

セメント原料スラリーの粘度について (第1報)

渡 辺 茂
矢 野 驍

Studies on the Viscosity of Cement Raw Slurry (1)

Shigeru Watanabe

Tsuyoshi Yano

The viscosity of cement raw slurry in the wet system has many important effects upon cement manufacture and its quality, and it affects the efficiency of raw mills, slurry pumping, dehydration of slurry and heat economy of clinkering, etc.

In our factory, we use the CaCO_3 mud byproduced at the soda branch for the calcium source. The mud includes underburned CaCO_3 , overburned CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and a little of NaOH , etc. From the experimental results, they increase the slurry's viscosity, but the specific effects of each of these are unknown.

So, in this study we tried to find out the effects of NaOH , CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaCl_2 , etc. on the raw slurry's viscosity, and the results are shown in Fig 4~11.

The effects of each of these substances on slurry's viscosity are as follows:—

(1) When NaOH was added: The viscosity was observed to go down as NaOH was increased up to 0.4% i. e. the viscosity was at the lowest value when about 0.4% of NaOH was added: further increases in the NaOH addition tended to increase in the viscosity.

(2) When $\text{Ca}(\text{OH})_2$ was added from 0% to 1.0%, the viscosity went up at a slow pitch, and when more than 1.0% added, it developed a linear high pitch.

(3) When CaCO_3 (pure agent) was added: when 10% added, it grew up to about 20%, and when CaCO_3 10%+ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1% added, it grew up to about 90%.

(4) The mixing water used in the present experiments were of three kinds; one is ordinary water, the other containing NaOH 100ppm and mud solution filtrate. When the mixing water of the latter two kinds were used, we found a marked increase in viscosity compared with that of the former.

(5) When 10% of mud solid part was added: the viscosity grew up by octuple, and when 10% of washed mud solid was added, it grew up by sextuple. CO_2 gas was blown into the washed mud solid and 10% of it was added, then viscosity grew up to only about 20%.

At any rate, we have to come to note that the viscosity grows up in the slurry by using by-produced mud. And now we are making studies on the reduction of its viscosity using some kinds of agent. In our next report we shall be able to show those results.

1. まえがき

湿式法によるセメント製造における原料スラリーの粘度は、製造各工程にきわめて重要な影響を与えるのにかかわらず特に最近においてこれが大きく取り上げられ始めた理由はセメント製造原価にもっとも大きい

比率を占める燃料すなわち、クリンカートン当り使用熱量の低減に原料スラリー水分の減少が非常に大きく響くことに着目し、各国とも減粘剤の使用の研究が活発化したためにほかならない。しかしながらこのほかに原料スラリーの粘度は原料ミルの粉碎能力、原料スラリーの輸送特にポンプの効率、脱水装置におけるケ

ーク附着水分脱水率およびスラリー流込みキルン内における脱水期の脱水状態ならびにキルン内移動状態などに影響をおよぼしそれぞれの工程における品質の生産量を左右する結果となっていることは周知の通りである。セメント原料スラリーの構成物は一般に石灰石、ケイ石、粘土、鉄銅滓などでありこれらを水とともに粉砕調合して必要化学成分を有する原料スラリーを調整するが、その粘度は分散質の濃度、温度、粉末度、分散度、電荷、分散媒の性質、電解質の量あるいは構成岩石の種類などによって影響される。著者は原料スラリーの構成物4種(石灰石、ケイ石、粘土、鉄銅滓)について予備試験を行った結果、スラリーの粘度にもっとも大なる影響をおよぼすのは粘土であり石灰石、ケイ石、鉄銅滓などはその影響は小であることがわかった。このことから他工場における使用粘土の種類によりそれぞれの工場の原料スラリーの粘度が異ってくるとうかがわれ、またそれぞれの工場における原料スラリー粘度に対する考え方および対策なども自然異ってくるはずである。当社においては生産合理化のためにソーダ部門の廃沈降性炭酸カルシウム(苛性マツド)をセメント原料の一部として使用している関係上特に原料スラリーの粘度に対しては関心を持ち苛性マツドを使用した場合の原料スラリーの粘度増大の原因究明とともに、それが解決策あるいはさらに一歩前進して原料スラリーの粘度の低減、したがって原料スラリーの水分の減少を計り、生産原価中に大きい比率を占める使用熱量の節減を計る一連の研究を続けているが、今回はその一部としておもに苛性マツド中に含有されている種々の物質が、原料スラリーの粘度におよぼす影響について検討した結果を報告する。

2. 試験装置および試料

〔1〕試験装置

一般に粘性ある流体の運動を大別すると、粘性流動(Viscous flow)とソ性流動(Plastic flow)に分けられ、前者は水、石油、植物性油および化学繊維などのごとき均一系に多く応力—速度勾配曲線図において変形が時間に比例する流体の流動であるが、後者は水—粘土系等のごとき非均一系の高濃度の場合に現われ降伏値以上でないと変形は時間に比例しない。セメント原料スラリーの場合は、ビンガム加圧粘度計を使用して応力—速度勾配曲線図にプロットして見ると濃度が低い場合は降伏値はゼロに近く、濃度が高くなるにつれて降伏値は大きくなり、また粉末度が細くなるにつれて同様な傾向が見られる。このことはセメント原料

スラリーが粘土質原料からできている実情から当然にうかがわれることでありまたこのことは、最近合成樹脂、合成繊維の発展とともに急激に研究が盛んになった Rheology の主流とかけ離れている性質上研究の困難さを物語るものである。また流体の粘度の測定の方法は二つに分けられると思う。

(A) 抵抗によって測定する方法

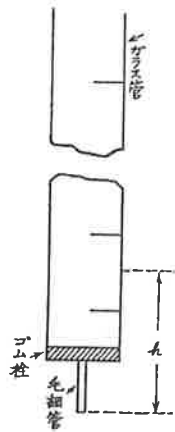
(B) 流出によって測定する方法

(A)では流体内の円筒抵抗体の回転する際に受ける抵抗(応力)から粘度を測定する方法(ストーマ粘度計、ブルックフィールド粘度計、B型粘度計)や外筒を一定速度で回転し、内筒を支えている針金の振れによって粘度を測定する方法(共軸二重円筒型粘度計)および重力による物体の落下の際の粘度抵抗の測定から粘度を算出する方法(落球式粘度計)などがあり、また(B)では単に流出量の比較による比較粘度を測定する方法(ピペット法)流出量と応力との関係より粘度を算出する方法(オストワルド粘度計、レゾドウト粘度計など)また長い管を用いその先端に短い毛細管をつけて各圧力における流出時間を測定して粘度を算出する方法(ビンガム粘度計)などがある。

セメント原料の粘度の測定に際しては上述のように、均一質の流体の粘度測定でないので市販の粘度計の使用については疑問があったが、もしこれが使用可能であれば実験の進行に都合がよいと考えられたので、ストーマ粘度計とB型粘度計(東京計器製)を使用して原料スラリーの各種濃度のものを測定して見た。ところが非常に濃度が高くかつ粘度の高い場合は、測定値に再現性が見られたが、日常使用スラリー程度の濃度ならびに粘度の場合には再現性は全然見られなかった。この理由はセメント原料スラリーのごとき非均一性流体の場合は、スラリー中の粗粒部分が細粒部分に干渉沈降を起さしめ、水と原料部分との分離を促進し、容器内上部と下部とが濃度差を生ずるためである。このために最近水—粘土系流体の粘度測定に使用せられているビンガム加圧粘度計を私製し、その粘度測定値の再現性を検討したところ、日常使用原料スラリー程度の粘度は勿論、相当程度の高粘度の場合も充分再現性があることが判明した。勿論この測定装置にも若干の欠点はあるが、種々検討の結果セメント原料スラリーの粘度測定には最も適していると考えられたので前に述べた予備試験ではこの装置を用いた。この装置の大略を述べるとガラス管の長さ100mm、内径25.8mm、下端に付ける毛細管の長さ110mm、内径2mmをそれぞれ用い、図1に示すごとく下端より容積50c.c.ごとに目盛をつけ、No.1、No.2—のNo.

をつけた。それぞれ 50c.c. に刻んだ中心位置から毛細管下端までの高さを平均落下高さとし、各 50c.c. の流出に要する時間を測定し、次式によって計算した。

$$F = R \cdot h \cdot Dg/2l \dots\dots\dots(1)$$

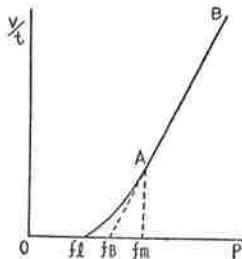


- F.....セン断応力
- R.....毛細管の半径
- h.....液柱の平均高さ
- D.....スラリーの比重
- g.....重力の加速度
- l.....毛細管の長さ

図1 私製ビンガム加圧粘度計

水一粘系の1種であるセメント原料スラリーの流動曲線は一般に図2のごとく表わされる。

V/tは速度勾配であり、Pは圧力(高さ)である。ビンガムによれば、



$$V/t = 1/\eta (P - f) \dots\dots\dots(2)$$

$$P = F/S \dots\dots\dots(3)$$

- f : 降伏点 (fB)
- F : セン断応力
- S : 断面積

図2 セメント原料スラリーの流動曲線

以上(1)(2)(3)式により計算をもってμを算出することができる。また私製加圧粘度計の信頼性は、ヒマシ油を用い応力—速度勾配曲線図によって検定した。このほかにセメント原料スラリーの粘度に近い粘度を有するタービン油 (68.6 c.p) t 20°C を用い同様の試験を行ったところ、測定値は応力—速度勾配曲線図において0点を通り充分本粘度計が信頼されることが証明された。しかしながらこの装置を用いる場合には、実験に多量の試料を要するのみならず測定に長時間を要するという不便があった。このため、今後の多数の実験を短時間で消化すると同時に、実際の製造現場での粘度ゲーターに即応するゲーターが得られるようにこの装置の一部を取り簡略化し現場で原料スラリーの粘度を測定する適した装置を考案した。その装置は図3に示すごとくであり直径260mm長さ(有効長さ)295mmのガラス管を使用、毛細管は直径2mm、長さ100mm

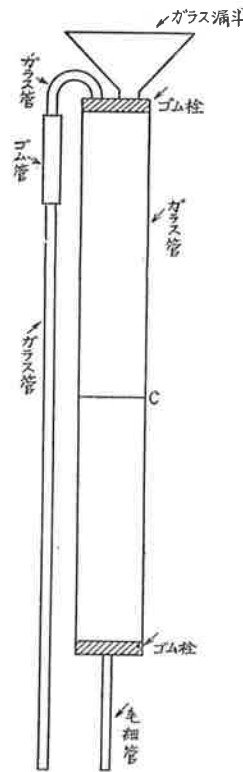


図3 改良型私製簡易粘度計

mでガラス管の上部オーバーフロー終了後100c.c.の処に目盛を刻み(図3のC線)この線を通過する時までの所要時間(秒)を読みとり、その秒数をもって比較粘度とする。本簡易粘度計にCの刻み線までの流出所要時間を採用し、それ以下を除いた理由は上述の(2)式の成立する範囲は上部降伏値以上(図2に示すfm)の直線AB部分(図2)であって(図3)の刻み線C以下においては測定時間に降伏点以下の部分の流出所要時間の秒数が入るおそれがあるからであった。勿論この場合現場コントロール用に適する装置であり、高粘度のスラリーの場合は上述のごとく粘土測定値としては不満足であるが同一測定装置による比較値として、その時間を記録した。

〔2〕 供試原料

供試原料は、工場窯送り原料を採取し一度乾燥したものをほぐして粉状にし、水を加えてスラリーとして用いた。各種添加物は苛性マツド中に含まれるところの苛性ソーダ、水酸化石灰、不焼石(過焼石)またマツド固型分をそのまま乾燥したものを、洗条後乾燥したもの、洗滌後CO₂を吹き込んで、乾燥したものおよび塩化石灰を用いた。混合水はほとんど蒸留水を用いたが一部工場用水、マツドロ液を用いその比較を行った。添加物の添加割合は、乾燥原料に対する重量比で添加し、スラリー水分はスラリー全量中の水分の占める重量割合をもって示した。スラリーは原料および添加物を秤量し、500c.c. 広ロビンに投入後混合水を添加、一度ガラス棒でよくかきまぜ、その後さらにかきまぜ機(プロペラ式)により10分間かきまぜ、2時間後再びかきまぜ機により5分間かきまぜ、一夜放置し翌日10分間再度かきまぜ機にかけ直ちに流下時間の測定を行った。なおスラリーの粘度は温度による影響が大きいので、装置をはじめ原料添加物、混合水などはすべて20°C 恒温室に保管し、試験もすべて同室内で行った。

〔3〕 試験結果および考察

ソーダ灰の苛性化反応により副生した沈降性炭酸カルシウム(苛性マツド)には、不焼石灰石、過焼石

灰石, 未反応 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のみならず, 僅少なから NaOH の含有はまぬがれない。したがって苛性マツドをセメント原料の一部として使用する場合, これらの微量電解質がセメント原料スラリーの粘度に影響を及ぼすであろうことは, カ性マツドを原料として使用した場合, 原料スラリー粘度の上昇からも想像されるところである。本実験では, 乾燥原料に水分を加え, その水分中に各種電解質を加えた場合の原料スラリーにおよぼす影響を私製簡易加圧粘度計により検討した。

(1) 混合水を変えた場合 (水分40%スラリー)

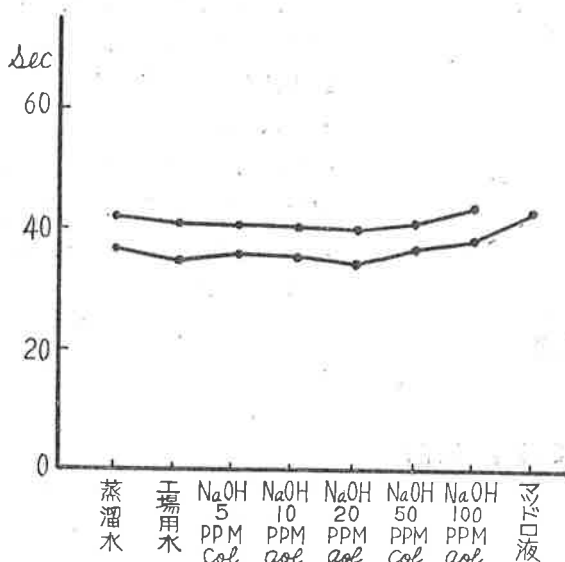


図4 混合水を変えた場合 (水分40%スラリー)

图中, 上側は下記各混合水をそれぞれ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和液として使用した場合である。蒸留水, 工場用水, NaOH 5ppm~100ppm sol 使用の場合, そのスラリー粘度に対する影響は水分40%ではあまり大きなものとは考えられない。マツドロ液使用の場合多少粘度の増加を見る。また各混合水を $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 飽和液として使用する場合には全般に同一程度 (5 sec前後) の粘度の増加を認める。

(2) NaOH を添加した場合 (水分40%, スラリー)

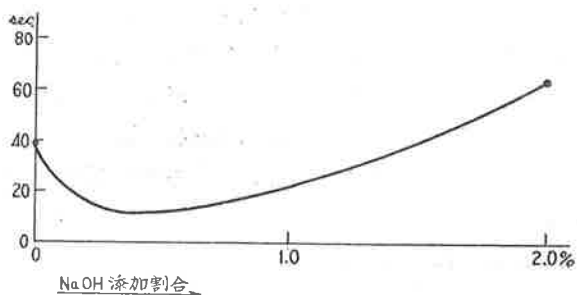


図5 NaOH を添加した場合 (水分40%スラリー)

NaOH を添加した場合はその添加割合の漸増により粘度は, 一時低下し再び増量とともに増大する傾向を認めた。すなわち, 0.4%程度で低下の最低値を示し, 1.5%程度で0%と同一値を示しそれ以後増大を続ける傾向を認めた。

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合 (水分40%スラリー)

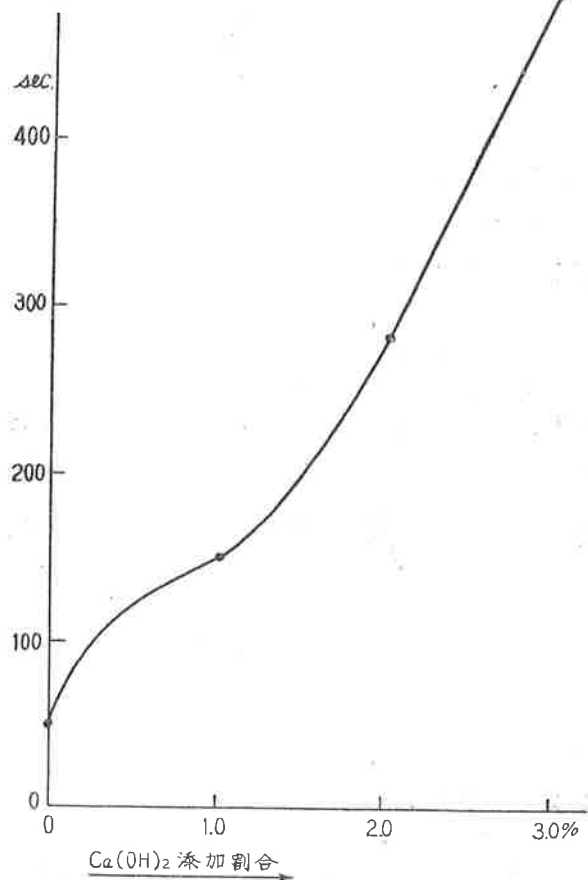


図6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合 (水分40%スラリー)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合スラリーの粘度は増大の一途をたどるが, 1.0%を過ぎてからの増大がその後比して急であり, それ以後直線的に増大する傾向がある。

(4) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し, 混合水に NaOH sol を使用した場合 (水分40%スラリー)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ を5%, 10%とそれぞれ添加し, 混合水として NaOH 100ppm sol を使用した場合, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 10%添加の場合は全然測定不能であり (測定器にスラリーを流しこむことができない) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5%添加でも極めて粘稠であり, 本測定器では正しい測定値の求められない降伏点以下の曲

線部分を、測定したような結果であり、その比較値としての流下時間は原料の約15倍である。

(5) CaCO_3 および $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合 (水分40%スラリー)

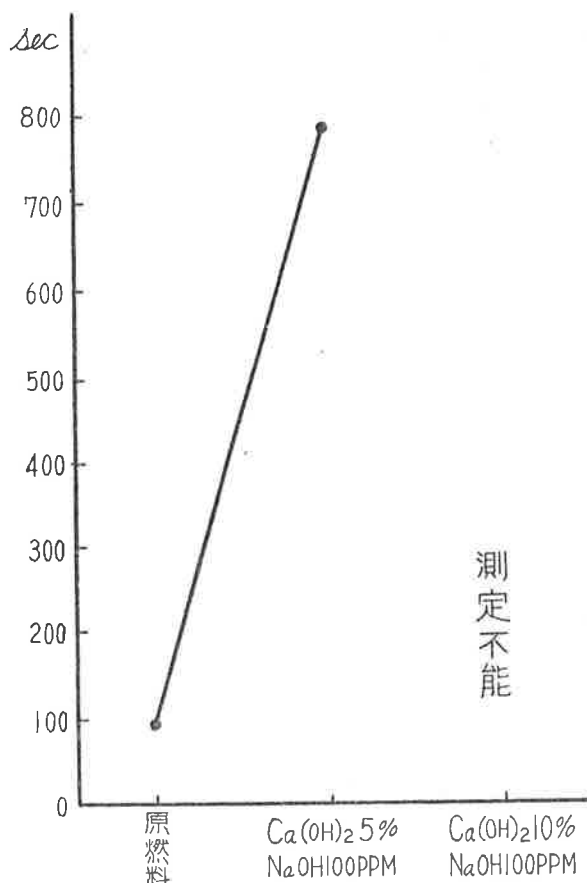


図7 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加し混合水に NaOH sol. を使用した場合 (水分40%スラリー)

CaCO_3 を添加した場合10%の添加では約10secの増加であり、 CaCO_3 10%に $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1%を併用した場合は、約2倍近い粘度の増大を示した。(4)の結果と比較すると同じ石灰系の物質でも、 CaCO_3 に比し $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のスラリー粘度におよぼす影響は極めて大であることが認められる。

(6) 不焼石を添加し混合水を変えた場合 (水分40%スラリー)

不焼石は試料の都合で5%および9.2%添加の2通りにし、混合水として工場用水、NaOH 100ppm sol マツドロ液を使用した。不焼石は添加量の小さな程スラリー粘度の増加も小である。混合水はNaOH 100ppm sol マツドロ液と順次粘度の増大の

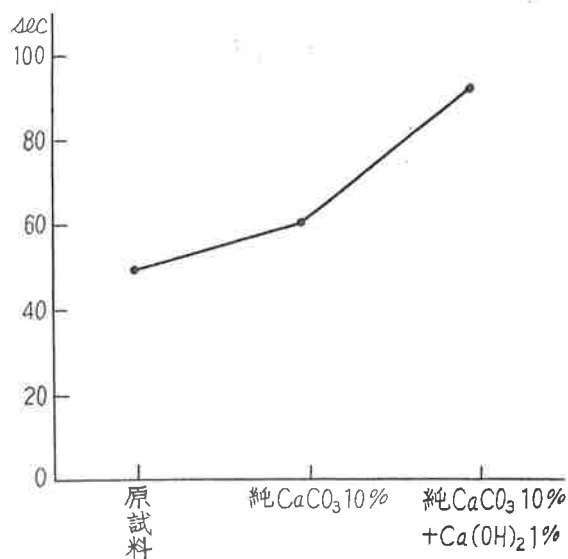


図8 CaCO_3 及び $\text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ を添加した場合 (水分40%スラリー)

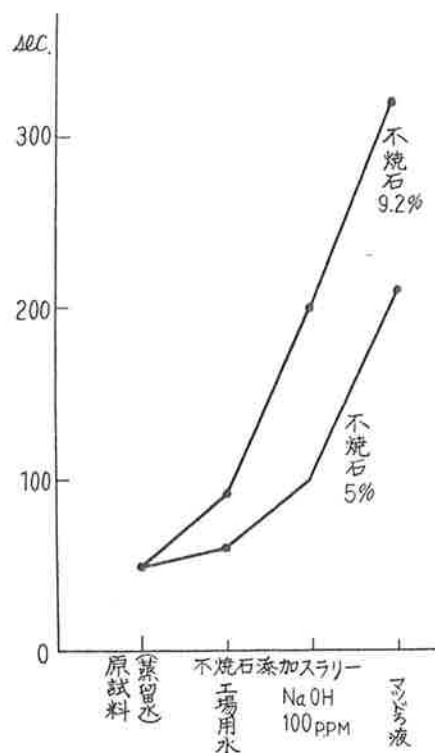


図9 不焼石を添加し混合水を変えた場合 (水分40%スラリー)

原因となっているようであるが、マツドロ液を使用した場合の増大が特にいちぢるしい。

(7) マツド固型分をそのままあるいは手を加えたものを添加した場合 (水分40%スラリー)

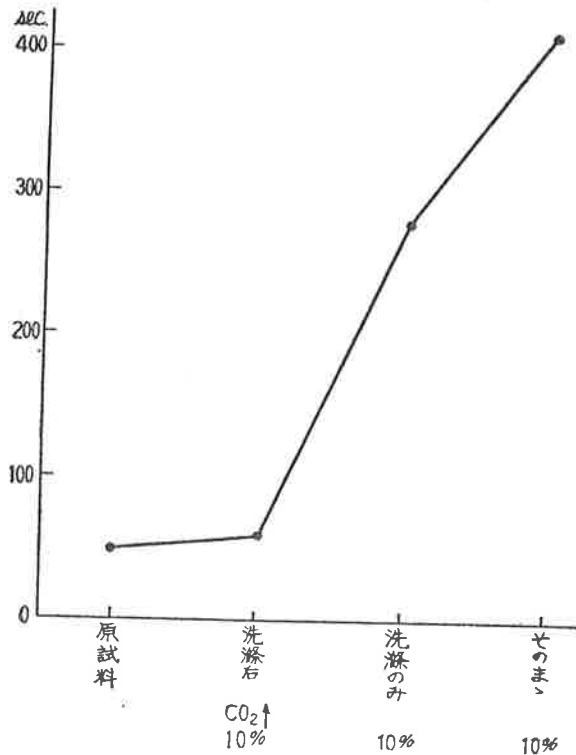


図10 マツド固型分をそのまま、あるいは手を加えたものを添加した場合 (水分40%スラリー)

マツドの固型分のみ採取しそれをそのまま乾燥したもの、洗浄後乾燥したものおよび洗浄後CO₂ガスを吹き込んで、その後乾燥したものと3種の試料を作成し、それぞれ10%ずつ添加したが洗浄後CO₂ガスを吹き込んだものは、原試料に比しそれほどたいした粘度増加は認められず、洗浄のみのものは、約5倍、そのままのものを使用した場合は約8倍の粘度増加を認めた。

(8) CaCl₂ を添加した場合 (水分40%スラリー)

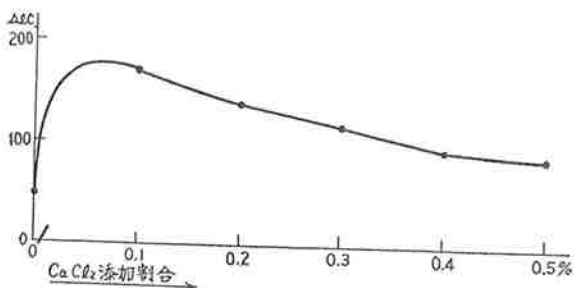


図11 CaCl₂ を添加した場合 (水分40%スラリー)

CaCl₂ を添加したスラリーは、添加割合の小なる部分で粘度の増加を見、さらに添加量を増すと粘度は逆に低下する傾向を認める。最高粘度は0.05%添

加程度で約3.5倍であり、それ以後漸次下降をたどるが、0.5%以上の添加の場合は水平線に平行に近いカーブを描くように推定される。

4. まとめ

以上の試験結果によって、明らかなように苛性マツドをセメント原料の一部として使用する場合、苛性マツド中に含有される各種物質は大なり小なり原料スラリーの粘度の増加の一因となっていることがわかる。特に、苛性マツド中のCa(OH)₂が全体的に見た場合、もっとも大きな因子の一つであるように考えられる。

各種物質の添加により、原料スラリーの粘度の変化はまえがきに、分散質の濃度、温度、粉末度、分散度、電荷、分散媒の性質、電解質の量、構成岩石の種類などに影響されると述べたが、単に苛性マツドの添加による変化のみを考えると、この試験の場合、分散質の濃度、温度、粉末度、構成岩石の種類などは一応一定と考えるならば、分散度、電荷、分散媒の性質、電解質の量などに影響されていることが考えられる。粘土質鉱物の泥状の粘度は試験するに当たりの装置、あるいは操作上の微妙なまた極めて小さい因子によってもある場合は大きな変化を来すことが、過去の実験において述べられていることを考えると、この試験においても試験装置あるいは操作上の微妙な点に起因する誤差が試験結果に現われていることが考えられる。このような場合は、理論的に解明することが困難でありまた無理であるが、一応の傾向を求めたという点でこの試験の結果を解釈している次第である。また前に述べたごとく、原料スラリーの粘度低下を計ることは、非常に望ましいことであり苛性マツド使用上の一つの対策であると同時に、あるいはそれ以上に粘度を低下させて原料スラリーの水分低減を計り、熱消費量の大幅な節減という点で極めて重要である。したがってこの方面についての一連の検討は引続き行っているが、その詳細についてはまたの機会に述べ度いと考えている。

参考文献

- | | |
|-------------------|----------------------|
| 須藤 俊男 | 粘土鉱物 |
| 素木 洋一 | 窯業原料 第二集 |
| T. M. DALLAVALLE; | MICROMERITICS |
| 素木 洋一 | 窯業協会誌 |
| | 昭和26,27,28,29,30,31年 |
| | 粘土—水系の研究 (第1編3 |
| | ~12) |