

TOMASZ BARAN*

PAWEŁ PICHNIARCZYK**

Badania cementów portlandzkich produkowanych w różnych systemach mielenia

Proces przemiału cementu jest jedną z kluczowych operacji technologicznych w produkcji cementu. W przemyśle cementowym najbardziej rozpowszechnionymi instalacjami są młyny kulowe pracujące w zamkniętym obiegu. W trzech ostatnich dekadach coraz popularniejsze w cementowniach na świecie stają się młyny pionowe, umożliwiające uzyskanie wielu korzystniejszych parametrów procesowo-technologicznych. W Polsce, w ostatnich latach, uruchomiono dwie instalacje młynów pionowych. W artykule przedstawiono i porównano właściwości cementów wyprodukowanych w dwóch systemach mielących, w młynie pionowym i kulowym. Stwierdzono, że w zależności od systemu mielenia produkowany cement różni się istotnie rozkładem faz mineralnych w poszczególnych frakcjach mlewa. Determinuje to cechy użytkowe cementów – wytrzymałość i właściwości reologiczne.

1. Wstęp

Na przełomie XIX i XX w. duński inżynier M. Davidsen opatentował wynalazek, młyn rurowy wypełniony metalowymi kulami do rozdrabniania piasku i cementu. Prawa to tego patentu nabył F.L. Smidt i rozpoczął sprzedaż ulepszonej wersji młyna na całym świecie. Młyn kulowy przez długie lata stanowił najbardziej optymalne rozwiązanie w przemyśle cementowym, pełniąc zarówno funkcję młyna surowców, węgla, jak i cementu. Do dzisiaj jest on najczęściej stosowanym młynem cementu.

W trzech ostatnich dekadach młyny pionowe stały się preferowanym systemem rozdrabniania surowców do produkcji cementu. Efektywność przemiału młyna pionowego połączona z możliwością suszenia surowców, mielenia i separacji produktu w obrębie jednego urządzenia daje zdecydowaną przewagę młyna pio-

* Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

** Dr inż., Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie, Oddział Szkła i Materiałów Budowlanych w Krakowie.

nowego nad kulowym. Pomimo tych korzyści, zastosowanie młyna pionowego do mielenia cementu jest mniej powszechne [1].

Zakłady cementowe z doświadczeniem w prowadzeniu procesu mielenia w młynach pionowych opisują w literaturze korzyści i wady stosowania poszczególnych rozwiązań systemów mielących [2–6]. W polskim przemyśle cementowym dominującym nadal systemem mielenia są młyny kulowe, pracujące w obiegu zamkniętym z wysokosprawnym separatorem. Natomiast w ostatnich latach zainstalowano młyny pionowe w dwóch zakładach cementowych. Wydajność tych młynów wynosi 240 ton cementu na dobę.

W artykule, nie analizując uwarunkowań technicznych i procesowych, zaprezentowano właściwości cementów wyprodukowanych w młynie kulowym oraz w młynie pionowym. Przedstawiono charakterystykę składu ziarnowego, właściwości fizyczne oraz mechaniczne cementów. Różnice właściwości cementów produkowanych w systemie młyna kulowego i pionowego przeanalizowano z uwagi na zróżnicowanie udziału faz mineralnych w poszczególnych frakcjach mlewa.

2. Materiały do badań

W programie badawczym prezentowanej pracy zastosowano następujące cementy portlandzkie:

- CEM I 32,5R – wyprodukowany w młynie kulowym,
- CEM I 32,5R – wyprodukowany w młynie pionowym.

Cementy pobrano w warunkach ustabilizowanej pracy młynów. Cementy produkowano z tej samej partii wysokoalitowego klinkieru z udziałem faz mineralnych 67% C_3S , 11% C_2S , 9% C_3A , 8% C_4AF oraz 2,4% wolnego wapna. Powierzchnia właściwa obydwu cementów wynosiła 3200 cm^2/g . W procesie produkcji cementów stosowano, jako składnik drugorzędny, wapień w ilości 4,5% masy cementu. Założono również ten sam dodatek regulatora czasu wiązania 5% reagipsu w cemencie.

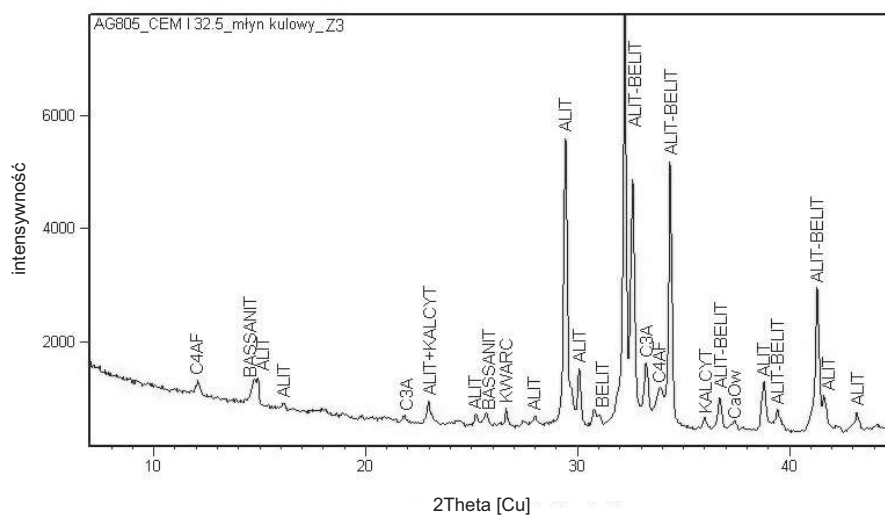
Skład chemiczny cementów zbadany metodą XRF zestawiono w tabeli 1. Zamieszczono w niej zawartość wolnego wapna oznaczonego metodą glikolową. Skład fazowy cementów według metody jakościowej dyfraktometrii rentgenowskiej XRD podają dyfraktogramy (ryc. 1 i 2). Termogramy cementów, z których obliczano zawartość dodatku wapienia oraz stopień dehydratacji gipsu podano na rycinach 3 i 4.

Tabela 1

Skład chemiczny cementów

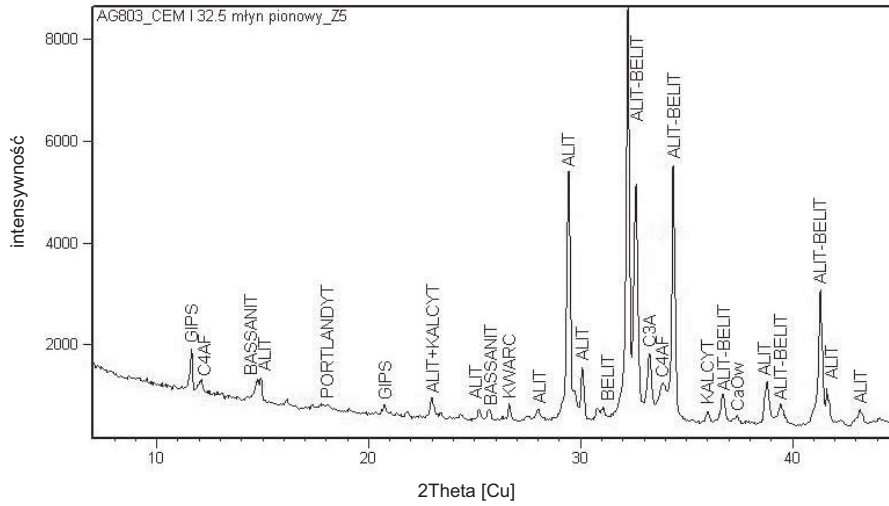
Składniki	Rodzaj cementu	
	CEM I 32,5R młyn kulowy	CEM I 32,5R młyn pionowy
	[% masy]	
Straty prażenia	3,15	3,09
SiO ₂	19,69	19,72
Fe ₂ O ₃	2,18	2,18
Al ₂ O ₃	4,54	4,56
CaO	64,21	64,26
MgO	1,72	1,72
SO ₃	2,95	2,90
Na ₂ O	0,15	0,15
K ₂ O	0,89	0,89

Źródło: Tab. 1-6 opracowanie własne.

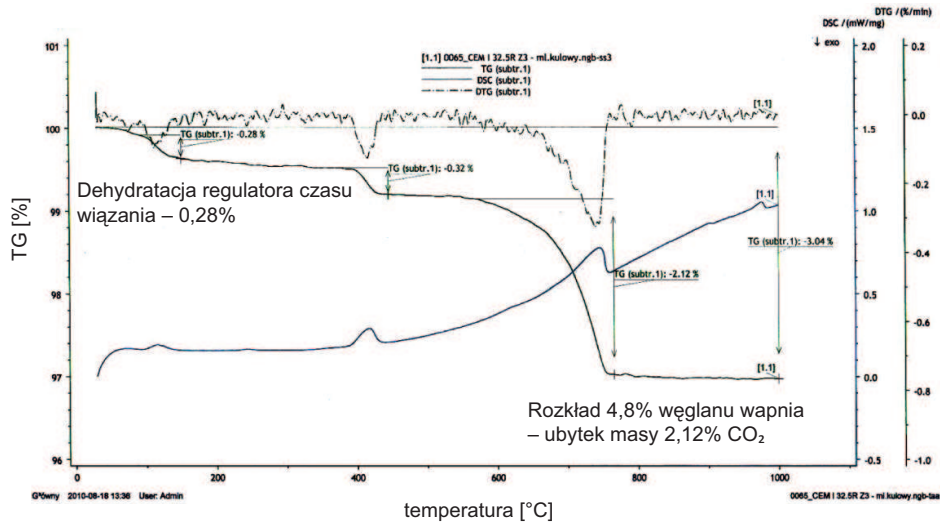


Źródło: Ryc. 1-13 opracowanie własne.

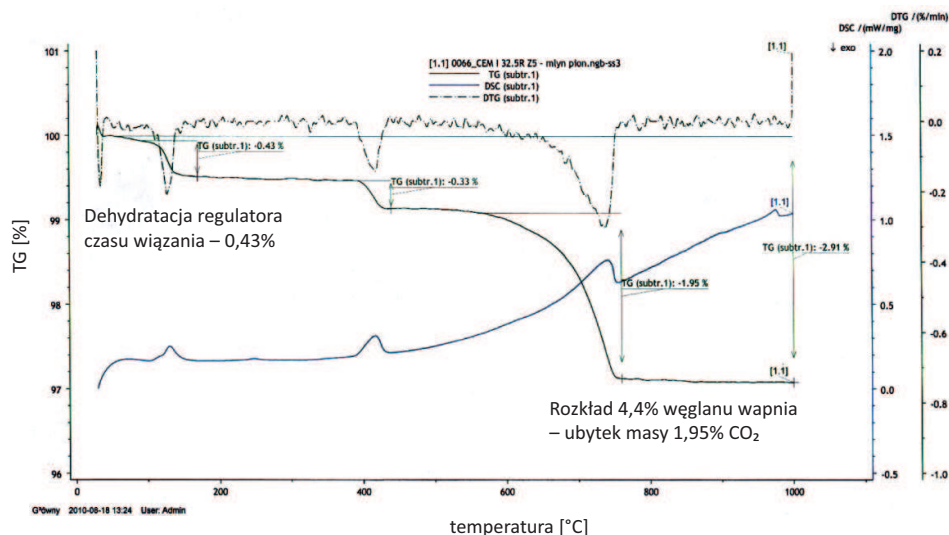
Ryc. 1. Dyfraktogram cementu CEM I 32,5R z młyna kulowego



Ryc. 2. Dyfraktogram cementu CEM I 32,5R z młyna pionowego



Ryc. 3. Termogram cementu CEM I 32,5R z młyna kulowego



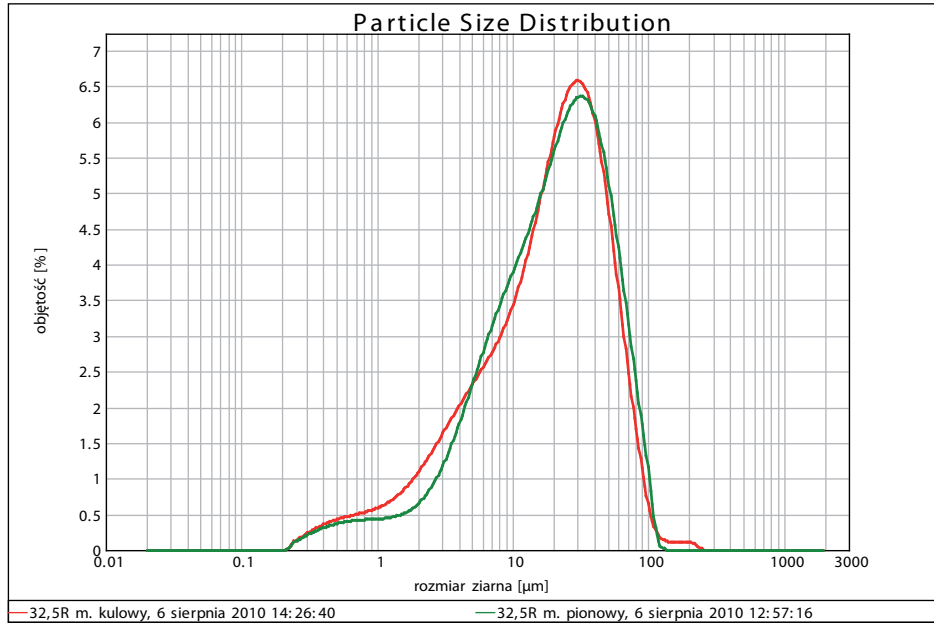
Ryc. 4. Termogram cementu CEM I 32,5R z młyna pionowego

Badania składu ziarnowego wykonano wykorzystując analizator laserowy firmy Malvern typu Mastersizer 2000 z dyspersją w izopropanolu. Wyniki tych oznaczeń podano w tabeli 2 oraz przedstawiono graficznie na rycinach 5 i 6, zamieszczając krzywe różniczkowe i kumulacyjne uziarnienia.

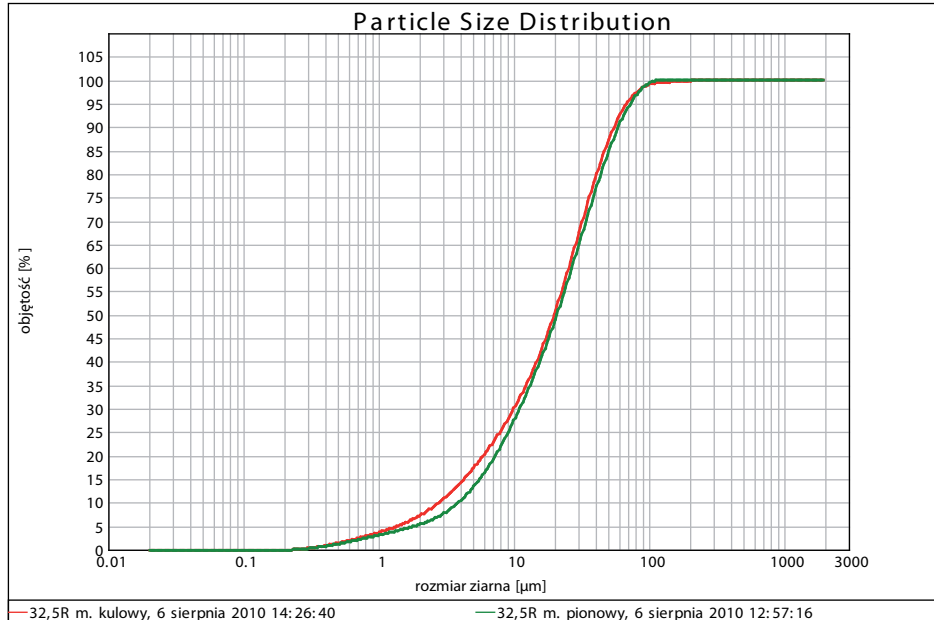
Tabela 2

Skład ziarnowy cementów

Parametr	Młyn kulowy	Młyn pionowy
Rozmiar sita [μm]	pozostałość na sicie [% masy]	
0,02	100,00	100,00
32	30,14	32,71
45	16,42	19,01
63	6,59	8,23
75	3,47	4,35
90	1,51	1,62
125	0,47	0,01
200	0,10	0,00
Moda	30,04	31,91
d_{50}	19,77	20,76
RRSB (N)	1,21	1,21
Blaine Aparat [cm^2/g]	3 200	3 200



Ryc. 5. Różniczkowy rozkład ziarn cementów CEM I 32,5R z młyna kulowego i pionowego



Ryc. 6. Skumulowany skład ziarnowy cementów CEM I 32,5R z młyna kulowego i pionowego

Wyniki oznaczeń normowych cementów: wytrzymałości na zginanie i ściskanie, wodozadržności, czasu wiązania i konsystencji zapraw zamieszczono w tabeli 3. Rezultaty badań ciepła hydratacji według metody semiadiabatyecznej PN-EN 196-9 widnieją w tabeli 4.

T a b e l a 3

Właściwości fizyczne cementów

Rodzaj cementu	Powierzchnia właściwa [cm ² /g]	Wytrzymałość [MPa]				Czas wiązania [h ^{min}]		H ₂ O [%]	Rozpływ [cm]
		na zginanie		na ściskanie		początek	koniec		
		2 dni	28 dni	2 dni	28 dni				
CEM I 32,5R młyn kulowy	3 200	3,8	6,8	22,5	44,5	3 ²⁰	5 ¹⁰	26,6	18,4
CEM I 32,5R młyn pionowy	3 200	4,8	7,5	27,7	51,4	2 ³⁰	4 ⁵⁰	27,1	21,8

T a b e l a 4

Ciepło hydratacji cementów

Rodzaj cementu	Ciepło uwodnienia po czasie [h]					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
CEM I 32,5R młyn kulowy	151	258	300	311	324	347
CEM I 32,5R młyn pionowy	162	278	323	334	346	367

3. Zakres badań

Analizowane systemy mielenia w młynie poziomy i pionowym mogą powodować znaczne różnice w składzie fazowym poszczególnych frakcji oraz pokroju ziarn cementu, odpowiednio wpływać na obserwowane różnice wytrzymałość i właściwości reologiczne cementów. Założono szczegółowe badania składu chemicznego, fazowego oraz badania mikroskopowe pokroju ziarn dla poszczególnych frakcji. Analizowano frakcje cementów wydzielonych na sitach.

Założeniem programu badań cementów z młyna kulowego i pionowego była analiza następujących frakcji.

– poniżej 0,063 mm,

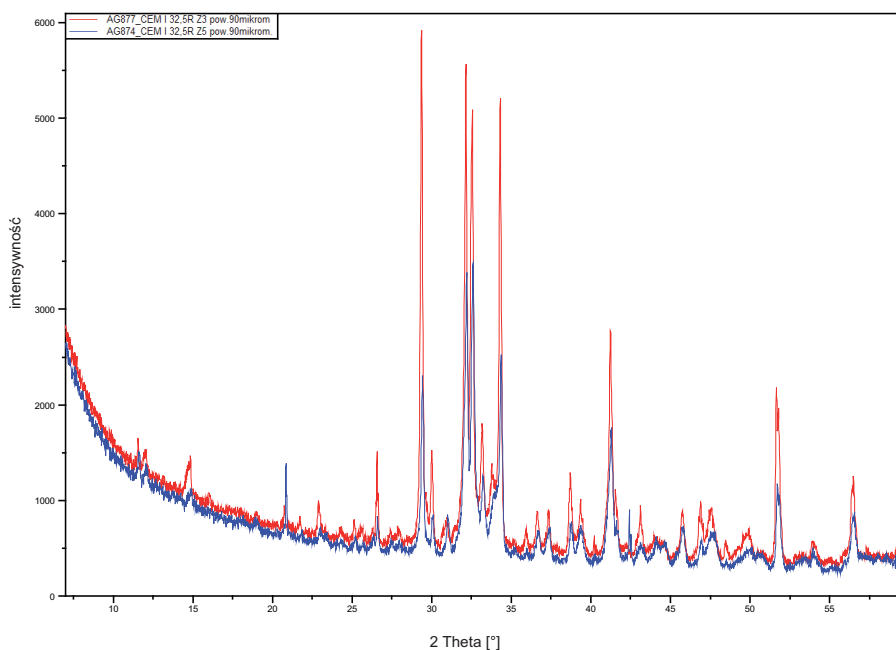
- 0,063–0,090 mm,
- powyżej 0,090 mm.

Dla wydzielonych frakcji wykonano badania:

- składu chemicznego metodą XRF,
- składu fazowego metodą jakościową dyfraktometrii rentgenowskiej XRD,
- mikroskopowe metodą mikroskopii optycznej proszkowej dla frakcji 0,063–0,090 mm.

4. Wyniki badań

Wyniki składu chemicznego cementów odniesienia i wszystkich badanych frakcji zestawiono w tabeli 5. W tabeli 6 zamieszczono zawartość wolnego wapna oznaczonego metodą glikolową oraz podano składy fazowe cementów obliczone wzorami Bouge'a. Składy fazowe frakcji cementów powyżej 0,090 mm, wykonane metodą XRD, widnieją na rycinie 7. Wyniki obserwacji mikroskopowych przedstawiono na fotografiach (ryc. 8–13).



Ryc. 7. Dyfraktogram frakcji powyżej 0,090 mm (kolorem czerwonym oznaczono cement z młyna kulowego, niebieskim cement z młyna pionowego)

Tabela 5

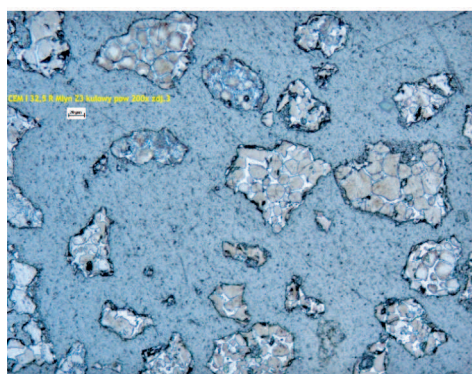
Skład chemiczny cementów portlandzkich CEM I 32,5R oraz frakcji tych cementów

Składniki	Rodzaj cementu							
	CEM I 32,5R młyn kulowy				CEM I 32,5R młyn pionowy			
	materiał wyjściowy	frakcja poniżej 0,063 mm	frakcja 0,063–0,090 mm	frakcja powyżej 0,090 mm	materiał wyjściowy	frakcja poniżej 0,063 mm	frakcja 0,063–0,090 mm	frakcja powyżej 0,090 mm
[% masy]								
Straty prażenia	3,15	3,19	1,34	1,66	3,09	3,14	1,09	1,08
SiO ₂	19,69	19,28	20,61	21,08	19,72	19,17	22,35	22,83
Fe ₂ O ₃	2,18	2,14	2,45	2,42	2,18	2,18	2,50	2,46
Al ₂ O ₃	4,54	4,44	5,06	5,05	4,56	4,48	5,24	5,01
CaO	64,21	64,35	65,78	64,79	64,26	64,77	64,32	64,13
MgO	1,72	1,75	1,80	1,76	1,72	1,73	1,73	1,65
SO ₃	2,95	3,24	1,40	1,61	2,90	2,94	1,28	1,31
Na ₂ O	0,15	0,15	0,15	0,16	0,15	0,15	0,16	0,17
K ₂ O	0,89	0,93	0,83	0,90	0,89	0,90	0,73	0,77

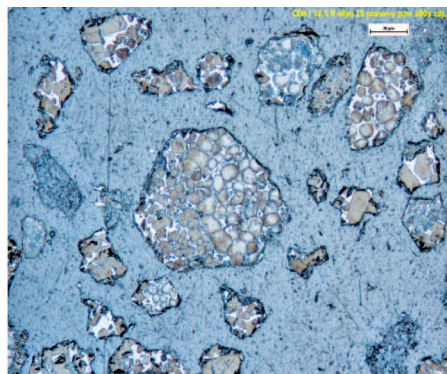
Tabela 6

Skład fazowy cementów portlandzkich CEM I 32,5R oraz frakcji tych cementów

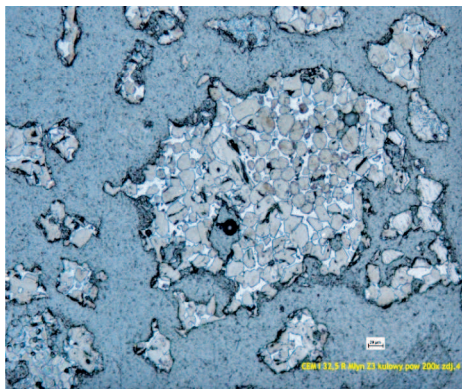
Składniki	Rodzaj cementu							
	CEM I 32,5R młyn kulowy				CEM I 32,5R młyn pionowy			
	materiał wyjściowy	frakcja poniżej 0,063 mm	frakcja 0,063–0,090 mm	frakcja powyżej 0,090 mm	materiał wyjściowy	frakcja poniżej 0,063 mm	frakcja 0,063–0,090 mm	frakcja powyżej 0,090 mm
skład fazowy obliczony wzorami Bogue'a [% masy]								
C ₃ S	60,6	65,2	61,5	50,3	60,4	67,4	39,6	36,5
C ₂ S	9,4	4,8	11,4	21,1	9,7	2,9	32,7	36,4
C ₃ A	8,3	8,2	9,3	9,3	8,4	8,2	9,7	9,1
C ₄ AF	6,6	6,5	7,5	7,4	6,6	6,6	7,6	7,5
CaO wolne	2,22	1,95	2,00	2,75	2,38	2,20	2,44	2,48



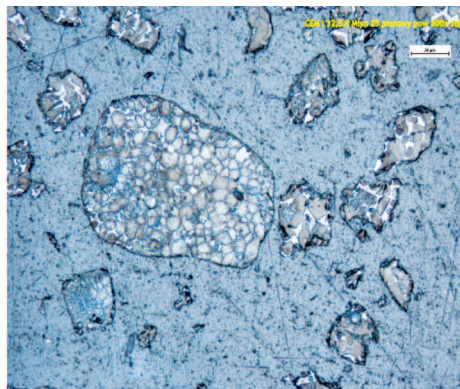
Ryc. 8. Cement CEM I 32,5R z młyna kulowego, powiększenie 200 x. Widoczne nieregularne ziarna klinkieru



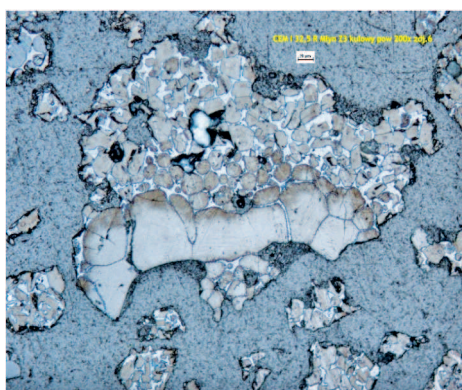
Ryc. 9. Cement CEM I 32,5R z młyna pionowego, powiększenie 200 x. Widoczne liczne, izometryczne ziarna klinkieru bogate w belit



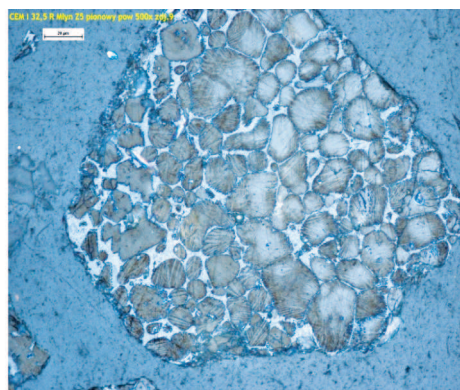
Ryc. 10. Cement CEM I 32,5R z młyna kulowego, powiększenie 200 x. Widoczne nieregularne ziarno klinkieru bogate w alit (lewa strona) i belit (prawa strona)



Ryc. 11. Cement CEM I 32,5R z młyna pionowego, powiększenie 200 x. Widoczne regularne ziarno klinkieru bogate w belit



Ryc. 12. Cement CEM I 32,5R z młyna kulowego, powiększenie 200 x. Widoczne nieregularne ziarno klinkieru z pseudomorfozą po ziarnie kwarcu – dół obrazu, wyżej belit, następnie alit



Ryc. 13. Cement CEM I 32,5R z młyna pionowego, powiększenie 500 x. Obszar bogaty w belit. Regularne, gniazdowe skupienie ziarn belitu z charakterystycznym układem zrostów bliźniaczych dwukierunkowych

5. Omówienie wyników – wnioski

Przedstawione wyniki badań cementów wyprodukowanych w młynie kulowym i młynie pionowym dokumentują różnice we właściwościach cementów dla poszczególnych systemów mielenia. Przy tej samej powierzchni właściwej $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$, zbliżonej wartości współczynnika RRSB rozkładu wielkości ziarn i wartości d_{50} (tab. 2), obserwuje się różne proporcje ziarn najdrobniejszych. Cement z młyna kulowego zawiera wyraźnie wyższą ilość ziaren najdrobniejszych do $5 \mu\text{m}$ (ryc. 5). Odmienne na krzywej rozkładu obserwuje się przewagę ziaren w zakresie $10\text{--}20 \mu\text{m}$ dla cementu z młyna kulowego (ryc. 5). Podane zależno-

ści uziarnienia cementów z młyna kulowego i pionowego nie w pełni tłumaczą znacznie większe różnice w zakresie cech użytkowych cementów (tab. 3 i 4). Wytrzymałość wczesna cementu z młyna pionowego jest wyższa o 23%, wytrzymałość końcowa wyższa o 15%. Równie wyraźne różnice dotyczą konsystencji zapraw, pomimo zbliżonej wodożądności. Początek czasu wiązania cementu z młyna kulowego jest wydłużony. Takie zależności są zgodne z niektórymi danymi firmy F.L. Smidt [1–2] i nie tłumaczy ich mniejszy stopień odwodnienia regulatora czasu wiązania cementu w młynie pionowym (ryc. 1 i 2).

Omówione różnice właściwości cementów z młyna pionowego i kulowego mogą tłumaczyć natomiast zebrane wyniki badań składu chemicznego i fazowego poszczególnych frakcji cementów. W porównaniu do materiału wyjściowego frakcje drobne poniżej 63 μm zawierają wyraźnie wyższą ilość alitu i glinianu trójwapniowego, a więc faz o dużej aktywności hydraulicznej. Zjawisko to jest szczególnie zaznaczone w odniesieniu do cementu z młyna pionowego. Odpowiednio można to przełożyć na wyższą wytrzymałość wczesną z młyna pionowego. Analizując grube frakcje cementu z młyna pionowego i kulowego, stwierdza się wyraźne wzbogacenie tych frakcji w belit i brownmilleryt, a więc w frakcje o słabej mielności i jednocześnie niskiej aktywności hydraulicznej. W konsekwencji, uwzględniając podany rozkład faz mineralnych w poszczególnych frakcjach cementu, można uzasadnić lepszą wytrzymałość cementu z młyna pionowego. Należy podkreślić, że taka zależność odnosi się do mlewa o takiej samej powierzchni właściwej.

Badania mikroskopowe rozkładu faz mineralnych w poszczególnych frakcjach cementu pozwalają z kolei uzasadnić zdecydowanie lepsze cechy reologiczne cementu z młyna pionowego. Przy zbliżonej powierzchni i wodożądności konsystencja mierzona rozplywem zaprawy normowej z cementu z młyna pionowego jest blisko 25% wyższa. Jest to związane z morfologią ziarn klinkierowych w cementach. System pionowy mielenia zapewnia przewagę we frakcjach grubszych, powyżej 0,063 mm, izometrycznych ziarn belitu, stanowiących gniazdowe skupienia, w porównaniu do cementu z młyna kulowego. Taka forma ziarn sprzyja lepszej urabialności zaprawy, co może tłumaczyć różnice we właściwościach reologicznych cementów z młyna pionowego i kulowego. Wniosek taki dobrze tłumaczą dane literaturowe [7].

Literatura

[1] J o r g e n s e n S.W., *Cement grinding vertical roller mills versus ball mills*, [w:] *13th Arab-International Cement Conference and Exhibition, The Arab Union for Cement and Building Materials, 23–26 November 2004*, Muscat, Oman 2004.

[2] B e n e t a t o u A., J o r g e n s e n S.W., *OK Roller Mill for Cement Grinding-Experience from Operation of Titan Cement's OK27-4 Mill*, [w:] *International Cement Conference, CemTech Athens, 15–18 September 2002*, b.m.w. 2002.

- [3] R o y G.R., *Increasing Cement Roller Grinding Capacity with vertical Roller Mill Technology*, [w:] *IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference, May 5–9, 2002*, Piscataway NJ. IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers), Jacksonville 2002.
- [4] T e r e m b u l a J.W., *The Successful Commissioning of the Phoenix Cement OK Mill*, „International Cement Review” 2003, October.
- [5] P e t e r s e n L., *Experience with the New Generation OK Mill*, [w:] *Proceedings of 8th NCB International Seminar on Cement and Building Materials, November 2003*, ed. by National Council for Cement and Building Materials (NCCBM), New Delhi 2003.
- [6] T e r e m b u l a J.W., *Ball Mill vs. Roller Mill*, „International Cement Review” 2004, December, s. 55–58.
- [7] T a n a k a I., S u z u k i N., O n o Y., K o i s h i M., *Fluidity of Spherical Cement and Mechanizm for Creating High Fluidity*, „Cement and Concrete Research” 1998, Vol. 28, No. 1, s. 63–74.

TOMASZ BARAN
PAWEŁ PICHNIARCZYK

EXAMINATIONS OF PORTLAND CEMENTS PRODUCED IN DIFFERENT GRINDING SYSTEMS

Grinding process of cement is one of the most important technological operation in cement production. Ball mills with closed circuit are most common installations in the cement industry. Over last three decades vertical roller mills, which enable to achieve many beneficial process and technological parameters, have become more popular. In Poland two vertical roller mills were installed recently. In the paper properties cements produced in two different grinding systems were presented and compared. It was stated that distribution of mineral phases in fractions of cement differs significantly for grinding system of cement. It determines mechanical and rheological properties of cement.