3</sub> clinker produced using waste gypsum board in a cement kiln," Construction and Building Materials, Vol. 217, pp. 507 - 507, (2019).
- [5-12] P. Alsop, H. Chen and H. Tseng: Cement Plant Operations Handbook 5th edit., Tradeship Publications Ltd, p. 70, (2007).
- [5-13] J. I. Bhatti, F. M. Miller and S. H. Kosmatka: "Innovations in portland cement manufacturing," Skokie, IL, Portland Cement Association, p. 1367, (2004).
- [5-14] J. I. Bhatti: "Role of minor elements in cement manufacture and use," Research and Development Bulletin RD109T, Portland Cement Association, Skokie, Illinois, U.S.A, (1995).
- [5-15] L. M. Hills: "Clinker Microstructure Related to Grindability," Portland Cement Association, R&D Serial No. 2967, (2007).
- [5-16] I. Maki, S. Ito, T. Tanioka, Y. Ohno and K. Fukuda: "Clinker grindability and textures of alite and belite," Cement and Concrete Research, Vol. 23, No. 5, pp. 1078 - 1084, (1993).
- [5-17] I. Maki, S. Ito, K. Maeda and K. Fukuda: "Texture and grindability of the dust component in portland cement clinker," Cement and Concrete Research, Vol. 24, No. 3, Vol. 497 - 502, (1994).
- [5-18] S. Telschow, F. Frandsen, K. Theisen and K. Dam-Johansen: "Cement Formation- A Success Story in a Black Box: High Temperature Phase Formation of Portland Cement Clinker," Industrial & Engineering Chemistry Research, Vol. 51, No. 34, pp. 10983 - 11004, (2012).
- [5-19] L. Opoczky and V. Gavel: "Effect of certain trace elements on the grindability of cement clinkers in the connection with the use of wastes," International Journal of

Mineral Processing, Vol. 74, pp. S129 - S136, (2004).

- [5-20] I. I. Rikoto and S. Nuhu: "Effect of Free Lime and Lime Saturation Factor on Grindability of Cement Clinker," International Journal of Engineering Research and Reviews, Vol. 7, No. 1, pp. 61 - 66, (2019).
- [5-21] E. Arapi1, R. Pinguli, J. Kola and B. Juka: "Clinker grinding test in a laboratory ball mill using clinker burning with pet-coke and coal," International Refereed Journal of Engineering and Science (IRJES), Vol. 3, No. 9, pp. 30 - 34, (2014).
- [5-22] M. Yamashita, Y. Koga, H. Tanaka and Y. Nakanishi: "Conditions of sample preparation for quantitative X-ray diffraction of cement clinker," Cement Science and Concrete Technology, Vol. 63, No. 1, pp. 49 - 54, (2009).
- [5-23] 神田良照: 「粉砕に要する仕事量について」粉体工学会誌 Vol.38, pp. 355 - 364, (2001).
- [5-24] F. C. Bond: "The third theory of comminution," Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Incorporated, Vol.193, pp. 484 - 494, (1952).
- [5-25] C. D. Lawrence: "The condition and specification of Portland cements," Lea's Chemistry of Cement and Concrete (P. C. Hawlett, Ed.), 4th edition, Arnold, pp. 131 - 193, (1998).
- [5-26] K. Shimosaka, T. Inoue, H. Tanaka and Y. Kishimoto: "Influence of sulfur oxide in clinker on the properties of clinker and cement," Cement Science and Concrete Technology, Vol. 56, No. 1, pp. 9 - 16, (2002).
- [5-27] S. Horkoss, R. Lteif and T. Rizk: "The effect of clinker SO<sub>3</sub> on the mineralogical composition of the cement and its expected impact on sulfate resistance level," Advances in Cement Research, Vol. 23, No. 4, pp. 193 - 201, (2011).
- [5-28] J. Strunge, D. Knofel and I. Dreizler: "Influence of alkali and sulfur on the properties of cement, Part 1: effect of the clinker SO<sub>3</sub> content on the cement properties," Zement, Kalk, Gips, Vol. 3, pp. 150 - 158, (1985).
- [5-29] H. F. W. Taylor: "Distribution of sulfate between phases in Portland cement clinkers," Cement and Concrete Research, Vol. 29, No. 8, pp. 1173 - 1179, (1999).
- [5-30] V. C. G. de Souza, J. C. Koppe, J. F.C.L. Costa, A. L. M. Vargas, E. Blando, R. Hübler: "The influence of mineralogical chemical and physical properties on grindability of commercial clinkers with high MgO level," Cement and Concrete Research, Vol. 38, No.8-9, pp. 1119 - 1125, (2008).
- [5-31] A. Chatterjee and T. Sui: "Alternative fuels - Effects on clinker process and properties," Cement and Concrete Research, Vol. 123 pp. 105777, (2019).
- [5-32] D. S. Fortsch: "The effects of excess sulfur on clinker properties," Conference Record, Cement Industry Technical Conference, IEEE-IAS/Portland Cement

Association 2004, pp. 103 - 109, (2004).

- [5-33] K. Fukuda and S. Ito: "Improvement in reactivity and grindability of belite-rich cement by remelting reaction," *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82, No. 8, pp. 2177 - 2180, (1999).
- [5-34] T. Stanek: "Influence of SO<sub>3</sub> and MgO on kinetics of alite formation," *International Conference on Ecology and new Building materials and products*, *Procedia Engineering*, Vol. 151, pp. 26 - 33, (2016).
- [5-35] H. Wang, H. Farzam and E. Caballero: "Clinker mineralogy and reactivity with the use of High-Sulfur Petcoke Fuel," *International Congress on Cement Chemistry 13th*, Madrid, (2011).
- [5-36] S. Ibrahim, N. B. Jamaa, M. Bagané, M. B. Ammer, A. Lecomte and C. Diliberto: "The Effect of Raw Material's Fineness and Lime Saturation Factor on Clinker's Grindability and Energy Efficiency In The Gabes Cement Industry," *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology (JMEST)*, Vol. 2, No. 11, pp. 3149 - 3154, (2015).
- [5-37] L. M. Tavares, M. C. Cerqueira and J. J. Iess: "Analysis of the grinding behaviour of various Portland cement clinkers," *ZKG International*, Vol. 62, No. 4, pp. 95 - 103, (2009).
- [5-38] N. Aslan and N. Akçiçek: "Optimization of Clinker Grinding Using the Taguchi Method," *International Journal of Engineering and Applied Sciences (IJEAS)*, Vol. 3, No. 2, pp. 101 - 108, (2011).
- [5-39] Ministry of Environment Japan: "National Greenhouse Gas inventory Report of Japan," pp 3 - 16, (2018).

## 第6章 総括

セメント産業は、その原料や熱エネルギー代替として、他産業から発生する産業廃棄物や副産物を多量に使用することで、循環型社会の構築に大きく貢献している。これを可能としているのは、セメントの品質を維持しつつ産業廃棄物の原料および熱エネルギー化を可能とした技術開発に他ならない。かかる背景の中で、本研究ではセッコウボード廃棄物の利用に着目した。

廃セッコウボードは、近年発生量が増加しているが、処分場において硫化水素が発生する場合があります。通常の安定型最終処分場では処理できない。廃セッコウボードの中でも建築物の解体に伴う廃棄物には、不純物が多く含まれ、技術的あるいは経済的に再利用が難しく、大量に処理できるセメント工場での利用が期待されている。廃セッコウボードには忌避成分である硫黄分が含まれているため、これまで積極的な原料化はされてこなかった。近年セメントキルンのバーナー側から投入することで、環境や操業に影響することなく、安定的に処理できる技術が開発されている。廃セッコウボードをキルンに投入すると、構成物である硫酸カルシウムが分解して三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )となり、これがセメントの中間製品であるクリンカーに取り込まれると考えられる。 $\text{SO}_3$ はクリンカーの焼成工程においてフッ素(F)と併用することで鉱化剤として作用し、焼成温度を低める効果があると考えられ、このことから将来的にはクリンカー中の $\text{SO}_3$ は従来よりも増大する可能性がある。

クリンカー中の $\text{SO}_3$ が鉱物組成やセメントの物理性状に及ぼす影響は、主として電気炉で焼成したクリンカーについて研究されてきた。セメントキルンに廃セッコウボードを直接投入して $\text{SO}_3$ を高めたクリンカーについて、鉱物組成やセメントの性状に及ぼす影響は検討されていない。セメントの水和発熱特性に関して、クリンカー中の $\text{SO}_3$ と添加セッコウ由来する $\text{SO}_3$ の違いを比較した例はない。クリンカー中の $\text{SO}_3$ は水和の初期過程で溶出速度の大きいアルミネート相( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ )と化合して、カルシウムサルフォアルミネートを生成し、流動性や硬化性状に影響する。このため、クリンカー中の $\text{SO}_3$ がセメントの水和反応に及ぼす影響は、共存する $\text{C}_3\text{A}$ 量によって異なる可能性がある。セメントの硬化体性状に関しては、クリンカー中の $\text{SO}_3$ によるセメントの凝結や強さへの影響は多く研究されているが、乾燥収縮への影響は調査されていない。一般に、セメント中の $\text{SO}_3$ は収縮低減効果があるとされているが、クリンカー中の $\text{SO}_3$ と添加セッコウによる影響を分離して調査した例はない。そこで、本研究では、クリンカー中の $\text{SO}_3$ がセメントの水和発熱特性や乾燥収縮を含めた物理特性に及ぼす影響について、添加セッコウや共存する $\text{C}_3\text{A}$ が異なる条件で調査した。また、廃セッコウボードをキルンに直接投入して $\text{SO}_3$ を高めたクリンカーの鉱物組成を検討し、被粉碎性に及ぼす影響を調べた。

第1章では、廃セッコウボードの発生量の現状やこれを用いた低温焼成の可能性について言及した。

第2章では、電気炉で焼成した $\text{SO}_3$ が1.1~2.5%および $\text{C}_3\text{A}$ が10~14%のクリンカーを使用して、テストミルでセメントを作製し、水和発熱速度および物理性状を調べた。クリンカー中の $\text{SO}_3$ が増加するとエーライト( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{C}_3\text{S}$ )の水和が促進され、 $\text{C}_3\text{A}$ に起因

する複数の発熱ピークが遅延し、より明確となった。これらは、添加セッコウに由来する  $\text{SO}_3$  を高めた場合と類似していた。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  および  $\text{C}_3\text{A}$  がセメントの材齢 7 日の積算水和発熱量に及ぼす影響は、ほとんどが実際の鉱物組成に依存していた。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  がセメントの凝結および強さに及ぼす影響は、既往の研究と同等であり、共存する  $\text{C}_3\text{A}$  との相互作用はほとんど認められなかった。モルタルの乾燥収縮は、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  により低減するが、その低減量は添加セッコウによるものの半分程度であった。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  を増やしても、添加セッコウやクリンカー中の  $\text{C}_3\text{A}$  を調節することで、セメントの各々の物理性状を調整できる。

第 3 章では、クリンカー焼成工程の熱量原単位の低減を目的として、焼成温度を現行よりも低めて焼成できるクリンカーについて検討した。鉱化剤を使用して、焼成温度を低めたクリンカーおよびセメントについて検討した結果、クリンカー中のフッ素(F)を 0.067% および三酸化硫黄( $\text{SO}_3$ )を 2.2% に高めることで、焼成温度を  $100^\circ\text{C}$  低い  $1350^\circ\text{C}$  で焼成しても現行のクリンカーと同等の焼成反応性を得ることができた。また、鉱化剤を添加して現行より  $100^\circ\text{C}$  低温( $1350^\circ\text{C}$ )で焼成したクリンカーを使用したセメントの品質は、無添加のセメントと比較して遜色なく、これに代替可能であることを見出した。また、F は塩素(Cl)と同様にプレヒータ内でコーチングの生成を助長する成分であるが、Cl より揮発率が小さく、 $\text{SO}_3$  の共存や焼成温度の低下により揮発率はさらに低くなった。このことから、F の増加によりコーチング量が著しく多くなることはないと推定した。

第 4 章では、廃セッコウボードを実機のロータリーキルンに投入して製造した高  $\text{SO}_3$  クリンカーの鉱物学的特性を調査した。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  が 1.6% 以上で検出された無水セッコウは、廃セッコウボード中のセッコウが残留したものではなく、平衡的に生成したものと判断した。廃セッコウボードの投入量を増やしても、クリンカー中のフリーライム(f.CaO)は増加せず、分解して生成した f.CaO は反応してクリンカー鉱物に取り込まれたものと判断した。また、 $\text{SO}_3$  が鉱物組成およびエーライトの多形に及ぼす影響は、電気炉やオイルコークスを使用して  $\text{SO}_3$  を増やしたクリンカーに関する既往研究の結果と一致した。 $\text{SO}_3$  の増加に伴うビーライトの格子定数の増加は、置換固溶する硫黄およびアルミニウムとシリコンの平均的な原子またはイオンの大きさの違いと関係していると考えられた。廃セッコウボードに由来する  $\text{SO}_3$  が、電気炉焼成と同様にクリンカーの鉱物組成や結晶構造に影響を及ぼしたことから、廃セッコウボードはロータリーキルン内で完全に分解して安定的にクリンカーに取り込まれたものと判断した。

第 5 章では、廃セッコウボードをセメントキルンに投入して  $\text{SO}_3$  を高めたクリンカーを使用して、Bond の粉砕仕事指数を調べた。 $\text{SO}_3$  が 1% 増加すると、粉砕仕事指数は 2.5kWh/t 増加した。これは、主としてビーライト( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ )が増加するためで、クリンカーの粒子径や細孔径と関係は認められなかった。またクリンカー中の  $\text{SO}_3$  の増加がビーライト自体のビッカース硬度に影響することはなかった。 $\text{SO}_3$  が 1% 増加すると粉砕性が低下してセメントを製造する際に 1.3 kg/t の  $\text{CO}_2$  を増加させる。これは、 $\text{SO}_3$  の増加による焼成温度低減により見込まれる  $\text{CO}_2$  低減量(5.4~8.4kg/t)に比較して無視できる量ではない。鉱化

剤による低温焼成の効果を最大化するためには、クリンカーの被粉碎性を向上させることが重要であることが明らかになった。

本研究により、廃セッコウボードをセメントキルンに直接投入し、クリンカー中の  $\text{SO}_3$  量高めると、これが鉱化剤として作用して焼成温度を現状よりも低められる可能性がある。クリンカー中の  $\text{SO}_3$  を高めたセメントの性状は、現状のものとそん色なく、実用できると考えられる。今後は実機にてクリンカーおよびセメントの製造試験を実施し、焼成温度の低減効果を検証する必要がある。

## 効果

### (1) 廃セッコウボードの処理

クリンカー中の  $\text{SO}_3$  を現状より 1% 高めることによる、廃セッコウボード( $\text{SO}_3=41\%$ )の処理量はクリンカー1 トンあたり 24.4kg となる。国内のクリンカー生産量(5000 万トン)を勘案すると 122 万トンの処理が可能である。これは、現状の廃セッコウボードの発生量に相当し、2032 年の予測値(200 万トン)の 60%に相当する。

### (2) クリンカー製造に要する熱エネルギー起源の $\text{CO}_2$ 削減

クリンカー中のフッ素(F)を現状より 500mg/kg 程度および  $\text{SO}_3$  を現状より 1%程度高めることで、クリンカーの焼成温度を 100°C 低減できる。焼成温度 100°C 低減によるエネルギー低減率は、報告によって異なるが、低く見積もっても  $\text{CO}_2$  を 5.4~8.2kg/t 低減できる。一方で、 $\text{SO}_3$  増加によりセメントを製造する際のクリンカーの粉碎性は低下し、 $\text{CO}_2$  は 1.3kg/t 増加する。このため、実効的なクリンカーの仕様変更による  $\text{CO}_2$  低減量は 4.1~6.9kg/t と見込まれる。クリンカー生産量を勘案すると、 $\text{CO}_2$  削減量は年間 21~34 万トン削減可能であり、これはクリンカーの焼成エネルギー(3000MJ/t、0.0906kg- $\text{CO}_2$ /MJ)起源の  $\text{CO}_2$ (年間 1359 万トン)の 1.7~2.5%に相当する。

## 商業化

本研究で得られた知見に基づき、廃セッコウボードの受入れと使用が下記のように実用化されている。

三菱マテリアル株式会社九州工場では、廃セッコウボード粉のリサイクル事業について、2014 年に年間処理能力を 64000 トンに増強した。当工場では、粉末化した廃セッコウボードをセメントキルンに直接投入することでセメント原料として再資源化する安全な処理技術を独自開発して実用化している。この技術では、埋め立て処分にあたって危惧されるような硫化水素などの有害物質が一切発生しない上、廃セッコウボード粉が、セメント製造の最終工程で添加するセッコウの役割を代替するため、省資源化もあわせて実現している。また、これまで熱エネルギーの種類によって変動するクリンカー中の  $\text{SO}_3$  を安定させる技術となっている。



Fig. 6.1-1 Receiving equipment for waste gypsum board in Kyusyu plant.



## 謝辞

本研究は、2018年から2021年にかけて、筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻 3年制博士課程に在籍中の筆者が、その研究成果をまとめたものです。同専攻 土谷浩一教授には本研究を行う機会を賜り、また指導教官として研究全体にわたりご指導いただきました。ここに深謝の意を表します。東京工業大学 坂井悦郎名誉教授には、研究全体にわたり指導いただき、セメント化学の視点から数多くの助言をいただきました。ここに深謝の意を表します。

筑波大学大学院数理物質科学研究科物質・材料工学専攻 森孝雄教授、渡邊育夢准教授および筑波大学大学院数理物質科学研究科物性・分子専攻 鈴木義和准教授には、論文審査における副査をお引き受けいただき、貴重なご助言およびご指導をいただきました。ここに深謝の意を表します。

本研究および博士課程への在籍の機会を与えていただきました、三菱マテリアル株式会社 小野直樹 代表取締役社長、岸和博 執行役常務に深謝の意を表します。学位論文および関連する研究論文の執筆と業務の両立にご配慮をいただきました、小野恭一 九州工場長、辻和秀 生産部長に深謝の意を表します。入社以来、セメント化学の分野で研究指導をいただきました、田中久順 企画管理部長、下坂建一 セメント研究所長に心よりお礼申し上げます。

2021年2月

山下牧生