セメントの細かさに関する研究(第12報)

セメントの粉碎温度と粉碎性

中條 金兵衛

Untersuchungen über die Zementfeinheit XII

(Das Verhältnis zwischen der Temperatur bei der Vermahlung und der Mahlbarkeit von Zement)

von Kimbei Tyūdyo

緒 言

ボールミル、チューブミルによつて一般に物質を粉碎する際に、ミル内の温度が上昇するが、これは粉碎能率を低下せしむるとして冷却せしめる手段がとられてゐる。殊にセメント工業に於て、焼塊を石膏と共に粉碎する場合、チューブミルの胴體に冷水をシャワー状にかけて温度を極力下降せしめてゐる實状である、然らば如何にして温度上昇が粉碎能率の低下を招來するの？この疑問の一端に答へんとして行つたのが次の研究である。

(1) 能率低下の機構に対する豫想 ミル内温度上昇によつて起るべき變化に就て考ふるに、先づ粉碎媒體、碎料を構成する材質の物理的性質の變化が問題になる。即ち物質の脆さが減じ、反對に粘さを増す。然し鐵・セメント焼塊の如く熔融點 1200°C 以上の物質が僅か $100\sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度の温度にて左程の變化を來すとは一寸考へられない。そこで原因を他に求める事になるが、熱によつて最も變化を蒙るものは石膏である。抑々セメント中の石膏がセメントの急結を有効に防ぐ爲には $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ なる二水化物たる必要がある。この生石膏の温度、蒸氣壓の變化の下に於ける脱水現象は、G. Müssg-nüg *Zement*, 1939, Heft 22, 339 によつて深く追究されてゐる。これによれば $10\sim 15\text{ mmHg}$ の減壓下に色々の温度で $1\sim 3$ 時間脱水した場合、 0.2 mm 以下の大きさの粒子よりなる粉末の脱水は $10, 20\text{ mm}$ 径の如き粗き部分に比して非常に多い事が明かにされたが、要するに研究結果よりすれば、實際セメント工場に於て生石膏が $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$ なる半水化物にまで脱水されるのは $100^{\circ}\sim 120^{\circ}\text{C}$ の温度範圍に於てであらうと述べてゐる。

又、Eckel: *Cements, Limes & Plasters* P 36 によれば、純粹な生石膏を温度範圍 $100\sim 204^{\circ}\text{C}$ に熱すると $1(1/2)\text{ H}_2\text{O}$ を失つて plaster of Paris ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$) となるが、石膏工業の限界温度は $166\sim 202^{\circ}\text{C}$ であらうと述べてゐる。

以上の結論を綜合すれば、左程不純ならざる生石膏の細粗粒子の混合物を半水化物ならしめる温度は 120°C 附近であることが推斷される、又後述する様に著者の實驗結果によつても、この温度は重要である様に考へられる、

工場用大型ミルに於て、冷却を行はない場合には内部温度が 120°C 以上に達することは必定であり、従つて生石膏が半水化物に變化し、これが粉碎に影響することが豫想されるのである。

(2) 石膏の脱水試験 上には石膏の脱水現象に関する文獻の 2, 3 を述べたが、本報告の研究に供した石膏に就て試験した結果を次に述べる。

セメント製造用生石膏を工場現場より取寄せ、これを jaw crusher にて粗碎、孔眼の開き 2 mm の篩の通過分 A、及びそのボールミルによる粉碎物 B を脱水試験に供した。この兩種粉末の細

かさは次の如くである。

第 1 表 脱水試験に供したる石膏の粉末度

篩眼の大きさ mm	2.5~1.2	1.2~0.6	0.6~0.3	0.3~0.15	0.15>
粉 A フラクション%	27.7	18.5	11.4	10.6	31.2
末 B フラクション%	5.7	5.4	4.8	11.2	72.5

上の如く相異なる粉末度の生石膏 A, B を 10 時間 $120\pm 1^{\circ}\text{C}$ なる温度に保持した場合の脱水による重量減少率は次の如くであつた。

粗き石膏 A に對し 15.1%

細かき石膏 B に對し 15.4%

然るに他方、 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{ H}_2\text{O}$ なる變化による重量減を分子量から計算によつて求めると

$$27.0/172 = 15.9\%$$

を得る。これを上記の A, B に對する實測値 15.1, 15.4% とを比較すれば之等は可成り理論値に近いことを知る。この程度の差は試料が工場用のものにて不純物を含んでゐること、第 1 表の如く徑 1 mm 以上の粒子も存在することを考慮すれば許すことが出来る。

要するに供試の生石膏は 120°C にて殆んど全く半水化物に轉ずることを知つた。これは前節所掲文獻の温度範圍に屬するものである。

(3) 使用ボールミルの粉碎條件と法則性 温度と粉碎能率に関する本研究に使用したボールミルは内法 $46.5\phi \times 66.0\text{ cm}$ の鐵製にて廻轉速さは 39.5 R.P.M. 一定であつた。White & Fisher の廻轉速さ算出式 $(23\sim 28)/\sqrt{a}$ 及び Davidsen 式 $(25.4\sim 33.8)/\sqrt{a}$ に d (ミルノ直径) $= 0.465\text{ (m)}$ を代入して得た廻轉速さ $33.7\sim 41.1\text{ R. P. M.}$ (前の式より) $37.2\sim 49.6\text{ R.P.M.}$ (後の式より) と上記の實測速さ 39.5 R.P.M. とを比較するに、實測値は先づ中庸を得てゐるものとすることが出来る。當 (3) 節に於ける問題は、以上の如きミルに於て幾何の粉碎媒體を使用するのが適量なりやを決定しようとするにある。

粉碎媒體は $2\sim 5\text{ cm } \phi$ の大小鐵ボール及びこれと同量の $1.5\phi \times 2.0\text{ cm}$ の鐵シルベツプとを混合使用した。これ等を次の如く組合せて粉碎過程を觀察したのである。

- (i) ボール(大中小徑 3 種混合) 25.0 kg シルベツプ 25.0 kg
- (ii) ボール(同上) 30.0 kg シルベツプ 30.0 kg
- (iii) ボール(同上) 35.0 kg シルベツプ 35.0 kg
- (iv) ボール(同上) 40.0 kg シルベツプ 40.0 kg

以上の 4 ツの何れの場合に於てもセメント焼塊粗碎物 (C) 10 kg と前記粗碎生石膏粉末 (A) 0.30 kg と共に上掲ボールとシルベツプとの同量宛を粉碎媒體として加へ、前記の一定廻轉速さ 39.5 R. P. M. を以て粉碎しつゝ 30 分毎にミルをとめて 50 g 宛の試料を採取し、これを 4000 孔篩及び AN 式風篩器 (限界粒子徑 15μ) によつて殘滓量を測定した。結果は次表の如くである。但し上掲の焼塊

粗碎物 (C) とは、工場の廻轉窯より出でたる普通セメント用焼塊を小型 jaw crusher にて破碎し、孔眼の開き 2 mm の篩を通過せしめたものである。

第 2 表 粉碎媒體量を異にする場合の毎 30 分に於ける粉碎粉末度

ボール、シルベツプ合計量	各限界徑以上の殘滓	下記時刻に於ける粉末度(殘滓量%)						
			30 分	60 分	90 分	120 分	150 分	180 分
(i) 50 kg	4900 孔篩殘滓 %	57.2	44.7	27.5	11.0	2.7	1.2	
	15μ 以上殘滓 %	93.0	89.5	—	81.5	76.0	71.5	
(ii) 60 kg	4900 孔篩殘滓 %	49.4	25.5	5.4	1.1	0.3	—	
	15μ 以上殘滓 %	91.0	85.0	73.5	73.0	66.8	—	
(iii) 70 kg	4900 孔篩殘滓 %	43.0	10.6	1.3	0.1	0.0	—	
	15μ 以上殘滓 %	89.7	81.4	73.5	66.1	61.2	—	
(iv) 80 kg	4900 孔篩殘滓 %	27.1	2.4	0.4	0.0	0.0	—	
	15μ 以上殘滓 %	85.4	74.3	65.7	60.3	53.3	—	

既報に述べた如く 4900 孔篩網による粉末度測定法は密封型ボールミルに於ける粉碎現象研究には可成り役立つが、連續供給のテューブミルに對しては餘り信頼出来ない。今の場合、より合理的なる 15μ 以上の殘滓量 (AN 式風篩器による) を以て主に討究を行ふこととする。

第 2 表 (i)~(iv) の各 case に就て徑 15μ 以上の殘滓量の對數 (10 を base をとする) をとり、これ等を縦軸にとり、夫等に相當する粉碎時間を横軸にとつてプロットすれば第 1 圖の如くである。

第 1 圖 粉碎媒體量を異にする場合の粉碎時間と粉末度との關係

この圖を觀察するに (i) (ii) (iii) の 3 つの曲線の各點は夫々直線上に在るが、(iv) の粉碎時間 30, 60, 90 分に相當する點は直線から外れてゐる。これは下記説明で明かなごとく normal grinding からはづれてゐることを示す。

第 1 圖の直線式は R を殘滓量, t を粉碎時間, k' を恒數とするとき

$$\log_{10} R = 2 - k't / \log_e 10$$

によつて表はされる。即ち

$$R = 10^{2 - k't / \log_e 10} = 100 e^{-k't}$$

ミルは 39.5 R. P. M. なる一定速さで廻轉してゐるのであるから、時間 t までの廻轉數を Z とすれば

$$t = Z / 39.5$$

これを上式に代入して

$$R = 1000 e^{-\frac{k'}{39.5} Z} = 100 e^{-k_2 Z} \dots \dots \dots (1)$$

但し

$$k_2 = k' / 39.5$$

(1) 式は第 9 報(本誌, 昭和 15, 4 [568] 159) (8') 式と同じであつて、粉碎條件に無理がなく粉碎が正常に行はれてゐることを示す。

第 1 圖の各直線に對し (1) 式中の k_2 は夫々異なる値をとる譯であるが、試験 (iv) なる粉碎媒體 80 kg では多量に過ぎ 30, 60, 90 分に於ける粉碎は abnormal で直線からずれ異常に細くなる傾向を示してゐる。

(iii) なる粉碎媒體 70 kg の場合は各點ともよく直線上にあり、50, 60 kg に比して粉碎も速いので焼塊 10 kg に對し媒體 70 kg 即ち 1:7 の比を好適として以下の研究に採用した。

尙、上圖の各直線が例へば $t = 150$ 分を通る縦軸と交る各點の間隔は 0.050, 0.049, 0.051 の如く殆んど相等しく constant と見做せる。この事は次の様に有意義な結果に誘導される。(1) 式の對數 $\log R = 2 - (k_2 \log_e) Z$ に於て $\log R$ を第 1 圖では縦軸にとつてある譯であるからこの式は直線式であるが、上述の constant である事實は (i)~(iv) に相當する直線式の方係數間に次の關係のある事を示してゐる、即ち (1) 式中の k_2 は p, q を恒數とし M を粉碎媒體の重量とすれば

$$k_2 = p + q M$$

とすることが出来る。これを (1) 式に代入して

$$R = 100 e^{-(p+qM)Z} \dots \dots \dots (1')$$

但し M の値は本實驗では大體 50~80 kg の範圍にある。著者は第 9 報(前掲) 160 頁に於て粉碎が正常に行はれてゐる際には (14) 式

$$R = e^{-bEx} \dots \dots \dots (14)$$

を粉碎の法則として新しく提案した。 x は粒子徑であるが今の場合 $x = 15\mu$ と一定されてゐる。 F は實際粉碎の爲に費された仕事量である。上式 (1') と (14) との右邊の指數を比較して知られることは、ボールミルの廻轉速さが一定なれば之の仕事量は廻轉數 Z に比例する事である。この事は既報に於てもその正しき事が實證されたが、今又 (1') によつて確認された譯である。又碎料 (ground material) が一定で粉碎媒體を色々變へて粉碎した場合には、或る範圍の媒體量に對して仕事量は媒體量に比例するであらうことが推考されるのであるが、之も (1') 式と (14) 式との比較により實證され、(14) 式の普遍妥當性が更に擴大される結果となつた。

これを更に一層強化するものとして、外國文獻に檢討を加へて得た收穫を述べてみよう。第 8 報(本誌, 昭和 15, 48 [567] 112~116) に論じた如く、A. H. M. Andreasen が發表してゐる諸數値に檢討を加へた結果、それ等は何れも筆者の論據とする累加分布の法則によく當嵌る事を述べたが、就中同報第 114 頁第 5 表、第 6 圖に掲げた「徑 7.94 耗鋼球媒體使用の際の重晶石粉末粒子分布狀態」の場合は試料が粉碎の進行に従つて採取されてあり、測定値も實によく直線上(對數方眼紙上にて)に來てゐるので茲に再檢に値するものとして俎上に載せる次第である。第 8 報第 5 表に於て、徑 7.9 耗鋼球媒體使用の場合の粉碎時間 3, 8, 24, 72 時間に於ける粉碎試料に就て、その粉末度(殘滓量)の實測値 R_g と次式

$$R = 100 e^{-k n} \dots \dots \dots (2)$$

による計算値 R_0 との比較を示してあるが、その差は 0.6% 以下に止り、上式の殆んど完全なる適應性を示してゐる。且この式の右邊中の n の値も同表右方の行に見られる様に 1.000~1.015 の範圍にあり 1 に非常に近く

第2'表 第8報第5表(徑 7.9 耗鋼球の場合)の數值
より(2)式により計算せる k の値と粉碎時間
と Φ 關係

粉碎時間 t	3 時間	8 時間	24時間	72 時間
k の 値	0.101	0.169	0.361	0.785

$$R=100 e^{-k_1 x} \dots \dots \dots (2')$$

とすることが出来る。更に k の値を求めると次表の如くである。
これを圖示すれば第2圖の通りである。

第2圖 濕式ボールミルによる粉碎時間と粉碎指數
式の指數 k との比例性

第2圖に見られる様に粉碎時間 3, 8, 24 時に對する3つの點は一直線上にあるが、72時間に相當する點が稍々外れてゐる。これは Andreasen 氏も述べてゐられる様に、濕式で粉碎の途中に粘つて來たので粉碎能率が多少低下した爲と推斷される。何れにしても粉碎時間 t と k 値との間には比例性が認められる。圖の直線は原點を通つてゐないが、之は第8報第5表に見られる様に粉碎試験に供した試料はその始めに既に可成り微粉碎されてゐた爲で、粗粉末から出發すれば當然原點0を通るものである。これ等の検討の結果

$$k = vt = (v/\epsilon) \epsilon t \quad v, \epsilon \text{ とともに恒數}$$

とすることが出来る。廻轉速は一定であるから、粉碎に要するエネルギーは略々粉碎時間に比例するとしてよい。上式で ϵ を單位時間に粉碎の爲に費されるエネルギーとすれば、 ϵt は粉碎の始めから其の時刻までに消費された粉碎の全エネルギー(E)とすることが出来る。 (v/ϵ) を恒數 λ_1 に置き代へると、上式は

$$(k_1) = k = \lambda_1 E$$

この式は第9報(本誌, 昭和 15, 48 [568] 158)に述べた大型ボールミルに於ける粉碎現象を究明の結果得た同報(6)式と一致する。この關係を前掲(2)式に代入すれば

$$R = 100 - \lambda_1 E x$$

これ即ち normal grinding に於ける粉碎の法則[前掲(14)式]に他ならぬ。上式は、Andreasen 氏が 9.1 ϕ × 16.7 cm の小型ボールミルを以て濕式により重晶石を 72 時間粉碎し測定した結果を筆者が仔細に検討の結果導出したのであるが、本報告の研究に於ける如く 46.5 ϕ × 66.0 cm のボールミルによるセメント焼塊の粉碎に際して、粉碎媒體を變化せしめた場合にも上式の指數中のエネルギー E にその變化を含蓄せしめ得ることにより粉碎の法則の成立することを知り、今又外國に於ける小型ミルによる異質物質の濕式粉碎に於ても亦その適應性を證し得たことは、同法則の普遍妥當性を文字通り明示してゐるものである。

以上は本研究に使用のミルに容れるべき粉碎媒體の適量を決定する爲に行つた試験の副産物と、それに關聯して外國の研究結果をも

検討して新提案の粉碎法則の内容を擴充し得た譯であるが、得たる結果に基き本研究では媒體を 70 kg (ボール大中小 35 kg, シルベツプ 35 kg) 使用した。

(4) 粉碎を繼續しつつミル内を加熱する方法 廻轉するボールミル内を任意の溫度に一定に保つ爲に電氣的方法を用ひた。ミル胴體の外側にベークライトワニス塗付し、之に石綿をなすりつけ、その上からワニスを泌み込ませ又石綿をなすりつけワニスを含ませること數回、充分乾燥せしめ機械的にも剥れない様に固める。この上にニクロム線を一樣に巻き付けミル胴の兩端近くで銅板製バンドに接續せしめる。この2つの銅製バンド上をバネの一定壓力を以て接觸しつつ炭素ブラシが摺動し、加熱用電流をニクロム線に供給する。ニクロム線にはその外部から石綿板の覆ひを施し熱の放散を防ぐ。電流の加減は變壓器によつてなされる。ミル内の溫度は胴體に小孔を穿ちゴム栓を施し、之に脚長寒暖計を貫通して測定する。ミル廻轉時には孔なきゴム栓にて密封する。試験の前日夕刻より粉碎媒體、碎料を入れ密封し、他方ニクロム線に所定の電流を通じて置き翌日の朝溫度を測定し、一定の溫度を保つ様電壓を加減して調節を行つた。

(5) 溫度と粉碎能率 §1 碎料が燒塊のみの場合 普通ポルトランドセメント用燒塊を jaw crusher にて粗碎、これの篩(孔眼1邊 2 mm)通過分を 100 kg 以上を均密に攪拌し、このうちより粉碎試験1回毎に 10.3 kg 宛を秤取し、(3)節の結果に基き(ボール+シルベツプ)合計 70 kg によつて粉碎試験を行つた。溫度は(4)節に述べた方法により碎料、媒體、ミル全體を恒溫に達せしめ、粉碎時間は各溫度に於て常に 150 分間宛行ひ、のちミルを開いて試料を採り AN 式風篩器によつて 15 μ を限界徑として風篩する、かかる 15 μ 限界徑以上の殘滓量を以て粉末全體の粒子分布狀態、比表面積を知り得ることは既報に於て充分論じた所である。保持したミル内溫度と粉碎 150 分後に於ける燒塊粉末の粉末度は次表の如くである。

第3表 粉碎進行中の溫度と燒塊の粉末度

粉碎中の溫度 °C	28.0~29.0	60.0~64.0	81.2~84.8	103~105	122~126
150 分後碎後の粉末度 (15 μ <) %	63.9	63.7	64.0	63.6	63.9

この表に見られる如く、ミルの粉碎條件の微變動、測定誤差等を考慮すれば粉末度は一定とすることが出来る。故にミル内の溫度が 30~125°C の範圍にあるどの溫度に一定保持されつつ粉碎現象が行はれても、150 分後に得られた粉碎粉末の細かさは常に變らないと言へる。即ち 1450°C の如く高溫にて燒成せられたセメント燒塊のみを碎料とするときは、ボールミルによる粉碎現象は溫度の影響を蒙ること殆んどなく、能率は常に一定であることが明かとなつた。

§2 碎料が(燒塊+生石膏)の場合 (i) 豫備試験 供試の生石膏は(2)節に、セメント燒塊は(4)節に述べたものと同様の普通セメント用のものである。ミルの同轉數・媒體量等も上述の通りである。ミル内溫度の異なる各々狀態に於ける粉碎 150 分後の粉末度(限界粒子徑 15 μ 以上の殘滓量)は第4表の如くである。

この表を通覽して判ることは、粉碎進行中のミル内溫度 100°C(試験 No. 9~10)附近から以上の溫度では、粉碎 150 分後の粉末度が小さく(限界粒子徑 15 μ 以上の殘滓量が大きく)粉末は粗くなることである、この現象は第3表(セメント燒塊のみ粉碎の場合)では見られなかつた所で、添加された生石膏の溫度による變質に起因することが略推察される。

(ii) 本試験 この試験に際しては、生石膏に及ぼす溫度の影響を確實にするため、粉碎試験を行ふ場合にミル内に一定に保つべき

第 4 表 粉碎進行中の温度と (焼塊+生石膏) の粉末

試験番号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
粉碎中の温度℃	38~41	43~46	58~59	63~67	63~69	71~73	73~84	87~89	89~91	100~103	105~117	117~120	164~167
粉末の細かさ%	55.6	55.7	57.4	57.1	59.2	57.7	58.0	57.9	59.5	57.5	58.3	59.5	59.3

所定の温度にて豫め生石膏を 8 時間空恒温槽にて熱した後、焼塊と共にその温度にて粉碎を行つたのである。試験始めのセメント焼塊、石膏の細かさ及びミルの諸條件は上述した所と同様である。生石膏處理の恒温槽の温度、粉碎中のミル内の温度、その温度に於て 150 分間粉碎後の粉末度 (限界粒子径 15μ 以上の残滓量) は第 5 表の通りである。

第 5 表 粉碎中の温度と (焼塊+石膏) の粉末度との關係

試験 No.	1	2	3	4	5	6
石膏の準備加熱温度℃	常 温	60°	80°	100°	120°	常 温
粉碎中の温度	31.2 ~38.0	58.8 ~65.8	80.2 ~84.0	102 ~105	123 ~128	22.8 ~23.2
粉末の細かさ (15μ <)%	64.8	65.3	64.8	65.0	67.8	64.8

上表に示す如く粉碎の温度を各試験毎に階段的にあげ、試験 No. 5 は 120°C 附近とし、No. 6 では No. 1 と同様常温に於て粉碎を行つて結果を確めたのである。表に見られる如く試験 No. 1~4, No. 6 では粉碎温度が夫々異なるが其の粉末度は殆んど一定で 64.8~65.3% の範囲に在るのに反し、No. 5 に於ては残滓量 67.8% を示して格別粗い。即ち粉碎温度が 100°C 以下の場合 (焼塊+石膏) 系の碎料は同じ程度に粉碎されるが、それを越して 120°C では粉碎し難くなることが明示された譯で、第 4 表と同様の傾向を示し、第 5 表ではそれが一層明瞭となつた。この粉碎にて得たセメント粉末の細かさを更に詳細に試験した結果を次表に示す。

第 6 表 粉碎中の温度とセメントの粉末度との關係

試験 No.	粉碎中の温度℃	下記限界粒子径以上の残滓量%				
		10μ	20μ	30μ	40μ	60μ
1	31.2~38.0	71.3	51.9	34.6	16.8	4.0
2	58.8~65.8	70.3	50.9	34.2	16.0	3.9
3	80.2~84.0	71.5	52.3	33.7	16.4	3.9
4	102~105	71.4	52.4	34.7	17.3	4.1
5	123~128	72.6	54.8	38.6	22.4	7.0
6	22.8~23.2	70.4	51.0	32.8	16.0	3.7

第 6 表に見られる如く、試験 No. 5 に相當する温度 $123\sim128^{\circ}\text{C}$ にて粉碎したセメントはそれより低い温度で粉碎したセメントに比して可成り粗い。 30μ 40μ 、 60μ を限界粒子径としたとき、それ以上残滓量に於て特に懸隔してゐて、他の温度に於けるものに比し 5~6% も多く、粉碎し難い事が判る。之は第 5 表に就ても明かとなつた所で、この本試験によつて前の豫備試験で見られた傾向が判然として來た。即ち (セメント焼塊+生石膏) 系に於て兩試験の場合、粉碎温度 100°C を越えるときは、粉碎能率は急に小となる。之を § 1 第 3 表のセメント焼塊のみの粉碎の場合、ミル内温度が常温~ 120°C の如何なる温度にあつても粉碎能率が一定である事實に對比し、且 (2) 節に述べた $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ から $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ への變化が 120°C で殆んど完全に行はれる事實をも併考するときは、その原因を生石膏なる 2 水化物から半水化物への變化に起因するものとしなければならぬ、この結論を不動のものにする實驗を § 3.4 に報告する。

§ 3. 石膏が 2 水化物、半水化物の場合 (i) 中型ボールミルによる粉碎の場合 粉碎進行中に加熱する方法による結果は上述の通りであるが、茲ではセメント焼塊に石膏を $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaSO}_4 \cdot$

$1/2\text{H}_2\text{O}$ の形で加へ常温にて粉碎を行つた結果を報告する。ボールミルは前述と同じく $46.5\phi \times 66.0\text{ cm}$ で、媒體はボール 30 kg とシルベップ 40 kg とを混合使用した、碎料は普通セメント焼塊、石膏を別々に jaw crusher により粗碎、これの 2mm 目篩以下の通過分を供試した。生石膏を半水化物に變ずる爲に 120°C にて 10 時間加熱した。焼塊のみ 10.3 kg、焼塊 (10 kg)+生石膏 (0.3 kg)、焼塊 (10 kg)+ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (0.3 kg) を各々 150 分間常温にて粉碎した結果は第 7 表の通りである、

第 7 表 添加石膏の結晶水の形態と粉碎能率

試験 No.	添加石膏の狀態	下記限界粒子径以上の残滓量%			
		10μ	20μ	30μ	40μ
1	焼塊のみ	74.9	53.4	34.8	19.3
2	焼塊+生石膏	75.1	53.9	34.8	19.5
以上	の平均	75.0	53.7	34.8	19.4
3	焼塊+ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$	78.4	59.2	42.2	27.8
No. 1, 2 の平均値と No. 3 との差		3.4	5.5	7.4	8.4

上表試験 No. 1, 2 の列に見られる様に (焼塊のみ)、(焼塊+生石膏) の何れの粉碎の場合でも粉末度は互に近い値を示してゐる。これに反し焼塊に石膏の半水化物 $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の形で加へて粉碎した試験 No. 3 ではその粉末度が No. 1, 2 のものに比して可成り懸け離れて粗く、限界粒子径 40μ 以上の残滓量の如きは 8.4% だけ粗い。この試験では第 6 表の傾向が更に強調され、ミル内の温度が 100°C 以上に昇り石膏の 2 水化物が半水化物に變化することにより粉碎能率は非常に悪くなることを明證することが出來たのである、

(ii) 大型ボールミルによる粉碎の場合 ミルは第 9 報 (本誌、昭和 15 43 [568] 156) と同じく $93\phi \times 110\text{ cm}$ 、磁製内張り、媒體ボールは硬質磁製 $50\sim60\text{ mm}$ ϕ のもの 200 kg を使用し、 $31.3\sim31.6\text{ R.P.M.}$ にて廻轉せしめる。碎料は普通セメント焼塊、生石膏ともに jaw crusher にて粗碎、1 mm 目篩を通過せしめたものを使用した (1) 焼塊 45.0 kg+生石膏 1.35 kg、(2) 焼塊 45.0 kg+石膏半水化物 1.35 kg、なる 2 つの場合に就て粉碎試験を行つた。石膏の半水化物を得る爲に生石膏の上記粗碎物 1.600 kg を空恒温槽にて 120°C に 10 時間保つたもの (1.348 kg) を用ひた。水分逸出割合は $(1.600-1.348)/1.600=0.158$

第 3 圖 焼塊に生石膏、半水化物を加へた場合の粉碎時間と粉末度との關係

であつた。之を分子量から計算した 0.159 とを比較するに、石膏は殆んど完全に半水化物になつてゐることを知る。

粉碎時間 30 分毎にミルを停止し試料 50 g 宛を秤取し、4900 篩による粉末度を測定した。粉碎時間と残滓量との関係を圖示すれば第 3 圖の如くである。

第 3 圖に明かな如く、焼塊に僅か 3% 宛であるが添加する場合、石膏の 2 水化物と半水化物とでは粉碎能率に格段の差を生じ、粉末度も前者の場合が 5~6% に對し後者は、19~21% で約 15% の相違を來してゐる。これは非常に大きい影響である。前述 (i) の中型ミルによる場合も 8% 近くの差を生ずることを知つたが、今又著しい相違を發見したのであつて、粉碎能率に及ぼす石膏半水化物の悪影響は決定的である。且生石膏添加の場合の粉碎曲線は logarithmic で粉碎現象が正常に normaly に行はれてゐるのに反し、半水化物添加の場合は粉碎時間 60 分以後 abnormal な傾向が明瞭である。この時刻 60 分に於てミル内のボールにはコーティングが現れてゐるのが看取出來た。斯かる事實は次の § 4 に述べる粉碎能率低下の機構を説明する一助となるものである。

(iii) 小型ボールミルによる粉碎の場合 内法 11 ϕ × 13 cm 磁製ミル、媒體には 1.2 cm ϕ の磁製ボール 100 g、1.8 cm ϕ の磁製ボール 350 g を混合使用した。普通セメント焼塊、生石膏を jaw crusher にて粗碎、それから徑 0.5 mm 以下の粒子を篩別し (1) 焼塊粗粉 200g、(2) 焼塊粗粉 194g + 生石膏 6g、(3) 焼塊 194g + 石膏半水化物 6g の各々を碎料とし、63.8 R. P. M. で廻轉粉碎した。2 時間毎にミルを開いて 5 g 宛の試料をとり 4900 孔篩

第 4 圖 焼塊、焼塊+生石膏、焼塊+石膏半水化物、の粉碎の時間と粉末度との關係

て丁寧に其の残滓量を測定した。粉碎時間と残滓量との關係は第 4 圖の如くである。

第 4 圖に於ては、普通セメント焼塊に生石膏を加へた場合と石膏の半水化物を加へた場合との間には、上に論じ來つた所と同じく差を認め、石膏が半水化物と化すると其の量が焼塊に對し僅か 3% に過ぎなくても曲線は上方に離れ、粉碎能率の低下を來す事が判る。然し第 3 圖との比較にて知られる如く、低下の程度が今の場合は餘り大きくなく、第 3 圖の約 15% に對し 2% 程度に止るのを見る。之は何に基因するか？尤も (ii) ではミルが大型 (93 ϕ × 110 cm) で 50~60 mm ϕ のボールを使用したのに對し、茲では小型 (11 ϕ × 13 cm) でボールも 12~18 mm ϕ であつた事にもよるが、然らば之がどの様に粉碎能率に影響してゐるのであらうか？この點も次掲の試験で解明しようと企圖した。

§ 4 石膏のみの粉碎と粉碎能率低下の機構 以上數方面よりの試験によつて、セメント焼塊に 2 水化物である生石膏を 3% 加へた場合と半水化物を同量加へた場合との粉碎能率に格段の相違あるこ

とを明瞭にするを得たのであつたが、それが如何なる機構によるかを穿さくせんとして行つたのがこの § 4 の試験である。工場用生石膏の jaw crusher による粗碎物の 2 mm 目篩通過分の 8 kg、またこれと同量を 120°C にて 8 時間脱水して得た半水化物 6.46 kg (loss があつたため稍々少くなつた) を夫々鐵のボール 70 kg と共に、前に掲げた中型ミルにて廻轉粉碎した。30 分毎にミルより 50 g 宛の試料を採り、4900 孔篩による粉末度を測定した結果は第 8 表の如くである。

第 8 表 石膏の 2 水化物、半水化物の粉碎過程

粉碎時間(分)	下記粉碎時刻に於ける 4900 孔篩上残滓量%							
	30	60	90	120	150	180	210	270
石膏の 2 水化物	28.4	21.6	15.6	10.8	8.4	6.8	6.4	4.8
種類 { 半水化物	30.4	—	—	—	—	—	—	—

2 水化物なる生石膏の粉碎に於ては上表に見られる様に、4900 孔篩上残滓量は粉碎時間との間に logarithmic の關係をなすつゝ順調な粉碎過程を示してゐる。而て 270 分以上粉碎を續けた後に於ても、ミル内面及びボール表面にはコーティングの發生を見なかつた。然るに之に反し、石膏半水化物の場合は粉碎 30 分にして既にミル内面、ボール表面にコーティング附着し、特にミル内張り全面を覆ひ遊離の状態にある碎料は殆んどなく、粉碎作用は著しく阻害されてゐるのが看取された。又粉末度を混定する爲にコーティングを削り取つて試料とし、4900 篩に移し篩別を行つても篩の目を塞いで通過せず測定は不可能であつたから、第 8 表に見られる如く粉碎 30 分以後は測定値が缺除してゐるのである。斯くの如く石膏の 2 水化物と半水化物とではボールミルによる粉碎状態が全く異り、前者は正常粉碎が充分行はれるに反し後者は凝集性強く粉碎も粉末度測定も不可能である。この事實と本項 § 4 以前の諸實驗結果とを併考すれば、何故にセメント焼塊に僅か 3% 添加する石膏の 2 水化物と半水化物とが全碎料の粉碎能率に非常な相違を來すかの機構を解明することが出来る。即ち半水化物のみの粉碎がそのコーティングのため全然不可能である事實に呼應し、セメント焼塊にその 3% を加へた場合も矢張りコーティング現象を呈し (§ 3 (ii) 参照)、この爲に粉碎能率が低下することは明かである。この機構を以てすれば、大型ミルによる實驗 (ii) と小型ミルによる實驗 (ii) の相違を明確に説明し得る。その相違とは大小何れのミルに對しても同じくセメント焼塊の 3% の石膏を添加して粉碎したにも拘らず、石膏の 2 水化物と半水化物との相違による粉碎能率への影響は、(ii) に於て大きく (iii) に於て小さい事實であつたが、これは次の如く説明出来る。(ii) の大型ボールミルによる場合は媒體ボールが 50~60 mm ϕ の如く大きいのに反し (iii) の小型ボールミルの場合は 12~18 mm ϕ の如く小さいので、前者に比し後者的方がコーティングが着きにくいのであつて、上述の如く 2 水化物と半水化物とが粉碎能率に及ぼす機構がコーティングにある以上、これの附着し難い小ボールを用ひる小型ミルの方が半水化物による能率低下の程度が小さい譯である。又大型ミルに於て半水化物添加の際、第 3 圖の如く粉碎曲線の abnormality 發生と含有ボール表面のコーティング發生とが時を同じうしてゐることも上の説明を裏付けるものである。

斯くて石膏の 2 水化物又は半水化物のみの粉碎試験と媒體ボールの大小に起因する粉碎能率への影響並びに粉碎曲線の abnormality 發生コーティング發生の同時性と併考する事により、焼塊に僅か 3% 混入する石膏が其の結晶水の形態に應じて粉碎能率が著しく左右せられる機構を明かにするを得たのである。

(6) 温度がセメント粉碎に及ぼす影響に就ての結論 以上、温度

が粉碎に及ぼす影響を探究するための實驗を逐次行つた結果を回顧すれば下記の如き結論に達する。

(イ) 焼塊のみを粉碎した場合、溫度を 28~126°C の範圍變化せしめても粉碎能率は不變であつた。

(ロ) (焼塊+生石膏) を 38~167°C の各種の溫度で粉碎した豫備試驗では、100°C 以上で能率低下を來した。

(ハ) 今度は石膏を豫め 60, 80, 100, 120°C に加熱し置き、これを 3% 宛焼塊に添加し夫々對應する溫度に保ちつゝ粉碎を行つた結果、120°C の場合は、それ以下の各溫度にての粉碎では互に同能率にあるに反し、格段に能率が落ちる。

(ニ) 焼塊に石膏の 2 水化物、半水化物を各々 3% 加へたもの、焼塊のみ等夫々常溫にて中型ミルにより粉碎した場合、半水化物添加の場合は能率低く他の二者は同程度であつた。

(ホ) 上と同様の試驗を大型ボールミルにより行つた結果は、上述の結果を更に顯著に肯定した結論を得た。

(ヘ) 又小型ボールミルによる實驗を行つたが、傾向としては(ホ)と同じであつた、併し 2 水化物、半水化物添加の影響が大型、中型の場合程は顯著でなかつた。

(ト) 石膏の 2 水化物、半水化物のみを各々粉碎した場合、前者は正常粉碎が行はれるのに反し、後者はコーティングのため粉碎が殆んど不可能であつた。

(チ) 生石膏の脱水試験の結果、それは 120°C にて完全に半水化物に變化することを見、又既往の文獻も 100~120°C にて同様の事が起ると述べてゐる。

以上 8 項目に互る實驗の結果を綜合判斷するに

(a) ボールミル又はチューブミルの内部溫度が粉碎の爲 100~130°C 以上に達するときは粉碎能率の低下を來す。

(b) その能率低下はセメント焼塊に添加される生石膏が、其の溫度範圍に於て半水化物に變ずる事に起因する。

(c) 僅か 3% の石膏半水化物が粉碎能率を著しく小ならしめる現象の機構は、半水化物がミル内コーティングを著しく助長せしむるにある。

この様に 3 つの重要な結論に達したのである。セメント中の生石膏が半水化物、無水化物に變ずるときは凝結、強度、收縮等に可成りの影響を及ぼすことを併考すれば、セメント工場に於て仕上げミル内溫度を 100~120°C 以上に上昇せしむる事は粉碎能率、セメント硬化の兩方面からみて之を可及的に避くべき必要を認めるのである。

要 約

以上セメントの粉碎溫度と粉碎能率との關係に就て主として論じ、旁々新提案の粉碎に關する根本法則の普遍性の數衍を試みた。之を要録すれば次の如くである。

(i) セメントをミルにより微粉碎する際、その内部溫度の上昇は忌むべきものとして之を低下せしむるよう努力が拂はれてゐるが、著者の豫想では溫度上昇による粉碎能率低下の原因は、僅か 3% ながら焼塊に添加せられる生石膏の變質にありとして追究の手を進めた。

(ii) 先づ生石膏なる 2 水化物が半水化物に變化するのは 120°C に於て完全に行はれる事を確め、既往の文獻に於ても 100~120°C なる範圍を報じてゐる。

(iii) 本試験に使用の中型ボールミルの最良の粉碎條件、就中媒體量を求めるべく行つた實驗により、焼塊 10 kg に對し 70 kg を最適として選んだ。この試験に於ける他の大なる收穫は、新提案の粉

碎に關する指數法則の普遍性の擴張をなし得た事であつて、その指數中のエネルギー E は粉碎媒體量の變化に呼應して粉碎に與へられるエネルギーの變化に關する意味をも含有する事を明かにした。又外國文獻に批判を加へその報ずる所の濕式粉碎に於て然も粒子徑 0.01 μ 程度の極微粒子の範圍にまでも指數法則の指數 k 値が粉碎エネルギー E に比例する事を論じ、同法則の普遍性を擴張せしめた。

(iv) ボールミル廻轉中も其の内部溫度を一定に保つやう考案した裝置に就て説明した。

(v) 上記の如く條件を決定し且裝置されたミルによつてセメント焼塊のみを 10.3 kg 宛粉碎時の溫度を 5 階段に變化せしめて 150 分宛粉碎した粉末について、その細かさを測定した結果、セメント焼塊のみでは溫度の粉碎能率への影響はなかつた。

(vi) (焼塊+生石膏) を各種段階の溫度で粉碎した結果では、100°C 以上の溫度で粉碎能率の低下が見られた。これは丁度、添加した生石膏の半水化物への變化溫度に相當し、この事と上記 (v) の實驗と併考するときは能率低下は半水化物に起因することが窺はれる。

(vii) 更に進んで生石膏を室溫、60, 80, 100, 120°C の各溫度に 8 時間保つたものを 3% 宛焼塊に添加し、その同じ溫度にて粉碎した結果では、120°C に於けるものが特別に粉碎能率悪く、他の溫度のものは殆んど相違がなかつた。即ちこの試験により、上記の試験 (vi) を更に強く肯定することが出來た。

(viii) 此の場合は焼塊に石膏の 2 水化物並びに半水化物を加へた場合、又焼塊のみの場合夫々に就て、常溫に於ける粉碎の能率を試験したが、矢張り焼塊のみの場合、焼塊+2 水化物の場合は共に相違なく、半水化物添加の場合ばかりが格段に能率が悪かつた。半水化物の悪影響は疑ひを容れない。

(IX) 以上は中型ボールミルに就てであつたが、大型ミルに於ては如何様な現象を呈するかを同様な實驗によつて驗したるに、上述の中型ミルによる場合と同傾向の結果をえ、且石膏の 2 水化物と半水化物との夫々 3% 宛を別々に添加の粉碎能率への影響は 4900 孔篩上殘滓にて 15% の相違となつて現れて來た。

(X) 上記に對し今度は小型ボールミルによつて試験を行つた結果では、矢張り石膏の 2 水化物添加に比し半水化物の方が粉碎能率へ悪作用を及ぼす事を知つたが、大型ミルの場合程には顯著でなかつた。

(Xi) 以上 7 段階に互つて行つた實驗によつて、ミル内溫度の上昇はセメント中の生石膏を半水化物に變質せしめ、之が粉碎能率を低下せしめる事は決定的となつたが、然らば如何なる機構の下に斯かる現象を呈するかを探究するため石膏の 2 水化物と半水化物のみを各々粉碎したるに、前者は正常粉碎が行はれるに反し後者はコーティングのため粉碎は不可能であつた。これによつて焼塊に僅か 3% 加へた石膏の結晶水の形態によつて粉碎能率が著しく影響を受ける所の機構は、半水化物が焼塊粒子相互を膠着してコーティングを發生せしめ、之に反し 2 水化物は殆んど夫を發生せしめない點に在ることを究明する事が出來たのであつた。

尙、本研究に御懇篤なる御指導援助を賜つた淺野セメント會社取締役技術顧問藤井光藏氏に深謝し、御校閲に預つた同社取締役研究部長技術部長徳根吉郎氏に厚く御禮申上ぐる。