

## **Porównanie właściwości cementów portlandzkich produkowanych w różnych układach przemiałowych**

### **Comparison of properties of Portland cements produced in different grinding systems**

#### **1. Wstęp**

Na przełomie XIX i XX wieku duński inżynier M. Davidsen opatentował młyn rurowy z metalowymi kulami do rozdrabniania piasku i cementu. F.L. Smith nabył prawa do tego patentu i rozpoczął sprzedaż ulepszonego młyna na całym świecie. Młyń kulowy przez długie lata stanowił najlepsze urządzenie w przemyśle cementowym, służąc do przemiału surowców, węgla i cementu. Młyń ten do dzisiaj jest najczęściej stosowany do przemiału cementu. Natomiast mniej więcej od roku 1970 młyny misowo-rolkowe są częściej stosowane w cementowniach do mielenia surowców, między innymi ze względu na możliwość ich równoczesnego suszenia. W tych młynach bowiem materiał zmieniony jest porywany strumieniem gazów, a więc ma dobrze rozwiniętą powierzchnię, co decyduje o dużej efektywności procesu suszenia. W młynie misowo-rolkowym, zwany często młynem pionowym, jest wbudowany separator co zapewnia uzyskanie założonego rozdrobnienia materiału opuszczającego młyn. Możliwość połączenia w jednym urządzeniu procesów mielenia, suszenia surowców oraz separacji, zapewniającej odpowiednią miałość produktu, daje zdecydowaną przewagę młyna misowo-rolkowego w stosunku do młyna kulewego. Pomimo tych korzyści, zastosowanie młyna pionowego do mielenia cementu jest mniej powszechnne niż młyna kulewego, przede wszystkim ze względu na długą tradycję (1). Trzeba także podkreślić, że w młynach kulewych wprowadzono szereg udoskonalień, a przede wszystkim obieg zamknięty z nowymi separatorami (2). Natomiast technolodzy pracujący w cementowniach wyposażonych w młyny misowo-rolkowe opisują korzyści stosowania tych układów mielących (2-6).

Młyń pionowe stosowane do przemiału surowców, w zależności od ich właściwości fizycznych, zużywają od 30 do 50% mniej energii od młynów kulewych. Im drobniejsza jest nadawa, tym instalacja z młynem pionowym daje większe oszczędności energetyczne w stosunku do młyna kulewego (7).

W przemyśle cementowym w Polsce dominującymi urządzeniami przemiałowymi są młyny kulewe, pracujące w obiegu zamkniętym

#### **1. Introduction**

At the turn of the 19<sup>th</sup> century, Danish engineer M. Davidsen patented a tube mill with metal balls for sand and cement grinding. F. L. Smith acquired the rights to this patent and started selling an improved mill around the world. The ball mill has been the best machine in the cement industry for many years, for grinding raw materials, coal and cement. This mill is still most frequently used for cement grinding. However, since about 1970 roller mills have been used more frequently in cement plants for raw materials grinding, among others due to the possibility of their simultaneous drying. In these mills, the ground material is entrained in the gas stream and therefore has a well-developed surface, which determines the high efficiency of the drying process. In the roller mill, often called the vertical mill, there is a built-in separator, which ensures that the material of presumed fineness is leaving the mill. The ability to combine grinding, raw materials drying and separation processes in one machine, ensuring appropriate fineness of the product, provides a significant advantage of the roller mill comparing to the ball mill. Despite of these benefits, the use of roller mill for cement grinding is less common than ball mill, primarily due to the great tradition (1). Also it should be emphasized that a number of improvements have been applied in the ball mills, first of all the closed circuit with new separators (2). On the other hand, technologists working in the cement plants equipped with roller mills describe the benefits of using these grinding systems (2-6).

Vertical roller mills used for raw materials grinding, depending on their physical properties, consume from 30 up to 50% less energy than ball mills. The finer feed is, the higher are energetic savings of vertical roller mill installation comparing to ball mill (7).

Ball mills operating in closed circuit with modern separators are dominating grinding machines in Polish cement industry (8). However, it has to be pointed out that two vertical roller mills for cement grinding have been recently applied in two cement plants. Efficiency of these mills is equal to about 240 tons per hour.

z nowoczesnymi separatorami (8). Trzeba jednak pokreślić, że w ostatnich latach zastosowano do przemiału cementu młyny pionowe w dwóch zakładach cementowych. Wydajność tych młynów wynosi około 240 ton cementu na godzinę.

W artykule, nie analizując uwarunkowań technicznych i procesowych, zaprezentowano właściwości cementów wyprodukowanych w młynie kulowym oraz w młynie pionowym, z klinkieru portlandzkiego wyprodukowanego w jednym zakładzie cementowym w Polsce. Przedstawiono charakterystykę składu ziarnowego oraz właściwości fizyczne cementów. Różnice właściwości cementów mielonych w młynach kulowym i pionowym przeanalizowano z uwagi na zróżnicowanie udziału faz mineralnych w poszczególnych frakcjach mlewa.

## 2. Materiały

Badano cztery cementy portlandzkie CEM I 32,5R i CEM I 42,5R wyprodukowane z jednego klinkieru w młynie kulowym i w młynie pionowym, pobrane w zakładzie cementowym w Polsce. Cementy te oznaczono następująco:

- Z1 cement CEM I 32,5R mielony w młynie kulowym,
- Z2 cement CEM I 42,5R mielony w młynie kulowym,
- Z3 cement CEM I 32,5R mielony w młynie pionowym,
- Z4 cement CEM I 42,5R mielony w młynie pionowym.

### 2.1. Skład chemiczny i fazowy cementów

Skład chemiczny, zawartość wolnego wapna oraz skład fazowy cementów obliczony metodą Bogue'a zamieszczono w tablicy 1.

Badania składu fazowego cementów wykazały, że oprócz klinkieru portlandzkiego w cementach, w mniejszych ilościach występują kalcyt  $\text{CaCO}_3$ , gips, gips półwodny oraz CaO wolne. Ponadto znaczą się o niewielkiej intensywności refleks portlandytu. Dodatek wapienia oraz zawartość wodorotlenku wapniowego w cementach wyliczono z krzywych DTA/TG, pokazanych na rysunkach 1 i 2.

Badania składu chemicznego i fazowego potwierdziły, że badane cementy portlandzkie CEM I 32,5R i CEM I 42,5R były wyprodukowane z jednego klinkieru portlandzkiego. Zarówno cementy z młyna kulowego Z1, Z2 jak i cementy z młyna pionowego Z3, Z4 miały praktycznie ten sam skład chemiczny i fazowy [tablica 1]. Cementy zawierały stosunkowo dużą zawartość wolnego wapna wynoszącą 2,22 - 2,93% [tablica 1]. Wszystkie cementy zawierały węglan wapnia jako dodatek drugorzędny; 4,4 i 4,8% odpowiednio cementy Z1 i Z3 [rysunki 1 i 2] oraz 3,6% cementy Z2 i Z4.

Ważnym wskaźnikiem do porównywania cementów z młyna kulowego i misowo-rollowego, jest stopień odwodnienia gipsu w procesie mielenia. Wszystkie cementy zawierały zbliżoną ilość  $\text{SO}_3$  [tablica 1], co przy założeniu, że cementy są wyprodukowane z tej samej partii klinkieru, wskazuje na zbliżony dodatek gipsu do klinkieru, niezależnie od klasy cementu i sposobu mielenia. Stopień odwodnienia gipsu po młynie pionowym jest wyraźnie mniejszy niż po młynie kulowym [rysunki 1 i 2].

In the paper properties of cements produced in ball mill and vertical roller mill, obtained from Portland clinker from one cement plant in Poland, have been presented without analysing technical and process conditions. Particle size distribution and physical properties of cements have been presented. Differences in properties of cements ground in ball mill and vertical roller mill have been analysed in terms of differentiation of content of mineral phases in particular fractions of cement.

## 2. Materials

Four Portland cements CEM I 32.5R and CEM I 42.5R, produced in ball mill and vertical roller mill from one clinker and sampled in cement plant in Poland, were examined. Cements were designated as follows:

- Z1 cement CEM I 32.5R ground in the ball mill,
- Z2 cement CEM I 42.5R ground in the ball mill,
- Z3 cement CEM I 32.5R ground in the vertical roller mill,
- Z4 cement CEM I 42.5R ground in the vertical roller mill.

### 2.1. Chemical and phase composition of cements

Chemical composition, free lime content and phase composition, according to Bogue method, of cements are presented in Table 1.

Examinations of cements phase composition indicated that, besides Portland clinker, calcite  $\text{CaCO}_3$ , gypsum, calcium sulphate

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW PORTLANDZKICH

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENTS

Składnik Component	Cement			
	Z1	Z2	Z3	Z4
	Udział składnika, % masy Component content, mass %			
Str. Praż. LOI	3,15	3,00	3,09	2,96
$\text{SiO}_2$	19,69	19,73	19,72	19,60
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,18	2,16	2,18	2,16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,54	4,52	4,56	4,50
CaO	64,21	64,36	64,26	64,59
MgO	1,72	1,75	1,72	1,76
$\text{SO}_3$	2,95	2,90	2,90	2,84
$\text{Na}_2\text{O}$	0,15	0,15	0,15	0,15
$\text{K}_2\text{O}$	0,89	0,90	0,89	0,90
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,24	0,24	0,24	0,24
$\text{TiO}_2$	0,20	0,21	0,20	0,21
CaO wolne / free	2,22	2,74	2,27	2,93
Skład fazowy obliczony metodą Bogue'a, % masy Phase composition according to Bogue method, mass %				
$\text{C}_3\text{S}$	61	59	60	61
$\text{C}_2\text{S}$	9	11	10	9
$\text{C}_3\text{A}$	8	8	8	8
$\text{C}_4\text{AF}$	7	7	7	7

### 3. Wyniki badań

#### 3.1. Skład ziarnowy cementów

Badania składu ziarnowego wykonano za pomocą analizatora laserowego firmy Malvern typu Mastersizer 2000 z dyspersją w izopropanolu. Wyniki tych pomiarów podano w tablicy 2 oraz pokazano na rysunkach 3 i 4, zamieszczając krzywe różniczkowe i kumulacyjne uziarnienia dla cementów CEM I 32,5R.

Badania składu ziarnowego cementów z młyna kulowego i pionowego nie wykazały różnic w stopniu rozdrobnienia i rozkładzie ziarnowym [rysunki 3 i 4]. Zgodnie z założeniem cementy portlandzkie klasy 32,5R miały takie same powierzchnie właściwe  $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ , a cementy klasy 42,5R  $4300 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

#### 3.2. Właściwości fizyczne cementów

Badania właściwości fizycznych cementów wykonano zgodnie z odpowiednimi normami:

- Czas wiązania i wodożadność według PN-EN 196-3,
- Wytrzymałości cementów zgodnie z PN-EN 196-1,
- Konsystencję zaprawy według PN-EN 1015-3,
- Ciepło hydratacji według PN-EN 196-9.

Wyniki pomiarów wytrzymałości na zginanie i ściskanie, wodożadności, czasu wiązania i konsystencji zapraw zamieszczono w tablicy 3. Na rysunku 5 porównano plastyczność [rozpływ] zapraw. Wyniki badań ciepła hydratacji zamieszczono w tablicy 4 oraz pokazano na rysunku 6.

hemihydrate and free CaO are present as a minor compounds. Moreover the portlandite peak of low intensity is noticeable. Addition of limestone as well as calcium hydroxide content in cements were calculated on the basis of DTA/TG curves presented in Figs. 1 and 2.

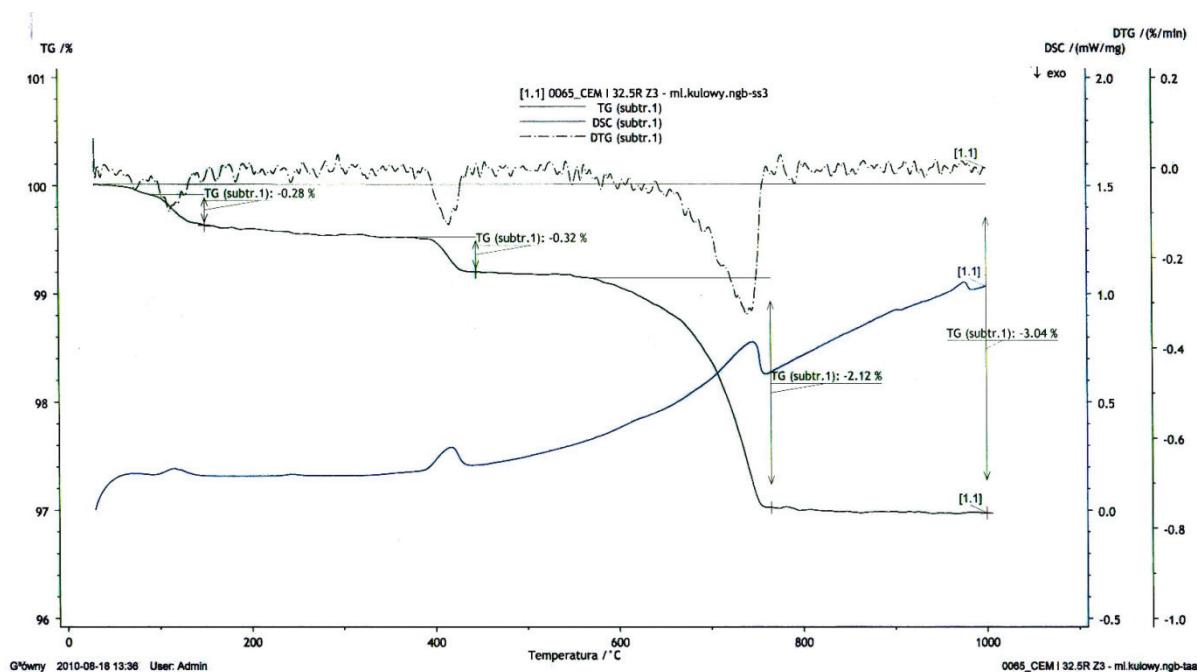
Examinations of chemical and phase composition confirmed that investigated Portland cements CEM I 32.5R and 42.5R were obtained from one Portland clinker. Both Z1, Z2 cements from ball mill and Z3, Z4 cements from roller mill have almost the same chemical and phase composition [Table 1]. Cements contained relatively high amount of free lime, equal to 2.22 – 2.93% [Table 1]. All cements contained calcium carbonate as a minor constituent: 4.4% and 4.8% for Z1 and Z3 cements respectively [Figs. 1 and 2] and 3.6% for Z2 and Z4 cements.

Degree of gypsum dehydration during grinding is an important factor in comparison of cements from ball mill and roller mill. All cements contained similar quantity of  $\text{SO}_3$  [Table 1], what with the assumption that cements are produced from the same batch of Portland clinker and similar gypsum was added to clinker, independently from cement class and grinding system. Degree of gypsum dehydration from roller mill is significantly lower than from ball mill [Figs. 1 and 2].

### 3. Results

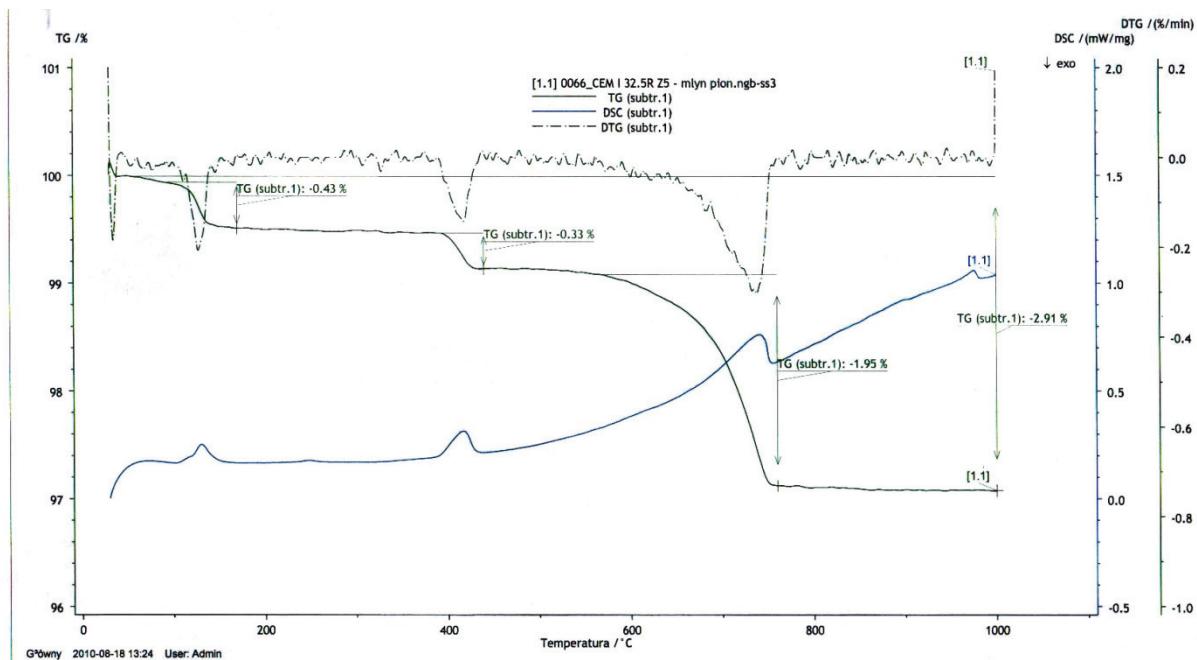
#### 3.1. Particle size distribution of cements

Examinations of particle size distribution were performed with the use of Malvern Mastersizer 2000 laser analyser, with isopropanol



Rys. 1. Termogram cementu Z1. Ubytek masy 0,28% w zakresie temperatur 50–150°C pochodzi z rozkładu gipsu. Ubytek masy w zakresie temperatur 350 – 450°C wynoszący 0,32%, wskazuje na dehydroksylację 1,3%  $\text{Ca(OH)}_2$ . Ubytek masy w zakresie temperatur 550 – 800°C wynoszący 2,12% jest spowodowany rozkładem 4,8 % węglanu wapnia

Fig 1. Thermal curves of Z1 cement. Mass loss 0.28% in the 50–150°C temperature range is related to gypsum decomposition. Mass loss in the 350 – 450°C temperature range, equal to 0.32%, indicates dehydroxylation of 1.3 % of  $\text{Ca(OH)}_2$ . Mass loss in 550 – 800°C temperature range, equal to 2.12%, is caused by decomposition of 4.8 % of calcium carbonate



Rys. 2. DTG cementu Z3. Ubytki masy: 0,43% w zakresie temperatur 50-150°C pochodzi z rozkładu gipsu, w 350 - 450°C równy 0,33%, z dehydroksylacji 1,4 % Ca(OH)<sub>2</sub>, w przedziale 550 - 800°C wynoszący 1,95%, powstał z rozkładu 4,4 % węglanu wapnia

Fig. 2. DTG of Z3 cement. Mass loss: 0.43% in 50-150°C temperature range is related to gypsum decomposition, in 350 - 450°C equal to 0.33%, from dehydroxylation of 1.4 % of Ca(OH)<sub>2</sub>, in 550 - 800°C range equal to 1.95%, is caused by decomposition of 4.4 % of calcium carbonate

Wytrzymałości cementów z młyna pionowego Z3 i Z4 są wyraźnie większe w porównaniu z cementami z młyna kulowego Z1 i Z2, a szczególnie dużą różnicę obserwuje się po dwóch dniach twardnienia [tablica 3]. Cement Z3 z młyna pionowego wykazuje większą wytrzymałość na ściskanie o 23% po 2 dniach i o 15% po 28 dniach twardnienia, w stosunku do cementu Z1 z młyna kulowego. Cement Z4, z młyna pionowego wykazuje większą wytrzymałość na ściskanie o 15% po 2 dniach i o 8% po 28 dniach twardnienia, w stosunku do cementu Z2 z młyna kulowego.

Plastyczność zaprawy z tych cementów, wyrażona rozpływem zaprawy na stoliku potrząsalnym, jest wyraźnie większa dla cementów z młyna pionowego Z3 i Z4, w porównaniu do cementów z młyna kulowego Z1 i Z2. Rzepiąć zapraw z młyna pionowego jest większy o około 20% niezależnie od klasy cementu [tablica 3, rysunek 5]. Czasy wiązania cementów z młyna pionowego są typowe i zbliżone do czasów wiązania cementów tych samych klas z młyna kulowego. Cement z młyna pionowego wykazuje interesującą zależność, polegającą na braku wzrostu wodożądłości przy wzroście rozdrobnienia z 3200 cm<sup>2</sup>/g do 4300 cm<sup>2</sup>/g [tablica 3]. Właściwość ta jest szczególnie korzystna z punktu widzenia technologii betonu.

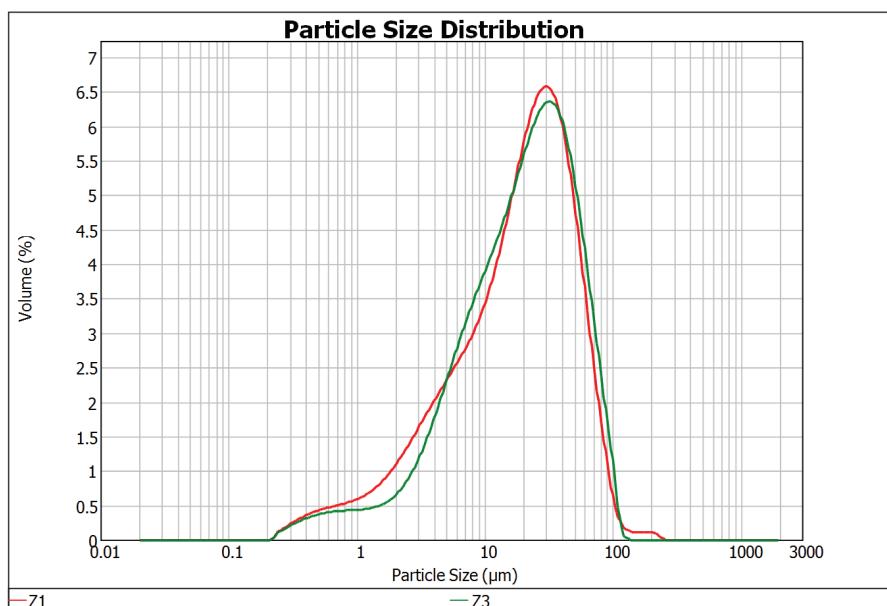
Badania ciepła hydratacji wykazały, że cementy z młyna misowo-rolkowego mają większe ciepło hydratacji, szczególnie w początkowym okresie twardnienia [tablica 4, rysunek 6]. Bezwzględne wartości ciepła hydratacji wszystkich badanych cementów świadczą o ich dużej aktywności hydraulicznej. Dla tych samych klas cementu, maksimum szybkości wydzielania ciepła i temperatura zaprawy, odpowiedzialne za egzotermię twardnienia betonu są większe dla cementów z młyna pionowego.

Wytrzymałości cementów z młyna pionowego Z3 i Z4 są wyraźnie większe w porównaniu z cementami z młyna kulowego Z1 i Z2, a szczególnie dużą różnicę obserwuje się po dwóch dniach twardnienia [tablica 3]. Cement Z3 z młyna pionowego wykazuje większą wytrzymałość na ściskanie o 23% po 2 dniach i o 15% po 28 dniach twardnienia, w stosunku do cementu Z1 z młyna kulowego. Cement Z4, z młyna pionowego wykazuje większą wytrzymałość na ściskanie o 15% po 2 dniach i o 8% po 28 dniach twardnienia, w stosunku do cementu Z2 z młyna kulowego.

#### Tablica 2 / Table 2

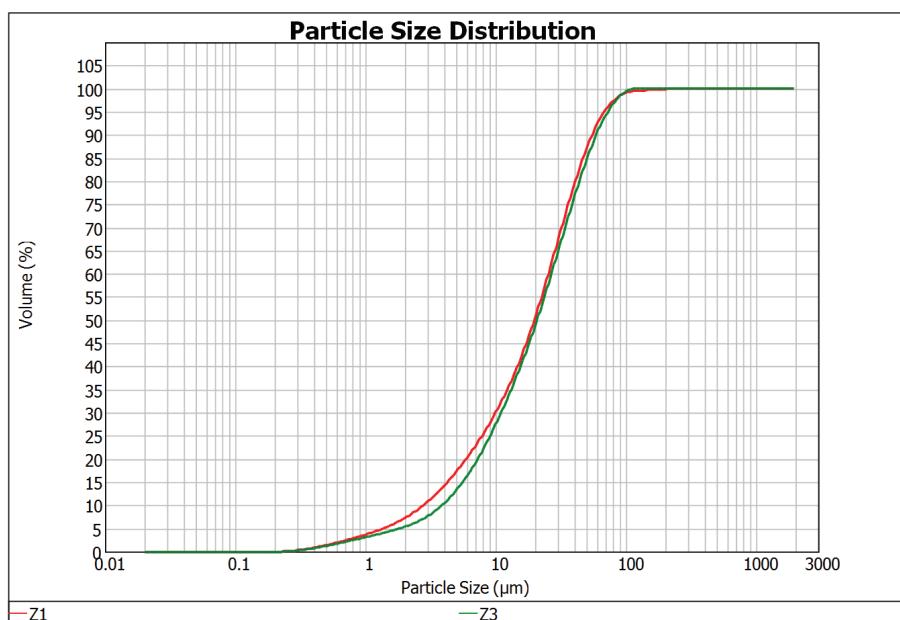
#### SKŁAD ZIARNOWY CEMENTÓW PORTLANDZKICH PARTICLE SIZE DISTRIBUTION OF PORTLAND CEMENTS

	Cement			
	Z1	Z3	Z2	Z4
rozmiar sita sieve size, µm	Pozostałość, % masy Residue, mass %			
0,02	100,00	100,00	100,00	100,00
32	30,14	32,71	21,02	16,59
45	16,42	19,01	8,40	6,09
63	6,59	8,23	1,28	0,78
75	3,47	4,35	0,08	0,05
90	1,51	1,62	0,00	0,00
125	0,47	0,01	0,00	0,00
200	0,10	0,00	0,00	0,00
315	0,00	0,00	0,00	0,00
2000	0,00	0,00	0,00	0,00
Wymiar ziaren / Particle size, µm				
Moda/Mode	30,04	31,91	26,61	22,34
d <sub>50</sub>	19,77	20,76	15,87	14,02
Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm <sup>2</sup> /g	3200	3200	4300	4300



Rys. 3. Różniczkowy rozkład ziaren cementów CEM I 32,5R z młyna kulowego i pionowego

Fig. 3. Differential particle size distribution of CEM I 32.5R cements from ball mill and vertical roller mill



Rys. 4. Kumulacyjny skład ziarnowy cementów CEM I 32,5R z młyna kulowego Z1 i pionowego Z3

Fig. 4. Cumulative particle size distribution of CEM I 32.5R cements from ball mill Z1 and vertical roller mill Z3

Tablica 3 / Table 3

#### WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE CEMENTÓW Z1 – Z4

#### PHYSICAL PROPERTIES OF Z1 – Z4 CEMENTS

Cement	Powierzchnia właściwa Specific surface area, cm <sup>2</sup> /g	Wytrzymałość / Strength, MPa				Czas wiązania Setting time h <sup>min</sup>		Wodożądność Water demand %	Rozpływ Consistency, cm		
		Na zginanie Flexural		Na ściskanie Compressive							
		2 dni days	28 dni days	2 dni days	28 dni days	Początek Initial	Koniec Final				
Z1	3200	3,8	6,8	22,5	44,5	3 <sup>20</sup>	5 <sup>10</sup>	26,6	18,4		
Z2	4300	4,9	7,5	28,7	52,2	2 <sup>05</sup>	4 <sup>00</sup>	29,5	18,9		
Z3	3200	4,8	7,5	27,7	51,4	2 <sup>30</sup>	4 <sup>50</sup>	27,1	21,8		
Z4	4300	5,5	8,2	32,9	56,4	2 <sup>20</sup>	4 <sup>10</sup>	27,6	21,2		

### 3.3. Właściwości reologiczne mieszanki betonowej

Mieszanki betonowe wykonano według PN-EN 480-1. Ilość wody do mieszanki dobierano do uzyskania konsystencji F2, odpowiadającej rozpływowi mieszanki betonowej w zakresie  $400 \pm 20$  mm. Utrałę konsystencji badano metodą stolika rozpływowego według PN-EN 12350-5, jako zmniejszenie rozpływu mieszanki betonowej w okresie 140 minut od momentu zarobienia.

Program badań reologicznych mieszank betonowych obejmował także dodatek domieszek upłynnających. Stosowano podstawowe grupy domieszek chemicznych, a mianowicie sulfonowany kondensat melaminowo-formaldehydowy - FMS, polikarboksylni - PA i lignosulfoniany - LS. Przy odpowiednio dobranej ilości wody, zapewniającej stałą konsystencję mieszank betonowych [rysunek 7], dodawano przeciętnie stosowane ilości domieszk w stosunku do masy cementu: 1,2% FMS, 0,4 % PA i 0,6% LS, produktów handlowych. Rozpływ mieszank betonowych z tymi domieszkami oraz zmniejszenie konsystencji w przypadku poszczególnych cementów przedstawiono na rysunkach 8-11.

Właściwości techniczne, dotyczące parametrów reologicznych

Tablica 4 / Table 4

#### CIEPŁO HYDRATACJI CEMENTÓW Z1 – Z4

#### HEAT OF HYDRATION OF Z1 – Z4 CEMENTS

Cement	Ciepło uwodnienia po czasie, h Heat of hydration after, hours					
	12	24	36	41	48	72
	J/g					
Z1	151	258	300	311	324	347
Z2	211	300	334	344	345	374
Z3	162	278	323	334	346	367
Z4	206	304	343	352	362	381

mieszanki betonowej z cementów Z3 i Z4 z młyna pionowego są korzystniejsze, w porównaniu do mieszanki betonowej wykonanej z cementów Z1 i Z2 z młyna kulowego. Założoną konsystencję mieszanki betonowej F2 uzyskuje się przy mniejszym współczynniku w/c dla cementów z młyna pionowego Z3 i Z4 [rysunek 7]. Zmniejszenie konsystencji mieszank betonowych z młyna misowo-rolkowego w przypadku cementu Z4 zachodzi wyraźnie szybciej niż dla mieszanki betonowej z cementu Z2 z młyna kulowego.

Zgodność cementów z młyna pionowego z domieszkami upłynnającymi FMS i PA wydaje się lepsza, a w przypadku domieszki LS nieznacznie gorsza, w porównaniu do cementów z młyna kulowego. Zarówno w przypadku cementów z młyna kulowego jak i z młyna mi-

Examinations of particle size distribution of cements from ball mill and roller mill did not indicate differences in the fineness [Figs. 3 and 4]. According to assumption, Portland cements of 32.5R class were characterized by the same specific surface area  $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$ , while  $4300 \text{ cm}^2/\text{g}$  for 42.5R class.

### 3.2. Physical properties of cements

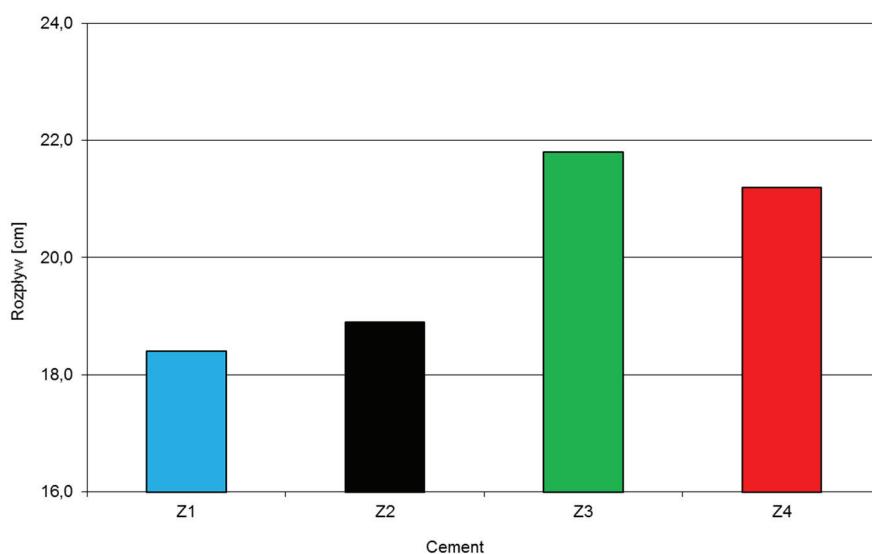
Tests of physical properties of cements were performed in accordance with appropriate standards;

- Setting time and water demand according to PN-EN 196-3,
- Strength of cements according to PN-EN 196-1,
- Mortar consistency according to PN-EN 1015-3,
- Heat of hydration according to PN-EN 196-9.

Results of flexural and compressive strength, water demand, setting time and consistency of mortars are presented in Table 3. Consistency of mortars [flow] is compared in Fig 5. Results of heat of hydration tests are presented in Table 4 and in Fig. 6.

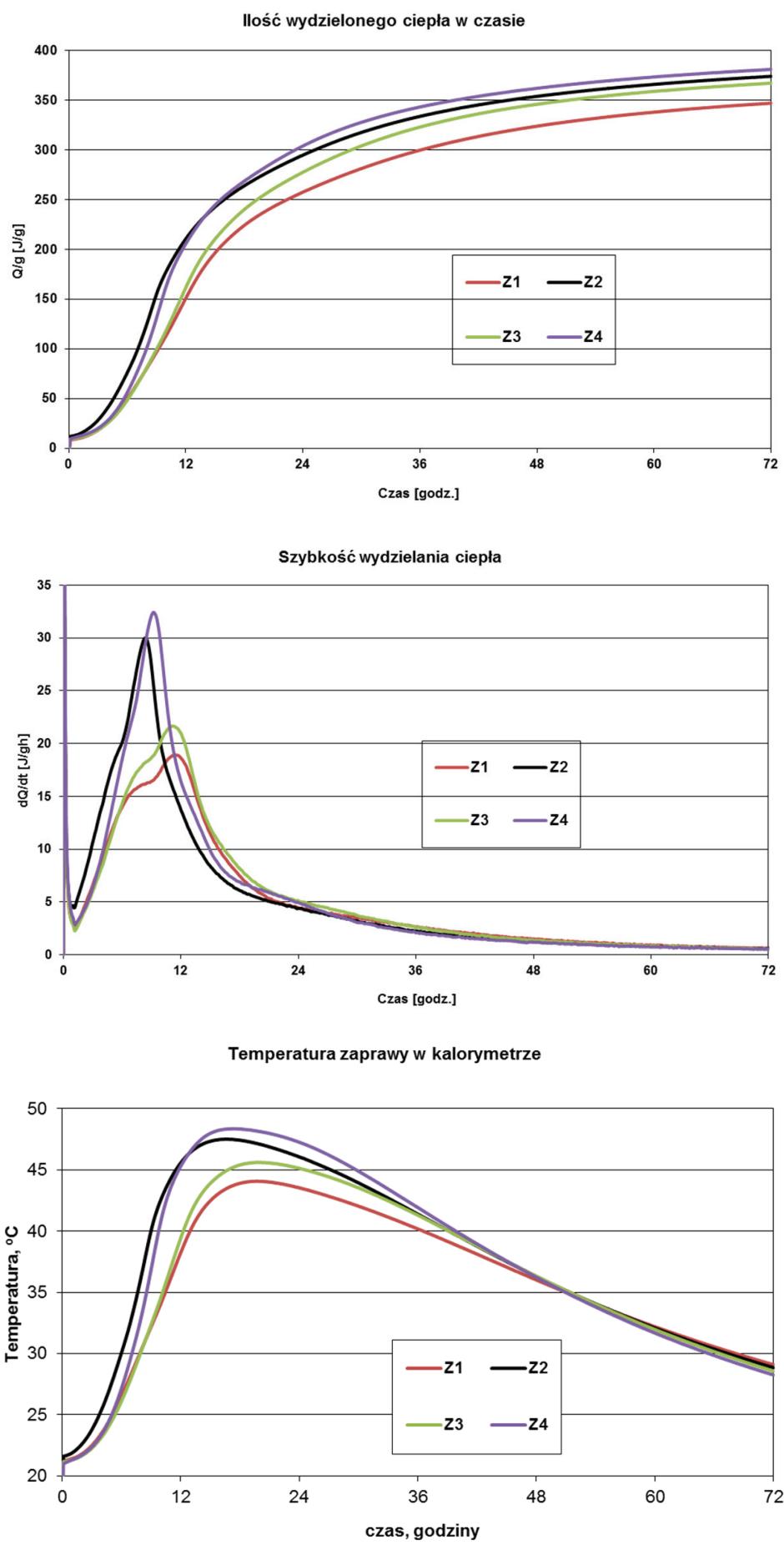
Strength of cements Z3 and Z4 from vertical roller mill is significantly higher comparing to cements Z1 and Z2 from ball mill, and especially big difference is observed after two days of hardening [Table 3]. Cement Z3 from vertical roller mill indicates higher compressive strength of 23% after 2 days and of 15% after 28 days of hardening in relation to cement Z1 from ball mill. Cement Z4 from roller mill exhibit compressive strength 15% and 8% higher after 2 days and 28 days of hardening respectively, as compared to cement Z2 from ball mill.

Plasticity of cement mortals measured on the jointing table, is significantly higher for cements Z3 and Z4 from vertical roller mill comparing to cements Z1 and Z2 from ball mill. Mortar flow from roller mill is higher by about 20 % independently of cement class [Table 3, Fig. 5]. Setting times of cements from roller mill are typical and similar to the setting times of cement of the same class from



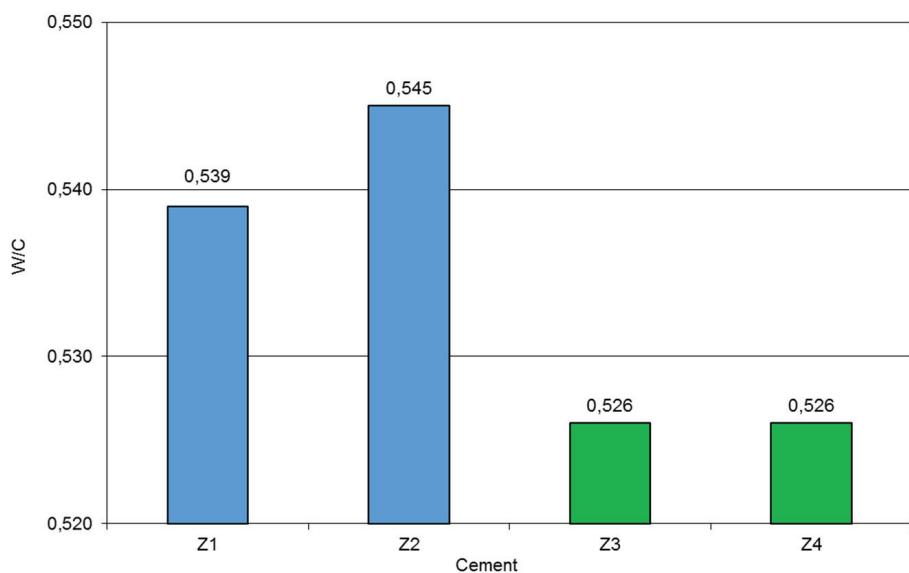
Rys. 5. Rozpływ zapraw normowych ze wszystkich cementów

Fig. 5. Consistency of standard mortars based on all cements



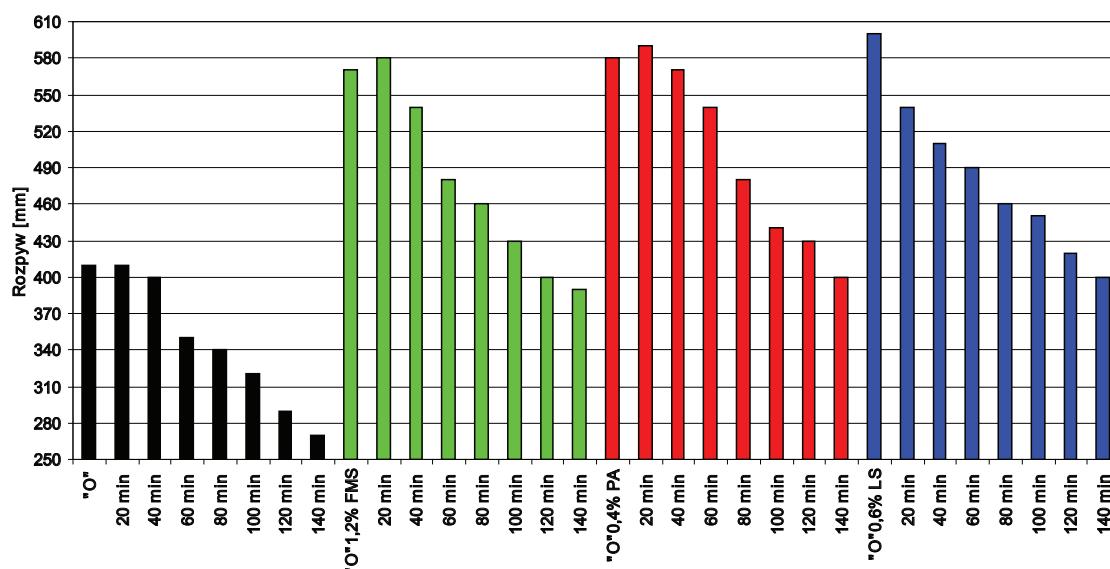
Rys. 6. Ciepło hydratacji zapraw z cementów Z1 – Z4

Fig. 6. Heat of hydration of mortars made of Z1 – Z4 cements



Rys. 7. Współczynnik wodno-cementowy mieszank betonowych bez domieszek zapewniający stałą konsystencję F2, odpowiadającą rozpływowi mieszanki betonowej  $400 \pm 20$  mm

Fig. 7. Water to cement ratio of concrete mixes without admixtures providing constant F2 consistency of  $400 \pm 20$  mm concrete mix flow



Rys. 8. Zmniejszenie konsystencji mieszank betonowych z cementu Z1

Fig. 8. Decrease of consistency of concrete mixes based on cement Z1

sowo-rolkowego zmniejszenie konsystencji po tym samym czasie jest zbliżone dla tej samej klasy cementu. Nieznacznie mniejsze spadki urabialności występują w przypadku cementów z młyna kulowego [rysunki 8-11].

#### 3.4. Badania składu chemicznego i fazowego kilku frakcji cementów

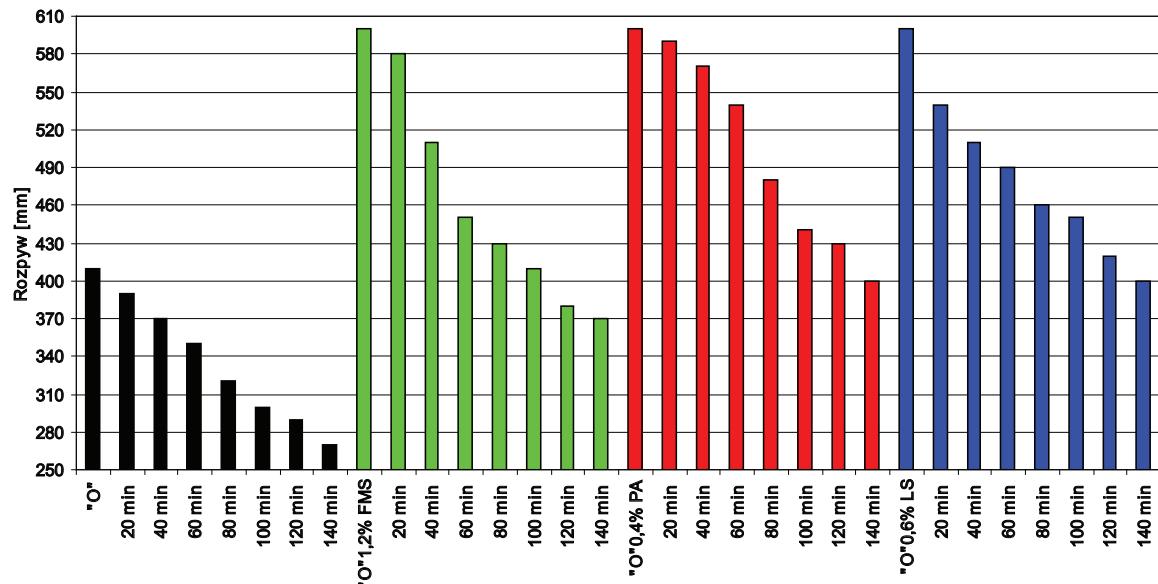
Zbadano skład chemiczny i fazowy następujących frakcji cementów CEM I 32,5R z obu młynów:  $< 63 \mu\text{m}$ ,  $63 - 90 \mu\text{m}$ ,  $> 90 \mu\text{m}$ .

the ball mill. For cement from roller mill was found namely the interesting relationship, practically no increase in water demand with increase in fineness from  $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$  up to  $4300 \text{ cm}^2/\text{g}$  [Table 3]. That property is especially favourable from the point of view of the concrete technology.

Examinations of heat of hydration indicated that cements from vertical roller mill have higher heat of hydration, especially in the initial period of hardening [Table 4, Fig. 6]. The total values of heat of hydration of all tested cements confirm their high hydraulic activity. For the same cement class, maximum rate of heat evolution and the temperature of mortar, responsible for exothermy of hardening concrete, are higher for cements from roller mill.

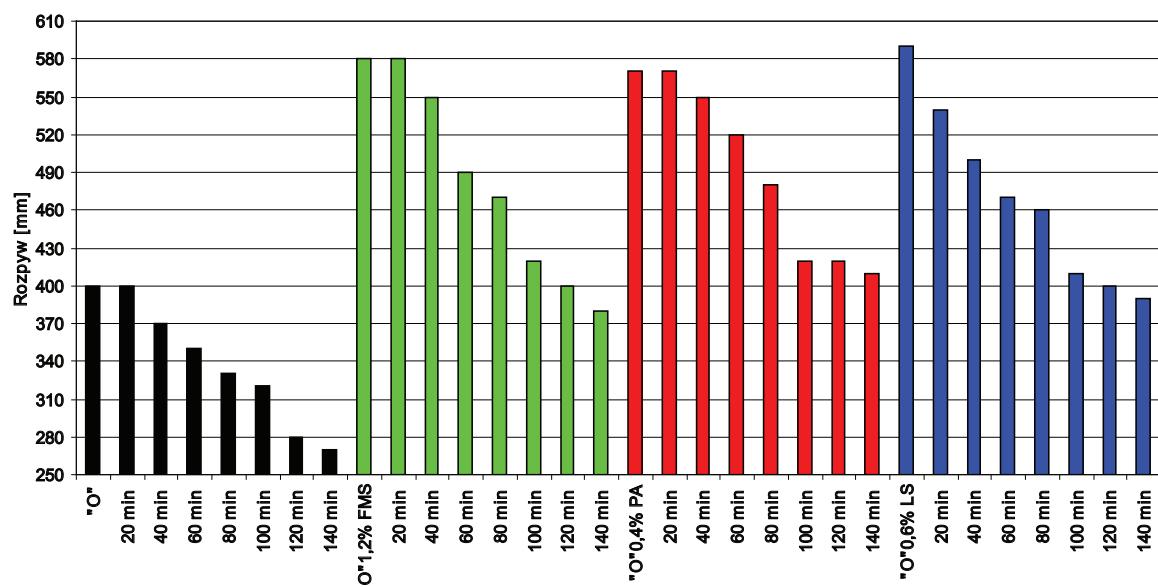
#### 3.3. Rheological properties of concrete mix

Concrete mixes were prepared according to PN-EN 480-1. The amount of water was adjusted in order to obtain F2 consistency, providing flow of concrete mix in the range of  $400 \pm 20$  mm. Reduction of consistency was tested by flow table method according to PN-EN 12350-5, as a decrease of flow of concrete mix after 140 minutes from the time of mix preparation. The rheological tests of concrete mixes also covered the use of plasticizing admixtures. Standard groups of chemical admixtures were used, i.e. FMS



Rys. 9. Zmniejszenie konsystencji mieszank betonowych z cementu Z3

Fig. 9. Decrease of consistency of concrete mixes based on cement Z3



Rys. 10. Zmniejszenie konsystencji mieszank betonowych z cementu Z2

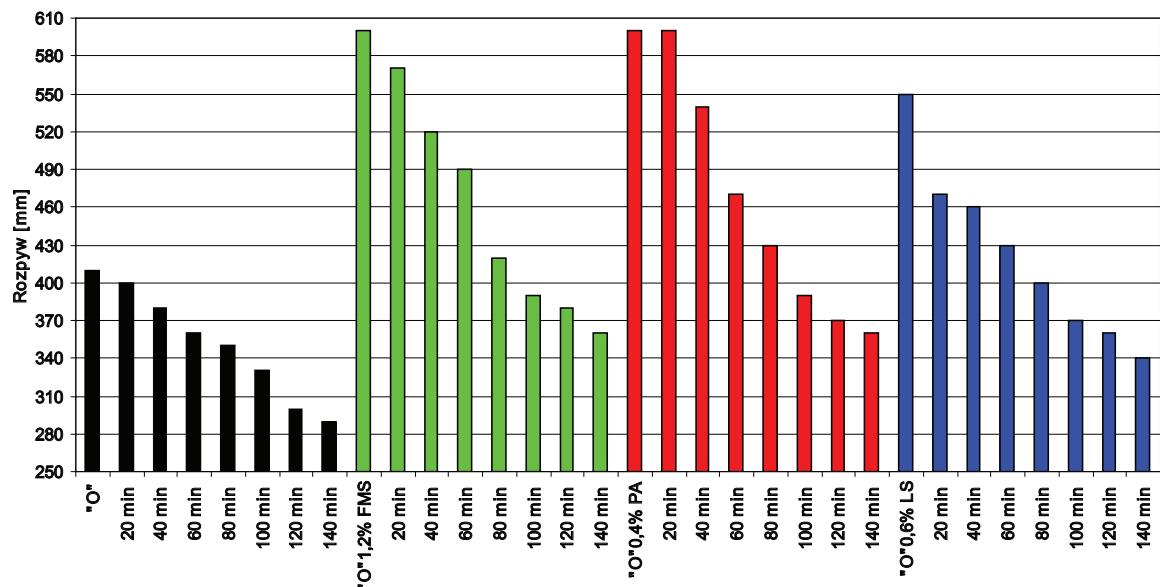
Fig. 10. Decrease of consistency of concrete mixes based on cement Z2

Skład chemiczny tych frakcji zestawiono w tablicy 5. W tablicy 6 zamieszczono składы fazowe tych frakcji obliczone wzorami Bouge'a oraz podano zawartość wolnego wapna oznaczonego metodą glikolową. Składy fazowe frakcji cementów większej od 90 µm, wykonane metodą dyfraktometrii rentgenowskiej pokazano na rysunku 12.

Frakcje mniejsze od 63 µm cementu CEM I 32,5R i CEM I 42,5R z młyna misowo-rollowego zawierają większą ilość alitu od cementów z młyna kulowego [tablica 6]. Można założyć, że spowoduje to większą wytrzymałość wcześniejszych cementów z młyna pionowego. Frakcje cementu 63 - 90 µm i większa od 90 µm z młynów pio-

– sulfonated melamine-formaldehyde condensate, PA – polycarboxylate and LS – lignosulfonate. With properly adjusted water amount, providing constant concrete mixes consistency [Fig. 7], following average amounts of admixture were used in relation to cement mass: 1.2% of FMS, 0.4 % of PA and 0.6% of LS, commercial products. Flow of concrete mixes with the admixtures and reduction of consistency in the case of particular cements are presented in Figs. 8-11.

Technical properties concerning rheological parameters of concrete mix based on cements Z3 and Z4 from roller mill are favourable comparing to concrete mixes made of cements Z1 and Z2 from



Rys. 11. Zmniejszenie konsystencji mieszanek betonowych z cementu Z4

Fig. 11. Decrease of consistency of concrete mixes based on cement Z4

Tablica 5 / Table 5

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTÓW PORTLANDZKICH CEM I 32.5R ORAZ ICH TRZECH FRAKCJI

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENTS CEM I 32.5R AND THEIR THREE FRACTIONS

Składnik Component	Cement					
	Z1			Z3		
	Frakcja / Fraction					
	< 63 µm	63 – 90 µm	> 90 µm	< 63 µm	63 – 90 µm	> 90 µm
% masy / mass %						
Str. Praż. LOI	3,19	1,34	1,66	3,14	1,09	1,08
SiO <sub>2</sub>	19,28	20,61	21,08	19,17	22,35	22,83
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	2,45	2,42	2,18	2,50	2,46
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,44	5,06	5,05	4,48	5,24	5,01
CaO	64,35	65,78	64,79	64,77	64,32	64,13
MgO	1,75	1,80	1,76	1,73	1,73	1,65
SO <sub>3</sub>	3,24	1,40	1,61	2,94	1,28	1,31
Na <sub>2</sub> O	0,15	0,15	0,16	0,15	0,16	0,17
K <sub>2</sub> O	0,93	0,83	0,90	0,90	0,73	0,77

nowego i kulowego zawierają wyraźne więcej belitu, przy czym szczególnie większa jego zawartość występuje w cementie z młyna misowo-rolkowego. Jest to znane zjawisko wynikające ze znacznie gorszej mielności belitu. W konsekwencji, uwzględniając podaną zawartość faz w poszczególnych frakcjach cementu, można uzasadnić większą wytrzymałość cementu z młyna pionowego.

#### 4. Wnioski

Przeprowadzone badania cementów portlandzkich otrzymanych z dwóch różnych maszyn mielących pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

ball mill. For cements Z3 and Z4 from roller mill, F2 consistency class assumed for concrete mixes was obtained with lower water to cement ratio [Fig. 7]. Decrease of consistency of concrete mixes from roller mill in the case of cement Z4 was appearing much faster than for concrete mix based on cement Z2 from ball mill.

Comparing to cements from ball mill, compatibility of cements from vertical roller mill with admixtures FMS and PA seems to give higher plasticizing, and in the case of LS admixture slightly worse. In the case of cements from ball mill as well as in the case of cements from roller mill decrease of consistency after the same time is similar for the same cement class. Slightly lower consistency decreases appear in the case of cements from ball mill [fig. 8-11].

- Potwierdzono doświadczalnie, że zarówno cementy z młyna kulowego Z1 i Z2, jak i cementy z młyna misowo-rolkowego Z3 i Z4 zostały uzyskane z jednej partii klinkieru portlandzkiego.
- W porównaniu do młyna misowo-rolkowego cementy z młyna kulowego zawierają znacznie więcej gipsu półwodnego, co świadczy o większym stopniu odwodnienia gipsu.

Tablica 6 / Table 6

SKŁAD FAZOWY CEMENTÓW PORTLANDZKICH CEM I 32.5R ORAZ ICH TRZECH FRAKCJI  
PHASE COMPOSITION OF PORTLAND CEMENTS CEM I 32.5R AND THEIR THREE FRACTIONS

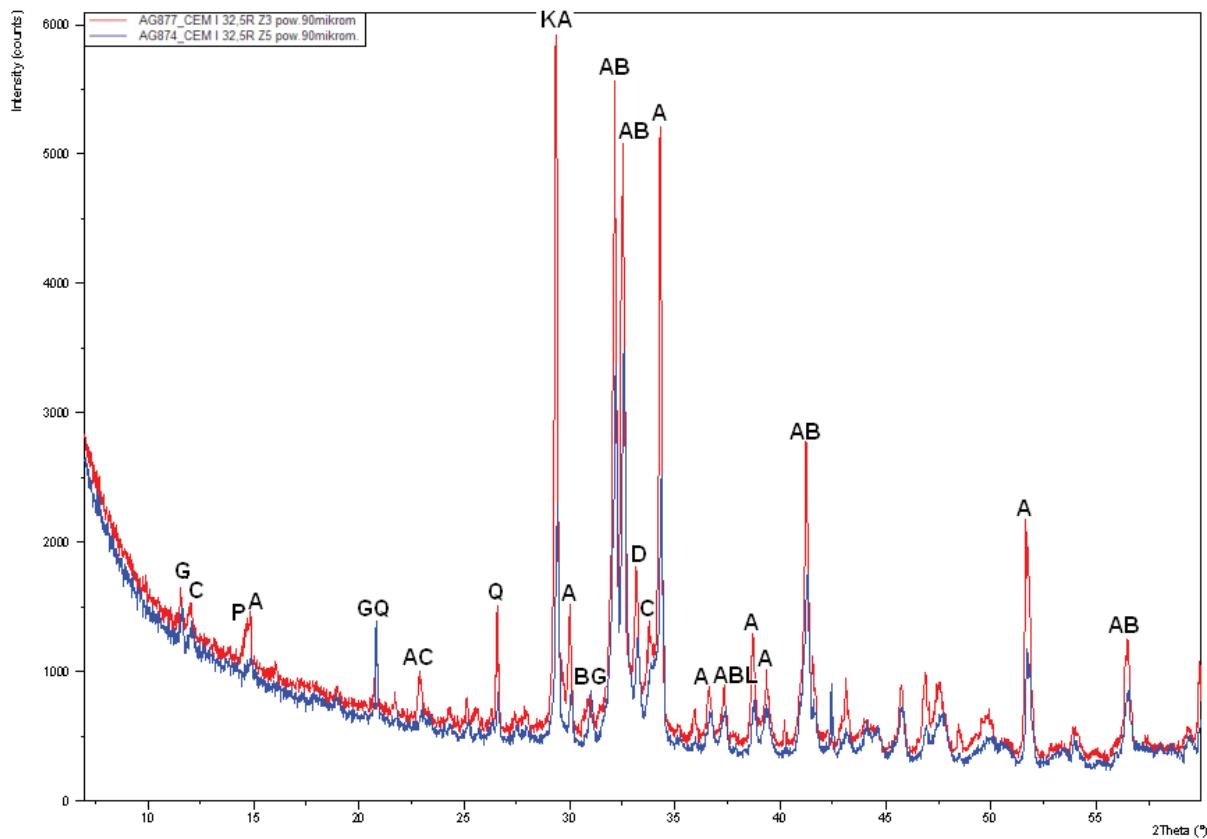
Składnik Component	Cement					
	Z1			Z3		
	Frakcja / Fraction					
	< 63 µm	63 – 90 µm	> 90 µm	< 63 µm	63 – 90 µm	> 90 µm
Skład fazowy obliczony metodą Bogue'a Phase composition according to Bogue method, % masy / by mass						
C <sub>3</sub> S	65	62	50	67	40	37
C <sub>2</sub> S	5	11	21	3	33	36
C <sub>3</sub> A	8	9	9	8	10	9
C <sub>4</sub> AF	7	8	7	7	8	8
CaO wolne uncombined	1,95	2,00	2,75	2,20	2,44	2,48

### 3.4. Examinations of chemical and phase composition of a few cement fractions

Chemical and phase composition of the following fractions of cements CEM I 32.5R from both mills were examined: < 63 µm, 63 – 90 µm, > 90 µm.

Chemical composition of fractions is presented in Table 5. Phase composition according to Bogue's method and free lime content, determined by glycol method, of all fractions are given in Table 6. Phase compositions of cements fractions above 90 µm, determined by XRD method, are presented in Fig. 12.

Fractions below 63 µm of cement CEM I 32.5R and CEM I 42.5R from roller mill contain higher amounts of alite comparing to cements from ball mill [Table 6]. It might be assumed that it would cause higher early



Rys. 12. Dyfraktogram frakcji większej od 90 µm cementu CEM I 32,5R. Kolorem czerwonym oznaczono cement Z1 z młyna kulowego, niebieskim cement Z3 z młyna pionowego. A – alit, B – belit, Q – kwarc, C – brownmillerit, G – gips, D – glinian trójwapniowy, L – wolne wapno, P – półwodny siarczan wapnia, K - kalcyt

Fig. 12. XRD pattern of fraction above 90 µm from CEM I 32.5R cement. Cement Z1 from ball mill is marked red, cement Z3 from vertical roller mill is marked blue. A – alite, B – belite, Q – quartz, C – brownmillerite, G – gypsum, D – tricalcium aluminate, L – uncombined lime, P – calcium sulphate hemihydrate, K – calcite

3. Niezależnie od układu przemiałowego, cementy tej samej klasy mają bardzo zbliżony skład ziarnowy. Podobny rozkład ziaren cementu z młyna pionowego i kulowego potwierdza bardzo zbliżona zawartość mody  $d_{50}$ .
4. Wytrzymałość cementów z młyna pionowego jest większa od cementów z młyna kulowego. Różnica wytrzymałości cementu Z3 z młyna misowo-rolkowego wynosi 23% po 2 dniach i 15% po 28 dniach twardnienia, w stosunku do cementu Z1 z młyna kulowego. Cement Z4 z młyna pionowego ma większą wytrzymałość o 15% po 2 dniach i o 8% po 28 dniach twardnienia, w stosunku do cementu Z2 z młyna kulowego.
5. Właściwości techniczne, a szczególnie parametry reologiczne zapraw z cementu z młyna pionowego, a także betonu są korzystniejsze w porównaniu do cementu z młyna kulowego.
6. Zgodność cementów Z3 i Z4 z młyna misowo-rolkowego z domieszkami FMS i PA można uznać za korzystniejszą, niż w przypadku cementów Z1 Z2 z młyna kulowego. Natomiast w przypadku domieszki LS zależność jest odwrotna.
7. W przypadku cementu z młyna kulowego Z1 a także cementu Z3 z młyna misowo-rolkowego zmniejszenie konsystencji w czasie jest zbliżone, natomiast dla klasy 42,5R jest szybsze dla cementu z młyna misowo-rolkowego. Jest to prawdopodobnie spowodowane nieznacznie szybszą hydratacją tego ostatniego cementu.
8. Badania frakcji cementów wykazały, że w przypadku młyna pionowego występuje większa zawartość alitu we frakcji mniejszej od 63 µm i większa belitu we frakcjach cementu 63 - 90 µm i większej od 90 µm, w porównaniu do cementów z młyna kulowego.

## Literatura / References

1. S. W. Jorgensen, Cement grinding vertical roller mills versus ball mills, 13th Arab-International Cement Conference and Exhibition, November 2004.
2. A. Benetatou, S. W. Jorgensen, OK Roller Mill for Cement Grinding -Experience from Operation of Titan Cement's OK27-4 Mill, CemTech Conference 2002.
3. G. R. Roy, Increasing Cement Roller Grinding Capacity with vertical Roller Mill Technology, IEEE-IAS/PCA Cement Industry Technical Conference 2002.
4. J. W. Terembula, The Successful Commissioning of the Phoenix Cement OK Mill, International Cement Review, October 2003.
5. L. Petersen, Experience with the New Generation OK Mill, NCB International Seminar, 2003.
6. J. W. Terembula, Ball Mill vs. Roller Mill, International Cement Review, pp.55-58, December 2004.
7. T. Gawenda, Oszczędny młyn, Surowce i Maszyny Budowlane, 6, 56-59 (2014).
8. J. Folsberg, Nowa generacja separatorów o wysokiej sprawności dla młynów kulowych i pras walcowych, Cement Wapno Gips, 59, 18-22 (1992).

strength of cements from vertical roller mill. Fractions: 63 - 90 µm and above 90 µm of cements from vertical roller mill and ball mill contain significantly more belite, however its amount is present in cement from roller mill in especially large quantity. It is known aspect coming from significantly worse grindability of belite. As a consequence, taking into account content of phases in particular fractions of cements, higher strength of cement from vertical roller mill can be justified.

## 4. Conclusions

Performed examinations of Portland cements obtained from two different grinding machines allow to formulate the following conclusions:

1. It was experimentally confirmed that cements Z1 and Z2 from ball mill as well as cements Z3 and Z4 from roller mill were obtained from one batch of Portland clinker.
2. Comparing to roller mill, cements from ball mill contain significantly more calcium sulphate hemihydrate what indicates the higher degree of gypsum dehydration.
3. Independently from grinding system cements of the same class have the similar particles size distribution. Similar particle size distribution of cement from vertical roller mill and ball mill is confirmed by similar mode  $d_{50}$ .
4. Strength of cements from vertical roller mill is higher comparing to cements from ball mill. Difference of strength of cement Z3 from roller mill is 23% after 2 days and 15% after 28 days of hardening comparing to cement Z1 from ball mill. Strength of Z4 cement from roller mill is higher by 15% after 2 days and by 8% after 28 days of hardening comparing to cement Z2 from ball mill.
5. The technical properties, especially rheological properties of mortars based on cement from roller mill as well as concrete are favourable comparing to cement from ball mill.
6. Compatibility of cements Z3 and Z4 from roller mill with admixtures FMS and PA can be accepted as favourable comparing to cements Z1 and Z2 from ball mill. In the case of admixture LS relationship is reverse.
7. In the case of cement Z1 from ball mill and cement Z3 from roller mill reduction of consistency with time is similar, however, for class 42.5R is faster for cement from vertical roller mill. It is probably caused by slightly faster hydration of the latter cement.
8. Examinations of cements fractions indicated that in comparison to cements from ball mill cements from vertical roller mill are characterized by higher content of alite in the fraction below 63 µm and higher content of belite in fractions 63 - 90 µm and above 90 µm.