

# ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

І. П. Полюжин<sup>1</sup>, З. М. Ільницький<sup>2</sup>, Ф. І. Цюпко<sup>1</sup>, М. М. Ларук<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії

<sup>2</sup> Науково-виробнича компанія “Галичина” (м. Дрогобич, Україна)

## КІНЕТИКА ПОМЕЛУ ЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ НОВИХ ПРОМИСЛОВИХ ІНТЕНСИФІКАТОРІВ

© Полюжин І. П., Ільницький З. М., Цюпко Ф. І., Ларук М. М., 2018

Досліджено кінетичні закономірності помелу цементного клінкеру із застосуванням промислових інтенсифікаторів помелу – пропіленгліколю, “РЕНА-Цемерін-01” і “РЕНА-Цемерін-02”. Під час помелу вимірювали питому поверхню отриманих зразків цементу та їхню дисперсність. Встановлено ефективність інтенсифікаторів помелу на основі порівняння констант швидкості подрібнення для початкових ділянок кінетичних кривих. Знайдено коефіцієнти здатності до подрібнення відносно пропіленгліколю, який для АП “РЕНА-Цемерін-02” (активної речовини 60 %) виявився найбільшим і становив 1,24 за тривалості помелу 20 хв. Показано також, що цей активатор помелу забезпечує утричі більшу швидкість подрібнення клінкеру та в середньому на 10 % вищу питому поверхню цементу, ніж у разі використання пропіленгліколю.

Ключові слова: цемент, клінкер, кінетика помелу, активатори помелу, питома площа поверхні.

I. P. Polyuzhyn<sup>1</sup>, Z. M. Il'nyts'kyi<sup>2</sup>, F. I. Tsyupko<sup>1</sup>, M. M. Laruk<sup>1</sup>

## KINETICS OF GRINDING FOR CEMENT CLINKER USING NEW INDUSTRIAL GRINDING AIDS

© Polyuzhyn I. P., Il'nyts'kyi Z. M., Tsyupko F. I., Laruk M. M., 2018

The kinetic regularities of cement clinker grinding, using industrial grinding intensifiers – propylene glycol, “RENA-CEMERIN-01” and “RENA-CEMERIN-02” are investigated. During grinding, measurements of the specific surface of the obtained samples of cement and their dispersion were carried out. The efficiency of grinding intensifiers is established on the basis of comparison of the rates of grinding constants for the initial sections of the kinetic curves. The coefficients of crushing ability were found for propylene glycol, which for the grinding intensifier “RENA-Cemerin-02” (active substance 60 %) was the largest and was 1.24 with a grinding time of 20 minutes. It has also been shown that this grinding aid provides three times more clinker milling and an average of 10 % higher specific surface of cement than with propylene glycol.

Key words: cement, clinker, kinetics of grinding, grinding aids, specific surface area.

**Постановка проблеми.** Активатори помелу (АП) цементного клінкеру застосовують для того, щоб зменшити енергію, необхідну для досягнення заданого ступеня дисперсності цементного порошку [1–3]. Деякі продукти серед АП, які зазвичай називають підсилювачами продуктивності, позитивно впливають на гідратацію цементу, збільшуючи міцність бетону [4]. Відомо [5], що у разі помелу матеріалів одночасно відбуваються два протилежних процеси: руйнування частинок зовнішньою силою та агрегація частинок, яка може бути самочинною, а також зумовленою зовнішніми стискальними зусиллями. У разі дрібнодисперсного помелу, що характеризується великою питомою поверхнею порошку, суттєвим є вплив середовища помелу, зокрема поверхнево-активних речовин (ПАР). Під час деформації в поверхневому шарі твердого тіла виникають клиноподібні мікротріщинки, які за відсутності навантаження мають здатність закриватися. ПАР, адсорбовані на поверхні твердого тіла, можуть заповнювати ці мікротріщинки і чинити опір їх закриванню. Адсорбція ПАР і зниження поверхневої енергії призводять до збільшення розмірів тріщин та зниження величини напружень, за яких мікротріщини зазнають розвитку до стану тріщин руйнування [5]. В монографії [6, с. 154] наведено результати дослідження подрібнення кварцу і вказано, що вплив ПАР під час тонкого диспергування помітний вже за вмісту 0,04 % від маси матеріалу або за поверхневих концентрацій, близьких до 0,1 насиченого мономолекулярного шару, а також звернуто увагу на те, що позбутися слідів вологи чи інших рідких домішок практично неможливо. Вплив середовища на кінетику помелу кварцу також детально розглянуто в монографії [6]. Наголошено, що для порівняння результатів помелу треба звертати увагу на вид помелу – мокрий (50–100 % рідини), чи сухий. У роботі [7] здійснено оцінку ефективності шести промислових АП на основі триетаноламіну (ТЕА) та триізопропаноламіну (ТІПА) в кількості 0,015 % для помелу суміші клінкеру (95 %) та гіпсу (5 %) і показано, що індекс здатності до розмелювання зростає приблизно на 10–25 % від 0,781 до 0,860–0,984 залежно від складу АП. Отже, АП – це ПАР, серед яких полігідроксіалкани та аміни є найефективнішими і їх додають під час помелу в кількостях 0,01–0,1 % мас. від маси клінкеру. Також АП проявляють дію за рахунок зменшення агломерації частинок. Оскільки застосування АП підвищує енергоощадність цементного виробництва, актуальні дослідження у цій галузі.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** В одному з розділів монографії [8] узагальнено деякі результати використання АП до 1981 р. Зокрема вказано, що застосування АП є передусім фінансовим питанням, оскільки ціна АП висока. Наведено приклад економічно доцільного застосування амініх АП в цементному виробництві Угорщини для отримання цементу з питомою площею поверхні, яка перевищує 3000 см<sup>2</sup>/г. Успішним прикладом впровадження АП у виробництво цементу [9] є збільшення продуктивності на 15–20 % з витратою октандіолу як АП у кількості 350–500 г/т (0,035–0,05 %), який дозували крапанням у технологічний отвір млина. Звернуто увагу [8] на те, що для досягнення питомої площі поверхні понад 4000 см<sup>2</sup>/г, безумовно, необхідно застосовувати АП.

У роботі [10] на основі визначення розмірів продукту сухого мікродисперсного помелу та споживання енергії під час помелу натрієвого польового шпату (альбіту) досліджували вплив чотирьох АП на основі амінів (ВМА1923, ВМА 1517, КАТPLAST 54 та GRACE XS 304) за витрати 0,05–0,2 % (500–2000 г/т), використовуючи вертикальний кульовий млин. Показано [9], що за допомогою АП енергію помелу, необхідну для досягнення цільового розміру помелу ( $d_{80} = 10$  мкм), вдалось зменшити до 60 %, а також встановлено, що такі АП, як ВМА1923 та ВМА1517, близькі за ефективністю згідно із критерієм зниження витрат енергії на помел за однакового дозування.

У роботах [11, 12] Choi з співробітниками досліджували вплив АП, основним компонентом яких була поліакрилова кислота –  $(\text{CH}_2\text{CHCOOH})_n$ , на енергетичні витрати за мокрого помелу кальциту з концентрацією твердої фази у воді 60 та 70 % мас. В роботі [11] за кількості АП 1,2 % від маси твердої фази досліджено кінетику тонкого помелу порошку кальциту з вимірюванням енергетичних витрат та питомої площі поверхні, яку розраховували на основі розподілу частинок за розміром. На підставі кінетичних даних розраховували [11] коефіцієнт розмелювання  $K$ , який

відповідає масі продукту (кг) з певною дисперсністю, отримуваною на одиницю витрати енергії (МДж). Показано, що коефіцієнт розмелювання  $K$  у разі додавання АП збільшувався на 16,0 % і 34,2 % для концентрацій твердої фази у воді 60 та 70 % мас., відповідно, порівняно з величинами без додавання АП. У роботі [12] суспензію із вмістом АП 0,2 % від маси завантаженого кальциту мололи початковий період 13 хв, а потім рівномірно додавали ще 1,0 % АП у період від 14 до 73 хв помелу, а протягом останніх 2 хв помелу АП не додавали, вимірюючи витрату енергії. Встановлено [12], що енергія, спожита на помел, в присутності АП була зменшена на 31,6 % та 37,2 % за концентрацій твердої фази 60 та 70 % порівняно з витратами енергії без вмісту АП.

У роботі [7] методами капілярної газорідинної хроматографії з мас-спектрометричним детектуванням (колонка НР-5) та ІЧ-спектроскопії встановлено, що основними компонентами шести промислових АП були ТЕА та ТПА з концентраціями у межах 23–100 % та 77–95 %, відповідно. Відомо [13], що в промисловості сьогодні найчастіше використовують такі АП, як диетаноламін, триетаноламін, етиленгліколь, триізопропаноламін, діетиленгліколь, неорганічні солі, а також промислові відходи, такі як патока, кукурудзяні сиропи, полімерні спиртові суміші. Однак у [13] звернуто увагу на те, що деякі часто використовувані АП впливають на експлуатаційні властивості отриманого цементу, які істотно залежать від витрати АП. Зокрема, наведено приклад для такого ефективного АП, як ТЕА, для якого змінюється тужавіння цементного тіста за різного дозування до портландцементу: за 0,09 % ТЕА діє як прискорювач, за 0,25 % ТЕА діє як м'який сповільнювач (retarder), за 0,5 % ТЕА діє як сильний ретардер, а за 1 % ТЕА поводить себе як дуже сильний прискорювач. У роботі [13] синтезовано водорозчинний кополімер алілового поліоксіетиленгліколю та акрилової кислоти у формі натрієвої солі (концентрація у воді 30 % мас, рН=4-5) і випробувано його як полімерний АП. Для порівняння ефективності АП показано [13], що за тривалості помелу 45 хв та дозуванні 0,02 % та 0,1 % цього полімерного АП та ТЕА питома площа поверхні зростає від 3750 см<sup>2</sup>/г без АП до 3942 см<sup>2</sup>/г (на 5,12 %), а для ТЕА до 4004 см<sup>2</sup>/г (на 6,76 %), а також до 4134 см<sup>2</sup>/г (на 10,24 %), а для ТЕА до 4135 см<sup>2</sup>/г (на 10,26 %), відповідно. Ефективність синтезованого полімерного АП автори [13] пояснюють особливістю молекулярної структури цього кополімеру, який адсорбується на поверхні цементних зерен і нейтралізує заряди, що утворилися на поверхні частинок цементу під час помелу, що також перешкоджає агломерації та адгезії частинок. Крім того, на основі величин кута природного укусу (repose angles) показано, що цемент стає розсипчастішим, оскільки цей кут зменшується від 66° для помелу без АП до 37° з додаванням 0,1 % полімерного АП, тобто збільшується текучість цементу, що полегшує транспортування трубопроводами.

У роботі [14] методами комп'ютерного моделювання досліджено механізм дії АП та отримано інформацію, яка недоступна або практично доступна експериментально. Важливими для термінів зберігання цементу є результати цього моделювання, які можна використати для пояснення явища швидкої втрати реакційності для цементу, що містить більші кількості АП чи інших технологічних допоміжних матеріалів для виробництва цементу. Показано [14], що адсорбція АП супроводжується утворенням водневих зв'язків з поверхнею трикальцій силікату –  $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  ( $\text{C}_3\text{S}$ ). Розраховано [14] енергію адсорбції ТПА, ТЕА та гліцерину на сухих та гідроксильованих поверхнях  $\text{C}_3\text{S}$  за кімнатної температури 298 К (25 °С) та температури помелу 383 К (110 °С) порівняно з полікарбоксилатними АП. За величинами енергії адсорбції деяких полікарбоксилатних олігомерів на гідроксильованій поверхні виявлено, що їхні енергії адсорбції близькі до ТПА та ТЕА, а це може пояснити їх ефективність як АП [14]. Моделювання здійснено для кількості АП на одиницю поверхні, яка співрозмірна з практичною величиною, що застосовується у виробництві цементу. Типові дози – приблизно 500 г/т водного розчину, який містить 40 % АП, що для питомої площі поверхні від 0,3 м<sup>2</sup>/г (метод Blaine) до 1 м<sup>2</sup>/г (метод ВЕТ) дає у середньому ефективну дозу АП  $0,44\text{мг}/\text{м}^2=0,5\cdot(0,67+0,2)$ . Розрахунки показали [14], що у полікарбоксилатних АП з вищим аніонним зарядом полімерного ланцюга вища енергія адсорбції на  $\text{C}_3\text{S}$ , а також суттєво менша залежність цієї енергії від довжини прищеплених фрагментів. Під час моделювання як полікарбоксилатні АП використовували структури метакрилатних олігомерів з молярною масою 696 і 2056 г/моль та двома бічними ланцюгами з довжинами, що відповідали

молярним масам 220 і 440 г/моль. Прикладами АП на основі полікарбоксилатних етерів можуть бути промислові продукти SikaGrind серії 800 (<https://usa.sika.com>) у формі водних розчинів полімеру, однак необхідно зауважити, що за інформацією, яка міститься у листках безпеки (MSDS) на ці продукти, до їх складу, крім полікарбоксилату, входять такі низькомолекулярні сполуки (НМС), як ТЕА, 1,1,1-нітрило-трипропан-2-ол, діетиленгліколь та інші, що підсумовано в табл. 1. Інформацію про полімерну складову АП SikaGrind серії 800 знайдено тільки в MSDS на продукт марки SikaGrind MC-831, де вміст полі(оксі-1,2-етандіол)-альфа-[(1,1,3,3-тетраметил-бутил)-феніл]-омега-гідроксі (Octylphenoxypolyethoxyethanol) становив 5–10 % у водному розчині.

В огляді [3] висвітлено сучасний стан проблеми розуміння вибору та механізму дії АП, де на прикладі пропіленгліколю, діетиленгліколю, триетаноламіну та полікарбоксилатних етерів, зокрема вказано на температуру кипіння речовин, які входять до складу АП, як параметр створення композицій АП з урахуванням температури процесу помелу в межах 80–120 °С. Зазначено, що молекулярна маса полікарбоксилатів, використовуваних як АП, становить 25–50 тисяч г/моль. У роботі [3] наведено певне пояснення щодо використання у сучасних промислових АП суміші НМС та полікарбоксилатів, оскільки полімерна складова забезпечує активацію помелу завдяки стеричним ефектам, а НМС характеризуються кращою проникністю у мікротріщинки та більшою швидкістю диспергування під час помелу. Оптимальні співвідношення між НМС та полімерною складовою у комерційних АП з технічних та економічних міркувань суттєво залежать також від складу АП, клінкеру, типу млина та режиму його експлуатації. Звертають увагу [3], що деякі експериментальні спостереження та теоретичні міркування вказують на те, що саме під час повітряної сепарації полімерної складової АП повністю досягається ефективність щодо внеску в зменшення енергозатрат під час помелу.

Таблиця 1

**Вміст НМС у промислових полікарбоксилатних продуктах SikaGrind серії 800**

Низькомолекулярна сполука (НМС) та показник рН	Вміст, % мас. НМС в полікарбоксилатних АП SikaGrind серії 800				
	820	MC-831	840	870 (NZ)	872
ТЕА	10–20	–	–	–	–
1,1,1-нітрило-трипропан-2-ол	–	–	–	20–30	10–20
2,2,2-нітрило-триетанол	–	–	–	10–20	–
Діетилен-гліколь	–	10–20	15–20	–	5–10
Етандіол	–	1–2	–	–	–
2,2-іміно-діетанол	1–2	–	–	1-10	1–2
Оцтова кислота	–	–	1–5	1-10	–
Натрію гідроксид	–	1–2	–	–	–
рН	8	12	3	7	8 ± 2

Відомо [15], що під час помелу виділяється значна кількість тепла, температура може підвищитися до 150–200 °С і створюються умови для агрегації дрібних частинок. При цьому спостерігається суттєва перевитрата електроенергії, тому часто в промисловості або видаляють надмірне тепло з помелу вентиляцією повітряним потоком з швидкістю 0,5–0,7 м/с, або впорскують воду в останню камеру млина (1–2 % від маси цементу). Розпилення невеликої кількості води знижує температуру процесу (не вище за 120 °С) та приблизно на 10 % збільшує продуктивність помелу [15]. Це пояснюється тим, що вода зменшує агрегацію частинок цементу та їх налипання на мелючі тіла, тому існує технологічна рекомендація стосовно вологості початкового матеріалу в межах 1–1,5 %. Звернуто увагу [15], що вміст води понад 1,5 % зменшує рухливість цементу, що призводить до сповільнення помелу і навіть до засмічення решіток млина.

Згідно з ДСТУ Б В.2.7-46:2010. “Цементи загальнобудівельного призначення. Технічні умови” нормується застосування інтенсифікаторів помелу. За пунктом 5.5 загальний вміст цих добавок не повинен перевищувати 1 % від маси цементу (за винятком пігментів та добавок-дехроматорів) за умови, що якість цементу в разі використання АП не погіршується. Вміст

органічних добавок у цементі в розрахунку на суху речовину не може перевищувати 0,5 % за масою. Ці добавки не повинні посилювати корозію бетону або погіршувати властивості цементу чи бетону, чи будівельного розчину, що повинно бути підтверджено випробуваннями за відповідними нормативними документами.

**Мета роботи.** На основі кінетичних досліджень помелу цементного клінкеру оцінити ефективність нових промислових активаторів помелу порівняно з пропіленгліколем як базовим активатором.

**Експериментальна частина.** Об'єктами дослідження були три промислові АП: 1,2-пропіленгліколь (ПГ), що використовувався як референтний АП, а також нові АП виробництва НВК "Галичина" ([http://rena.ua/about\\_us](http://rena.ua/about_us)) марки "РЕНА-Цемерін-01" (активної речовини 42 %) та "РЕНА-Цемерін-02" (активної речовини 60 %).

Помел здійснювали у кульовому млині, у який завантажували: 1) цементний клінкер – 10 кг; 2) сталеві мелючі тіла – 36 кг. Помел № 1 здійснено з додаванням 10 мл води без АП. Підсумок завантаження активаторів помелу наведено в табл. 2. Завантаження активаторів помелу в кількості 0,04 % від маси клінкеру, тобто 4 грами АП і вода (помел № 2 – 10 мл, № 3 та № 4 – 9 мл).

Таблиця 2

**Завантаження активаторів помелу**

№ помелу	Добавка	Кількість
1	Вода (без добавки АП)	+ 10 мл води
2	1,2-Пропіленгліколь (ПГ)	4 г АП + 10 мл води
3	"РЕНА-Цемерін-01" (активної речовини 42 %)	4 г АП + 9 мл води
4	"РЕНА-Цемерін-02" (активної речовини 60 %)	4 г АП + 9 мл води

У роботі досліджено кінетику помелу цементного клінкеру за двома параметрами: 1) питома площа поверхні порошку цементу; 2) масова частка фракції з розміром зерен понад 0,08 мм (ДСТУ EN 196-6:2007). Питому площу поверхні цементного порошку визначали на приладі Lea-Nurse згідно з додатком А до Британського стандарту В-55-12-1958 "Портландцемент".

Тривалість помелу становила 3 год з відбиранням проб цементу в певні моменти часу. Густина цементного клінкеру, визначена методом ле Шательє в толуолі, становила 3,54 г/см<sup>3</sup>. Математичну обробку даних виконували з використанням табличного процесора MS EXCEL.

**Результати експериментів та їх обговорення.** На рис. 1 наведено приклади залежностей від часу помелу для вмісту фракції понад 0,08 мм (% мас.), а на рис. 2 – для питомої площі поверхні.

Відомо [15], що під час помелу цементів у кульових млинах до 3000–3500 см<sup>2</sup>/г приріст питомої площі поверхні майже пропорційний до витраченої роботи (закон Ріттингера – Rittinger's law). Для вищих ступенів подрібнення, коли істотною стає агломерація дрібненьких частинок, приріст питомої площі поверхні супроводжується підвищеною витратою енергії. За відношенням досягнутого ступеня дисперсності, визначеного за питомою площею поверхні порошку, до витраченої роботи можна оцінювати здатність матеріалів до розмелювання [15]. Тобто здатність матеріалів до розмелювання оцінюється за величиною питомої площі поверхні, на отримання якої витрачено 1 Дж роботи. Якщо здійснювати помел цементного клінкеру до питомої площі поверхні 3000 см<sup>2</sup>/г, тоді величина здатності матеріалів до розмелювання дорівнює орієнтовно 109 см<sup>2</sup>/Дж, а якщо необхідно досягти більшої питомої площі поверхні порошку, тоді треба виконати більшу роботу і показник розмелюваності зменшується до 39 см<sup>2</sup>/Дж [15]. За даними, наведеними на рис. 2, видно, що за 60 хв досягається питома площа поверхні 3506 та 3118 см<sup>2</sup>/г для помелів № 4 та № 1, тому можна оцінити роботу, витрачену на помел № 1, а далі оцінити постійну для обох випадків корисну потужність млина.

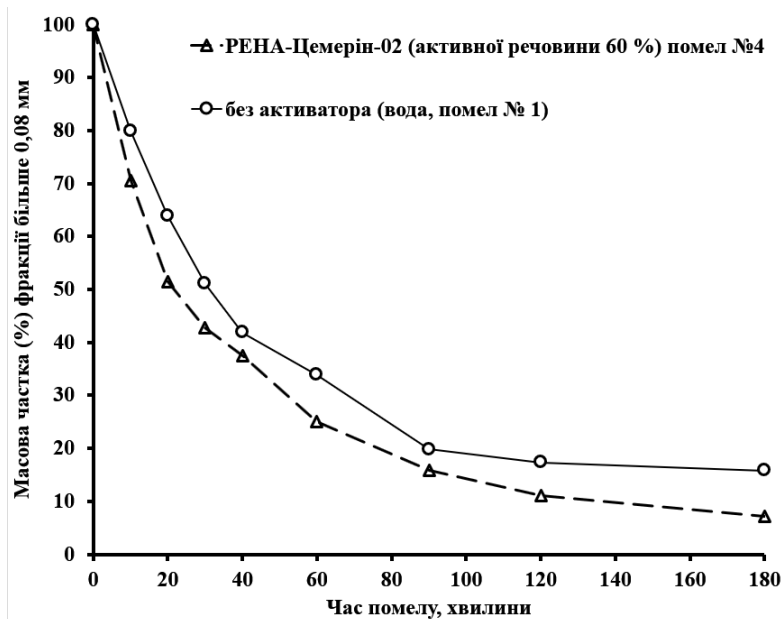


Рис. 1. Експериментальні кінетичні криві фракції понад 0,08 мм для помелу цементного клінкеру

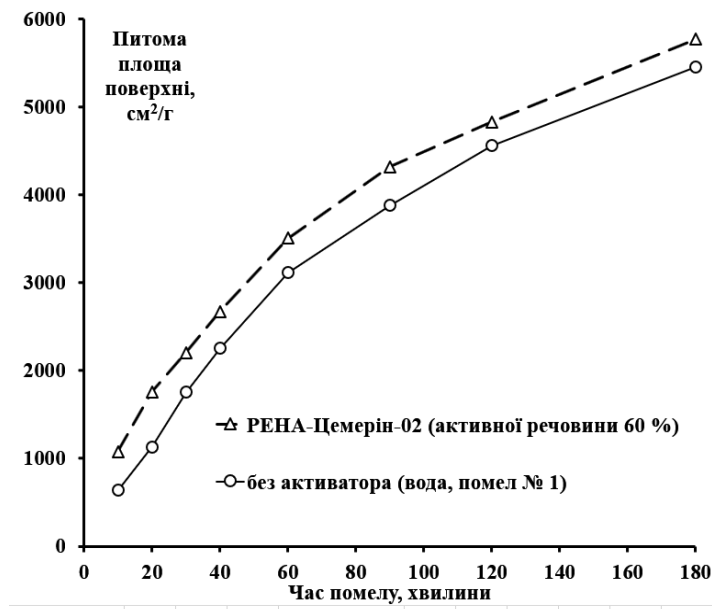


Рис. 2. Кінетичні криві питомої площі поверхні для помелу цементного клінкеру

На помел без АП (добавка води, № 1) питома витрата енергії становить  $3118/109=28,6$  Дж/г =  $= 28600$  Дж/кг і питома потужність  $28600/3600=7,94$  Вт/кг, а величина здатності клінкеру до розмелювання в присутності інтенсифікатора помелу “РЕНА-Цемерін-02” становитиме  $3506/28,6=122,6$  см<sup>2</sup>/Дж, що відповідає збільшенню цієї величини на  $(122,6-109) \times 100/109= 12,5$  %. Отримане невелике збільшення здатності клінкеру до розмелювання в присутності АП щодо помелу з добавкою тільки води можна пояснити такими міркуваннями. У всіх помелах кількість введеної води становила приблизно 0,1 % від маси клінкеру, а кількість активної речовини АП для помелів: № 2 – 0,04 %; № 3 –  $0,04 \times 0,42=0,017$  % та № 4 –  $0,04 \times 0,60=0,024$  %, що приблизно в 2,5–5 разів менше ніж кількість води. У літературних даних згадувалося про важливу роль невеликих кількостей води для покращення технологічних параметрів помелу. Приріст 12,5 % здатності клінкеру до розмелювання в присутності АП “РЕНА-Цемерін-02” фактично означає приріст

продуктивності помелу, що цілком співрозмірно з результатами промислових випробувань [15], наприклад, ТЕА, який у формі водного розчину та в кількості 0,01–0,03 % від маси цементу розпилювали в першу камеру млина, отримавши середній приріст продуктивності на 15 %.

За кінетикою зменшення вмісту частинок розміром понад 0,08 мм на рис. 3 наведено оцінку швидкості помелу на початковій ділянці (до 30–90 хв), яка традиційно описується експоненціальним рівнянням для руйнування твердих частинок у кульовому млині [5].

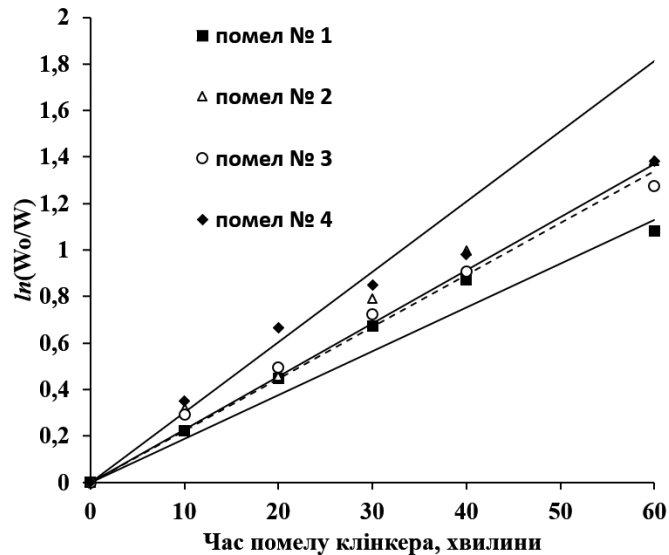


Рис. 3. Оцінка швидкості помелу цементного клінкера за кінетикою фракції більше за 0,08 мм

Встановлено таке співвідношення між константами швидкостей на початкових ділянках процесу для номерів помелу № 1: № 2: № 3: № 4 = 1 : 1,213 : 1,186 : 1,606. У разі застосуванні як АП “РЕНА-Цемерін-01” (активної речовини 42 %) та ПГ порівняно з помелом без АП швидкість на початковій ділянці кінетичної кривої помелу зростає на 18,6 % та 21,3 %, відповідно. Ця величина становить 60,6 %, тобто збільшується втричі для помелу № 4 з АП “РЕНА-Цемерін-02” (активної речовини 60 %) порівняно з помелами № 2 та № 3.

Різні тверді матеріали залежно від їхніх фізичних властивостей мають різну здатність до розмелювання, тобто у разі подрібнення в однакових умовах з витратою однакової кількості енергії дають продукти, які характеризуються різною дисперсністю [15]. Здатність до розмелювання певного матеріалу оцінюють умовно для застосування певних режимів помелу (сухий чи мокрий, закритий чи відкритий цикл) та відповідних апаратів для подрібнення (типи млинів) відносно іншого матеріалу, який приймають за еталон. Часто як еталонний матеріал використовують кварц, для якого приймають, що здатність до розмелювання дорівнює одиниці. Коефіцієнт здатності до подрібнення (до розмелювання)  $M$  обчислюється як відношення питомої продуктивності млина -  $q_M$  для досліджуваного помелу до питомої продуктивності  $q_E$  для помелу матеріалу, прийнятого за еталон [5]. Коефіцієнт здатності до розмелювання можна також визначити як відношення часу, який необхідний для розмелювання до певної дисперсності еталонного матеріалу (наприклад, кварцу), до такого ж часу для досліджуваного матеріалу [15]. Наприклад, коефіцієнт здатності до розмелювання щодо кварцу в кульовому млині для цементного клінкера, отриманого в обертових печах, лежить у межах 0,67–1,41, тоді як для клінкера, одержаного в шахтних печах, ця величина в межах 1,64–2,5. Очевидно, що аналогічно до оцінки здатності до розмелювання різних матеріалів ефективність активаторів помелу з практичного аспекту можна також характеризувати коефіцієнтом здатності до подрібнення, якщо помел здійснювати у відтворюваних умовах з певним матеріалом. Як еталон активатора помелу в цій роботі прийнято ПГ і на діаграмі (рис. 5) показано коефіцієнт  $M$  для проведених кінетичних досліджень під час розрахунку продуктивності за масою

фракції менше за 0,08 мм. Коефіцієнт здатності до подрібнення відносно ПГ ( $M=I$ ) виявився найбільшим для АП “РЕНА-Цемерін-02” (активної речовини 60 %) і становив 1,24 за часу помелу 20 хвилин. Оскільки питома продуктивність зменшується під час помелу, то вже на 40-й хвилині спостерігається нівелювання коефіцієнта  $M$  для різних інтенсифікаторів помелу, а різниця становить 2–5 %. Для помелу № 1 без АП коефіцієнт здатності до подрібнення щодо ПГ завжди є найменшим, а різниця від інших помелів у межах 1–34 % (частіше 5–15 %).

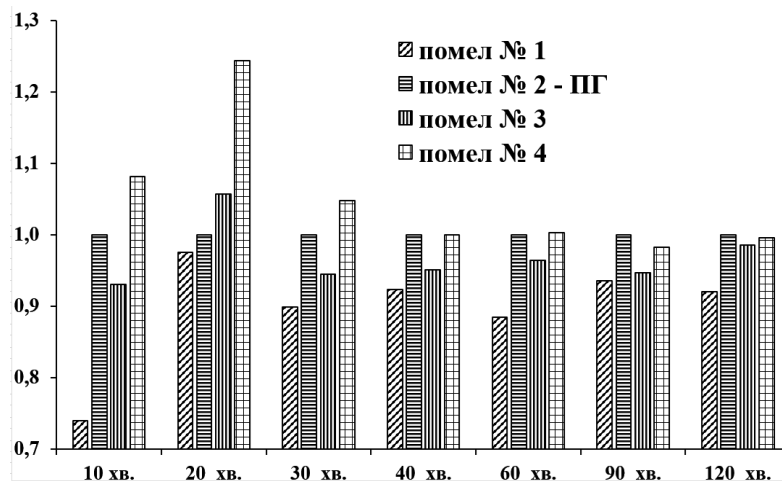


Рис. 4. Коефіцієнт здатності до подрібнення відносно ПГ для різного часу помелу цементного клінкеру

Абсолютні відхилення питомої площі поверхні відносно ПГ для оцінювання нових промислових АП за різного часу помелу цементного клінкеру, які показано на рис. 5, отримували так.

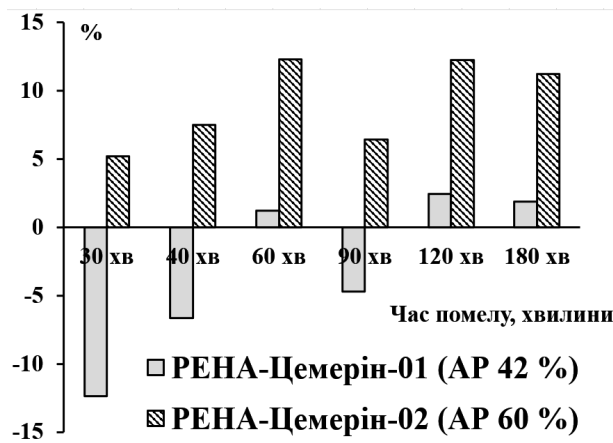


Рис. 5. Абсолютні відхилення питомої площі поверхні щодо ПГ для нових промислових АП за різного часу помелу цементного клінкеру

Питому площу поверхні порошку від помелу цементного клінкеру з використанням як інтенсифікатора помелу ПГ приймаємо за 100 % окремо для кожного часу помелу. Далі за пропорцією розраховуємо відсоток для продуктів “РЕНА-Цемерін-01” та “РЕНА-Цемерін-02” і віднімаємо від отриманих відносних величин (у відсотках) 100 % для ПГ. У запропонованій оцінці ефективності АП додатні величини – це відсоток перевищення питомої площі поверхні над випадком використання ПГ, а від’ємні – це відсоток, на який питома площа поверхні менша за випадок використання ПГ як інтенсифікатора помелу. Для продукту “РЕНА-Цемерін-02” (активної + речовини 60 %) отримано всі позитивні значення для часів помелу 30–180 хвилин



у середньому 10 %, тоді як для “РЕНА-Цемерін-01” (активної речовини 42 %) цей показник негативний порівняно з ПГ для 30, 40 та 90 хв, а для 60, 120 та 180 хв на 1–2,5 % є більшим, ніж для ПГ.

Виявлено, що співвідношення між питомою площею поверхні (Y) та фракцією помелу (x), меншою за 0,08 мм, добре корелюють з поліномом другого ступеня. У межах 45–95 % для фракції помелу, меншої за 0,08 мм, ці співвідношення описують такими формулами: для АП “РЕНА-Цемерін-01” (помел № 3)  $Y = 1,2218x^2 - 92,75x + 3435,6$  ( $R^2 = 0,9749$ ) та для АП “РЕНА-Цемерін-02” (помел № 4)  $Y = 1,2125x^2 - 88,44x + 3312,8$  ( $R^2 = 0,9898$ ). Коефіцієнти цих регресій для обох нових АП близькі, що може свідчити про схожість гранулометричного розподілу.

**Висновки.** З метою порівняння ефективності АП в однакових умовах у кульовому млині досліджено кінетику помелу цементного клінкеру для двох нових промислових АП виробництва НВК “Галичина” (м. Дрогобич) з товарними назвами “РЕНА-Цемерін-01” та “РЕНА-Цемерін-02” з використанням ПГ як референтного АП. У разі застосування як АП “РЕНА-Цемерін-02” швидкість на початковій ділянці кінетичної кривої помелу зростає втричі порівняно з помелами для ПГ та “РЕНА-Цемерін-01” і більша на 60,6 % відносно помелу без АП. Коефіцієнт здатності до подрібнення щодо ПГ виявився найбільшим для АП “РЕНА-Цемерін-02” (активної речовини 60 %) і становив 1,24 за часу помелу 20 хв. Абсолютні відхилення питомої площі поверхні відносно ПГ для “РЕНА-Цемерін-02” мали позитивне середнє значення 10 %.

1. Assaad J. J. *Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials* / J. J. Assaad, C. A. Issa // *Cement and Concrete Research*. – 2014. – Vol. 63. – P. 1–11.
2. Taylor H. F. W. *Cement chemistry* / H. F. W. Taylor. – Thomas Telford Publishing Ed., 2nd ed., 1997. – 459 p.
3. Weibel M. *Comprehensive understanding of grinding aids* / M. Weibel, R. K. Mishra // *Zement-Kalk-Gips*. – 2014. – Issue 06. – P. 28–39.
4. Sottili L. *Effect of grinding aids in the cement industry* Cement Additives Division / L. Sottili, D. Padovani // *MAPEI Italy: Petrocem, St. Petersburg*. – 14–16 April 2002. – P. 16.
5. Борщ И. М. *Процессы и аппараты в технологии строительных материалов* / И. М. Борщ, В. А. Вознесенский, В. З. Мухин, В. П. Сачко, Н. А. Сидоров. – К.: Вища школа, 1981. – 296 с.
6. Ходаков Г. С. *Физика измельчения* / Г. С. Ходаков. – М.: Наука, 1972. – 308 с.
7. Katsioti M. *Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance* / M. Katsioti, P. E. Tsakiridis, P. Giannatos, Z. Tsibouki, J. Marinos // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23. – P. 1954–1959.
8. Beke B. *The process of fine grinding* / B. Beke. – Martinus Nijhoff i Dr W. Junk publishers, 1981. – 150 p.
9. Richter L. *Überleitungsergebnisse beim Einsatz von Mahlhilfsmitteln in der Zementindustrie* / Richter L., Bornschein G., Scheibe W. // *Silikattechnik*. – 1974. – Vol. 25. – P. 399–401.
10. Gokcen H. S. *The effect of grinding aids on dry micro fine grinding of feldspar* / H. S. Gokcen, S. Cayirli, Y. Ucbas, K. Kayaci // *International Journal of Mineral Processing*. – 2015. – Vol. 136. – P. 42–44.
11. Choi H. *Effect of grinding aids on the kinetics of fine grinding energy consumed of calcite powders by a stirred ball mill* / H. Choi, W. Lee, S. Kim // *Advanced Powder Technology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 350–354.
12. Choi H. *Effect of grinding aids on the grinding energy consumed during grinding of calcite in a stirred ball mill* / H. Choi, W. Lee, D. U. Kim, S. Kumar et al. // *Minerals Engineering*. – 2010. – Vol. 23. – P. 54–57.
13. Zhang T. *Preparation of polymer-based cement grinding aid and their performance on grindability* / T. Zhang, J. Gao, J. Hu // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 75. – P. 163–168.
14. Mishra R. K. *A Force Field for Tricalcium Aluminate to Characterize Surface Properties, Initial Hydration, and Organically Modified Interfaces in Atomic Resolution* / R. K. Mishra; L. Fernandez-Carrasco; R. J. Flatt, H. Heinz // *Dalton Transactions*. – 2014. – Vol. 43. – P. 10602–10616.
15. Волженский А. В. *Минеральные вяжущие вещества* / А. В. Волженский. – М.: Строиздат, 1986, – 464 с.