PGS, TS. HOÀNG VĂN PHONG

20 CHỦNG LOẠI XI MĂNG VÀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT

NHÀ XUẤT BẢN
KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

PGS, TS. HOÀNG VĂN PHONG

20 CHỦNG LOẠI XIMĂNG VÀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
HÀ NỘI – 2006

LỜI NÓI ĐẦU

Ximăng là vật liệu xây dựng cổ truyền và lâu đời nhất so với những vật liệu xây dựng khác. Thế nhưng cho tới nay, công nghệ sản xuất các chủng loại ximăng vẫn đang trên đà phát triển và không ngừng hoàn thiện. Nói một cách khác, về mặt công nghệ hóa học, và thiết bị công nghệ hay thiết bị bảo vệ môi trường, ... cũng còn tồn tại nhiều vấn đề cần được tiếp tục nghiên cứu hoàn chỉnh. Ví dụ, làm thế nào để sản xuất đại trà clinker ximăng Portland có hàm lượng khoáng alit (C_3S) đạt đến 80% mà không cần phải có một tỷ lệ nhất định khoáng belit (C_2S), tức hệ số bão hòa vôi (LSF) của clinker phải đạt 100%? Làm thế nào để phản ứng tạo khoáng alit xẩy ra chủ yếu ngay trong trạng thái rắn để hạn chế được hàm lượng cần thiết của các khoáng chảy và hạ thấp nhiệt độ nung clinker? Làm thế nào để tái sinh oxit carbon từ khí dioxit carbon để quay lại đốt lò, vừa tiết kiệm được nguyên liệu, vừa giảm bớt tác động xấu đến môi trường khí hậu? Đây là những vấn đề công nghệ cần được tiếp tục nghiên cứu giải quyết.

Về các thiết bị công nghệ nghiền liệu, nghiền than, nghiền ximăng, hệ thống các tầng siclôn trao đổi nhiệt tiền nung và calciner, lò quay 3 bệ, 2 bệ đỡ, cơ cấu tối ưu của máy làm nguội clinker, v.v... cũng chưa phải đã đạt mức hoàn chỉnh mong muốn. Hệ thống tự động hóa điều khiển vận hành thiết bị và kiểm tra sản xuất, xử lý các sự cố về công nghệ và thiết bị cũng đang được các hãng ABB (Thụy Sĩ), Ciement (Đức), FL Smidt (Đan Mạch), Kavazaki (Nhật), FCB (Pháp), Thiên Tân (Trung Quốc),... đang nghiên cứu cải tiến và hoàn chỉnh. Trong lúc đó ở nước ta chưa có được một cơ quan nào chuyên nghiên cứu phát triển công nghệ sản xuất ximăng, mà phải chấp nhận nhập khẩu đồng bộ những dây chuyền thiết bị trình độ công nghệ trung bình nên giá thành ximăng cao do phải chi tốn nhiều điện năng, nhiệt năng, nhiều nguyên liệu, vật tư và cả lao động kỹ thuật, thậm chí có một số nhà máy còn cả lao động thủ công, đơn giản.

Việc đào tạo kỹ sư và công nhân kỹ thuật chuyên ngành trong những năm gần đây đã được coi trọng, nhưng những sinh viên tốt nghiệp ra trường

vẫn còn nhiều yếu kém cả về kiến thức và về thực hành công nghiệp mà một trong những lý do là rất thiếu các nguồn tài liệu tham khảo bằng tiếng Việt.

Việc phổ cập kiến thức sử dụng các chủng loại ximăng và các vật liệu xây dựng khác cho nhân dân trên các phương tiện truyền thông tuy đã có nhưng còn bị hạn chế nhiều, trong lúc đó thì việc xây dựng nhà ở, kênh mương thủy lợi, đường giao thông nông thôn,... đã và đang phát triển, rất cần nhiều ximăng.

Mỗi công trình, thậm chí ngay mỗi hạng mục công trình xây dựng đòi hỏi phải có sự chọn lựa các chủng loại ximăng phù hợp với yêu cầu chất lượng công trình, kỹ thuật thi công, kiểu dáng và màu sắc kiến trúc, thích ứng với môi trường và kinh tế đầu tư. Trong lúc đó các nguồn tài liệu giới thiệu về đặc điểm chất lượng và phạm vi sử dụng của từng chủng loại ximăng bằng tiếng Việt rất thiếu.

Để cung cấp thêm một nguồn tài liệu tham khảo cần thiết và thông dụng nói trên, chúng tôi đã biên soạn cuốn sách "20 chủng loại ximăng và công nghệ sản xuất" nhằm giới thiệu với bạn đọc đặc điểm về chất lượng, tiêu chuẩn và phương pháp đánh giá cũng như phạm vi sử dụng của mỗi loại ximăng.

Chúng tôi hy vọng rằng, cuốn sách sẽ giúp được một phần nào cho các kiến trúc sư, kỹ sư xây dựng trẻ tuổi trong việc làm quen và lựa chọn các chủng loại ximăng phù hợp để thiết kế và giám sát thi công các công trình xây dựng khác nhau.

Cuốn sách này cũng có thể là một nguồn tài liệu tham khảo cần thiết cho những kỹ sư trẻ tuổi và sinh viên năm cuối của các trường đại học Bách khoa, Xây dựng, các trường cao đẳng chuyên ngành về công nghệ sản xuất ximăng và các vật liệu silicat.

Sách được trình bày ngắn gọn, dễ hiểu, nhưng chắc chắn không thể loại trừ các sai sót cần được sửa chữa và bổ sung. Mong được sự lượng thứ và góp ý của bạn đọc. Những góp ý xin được gửi về địa chỉ của tác giả: Tổ 8 (xóm 3) phố Đại Từ, phường Đại Kim, quận Hoàng Mai, TP. Hà Nội. Xin cám ơn!

Tác giả

1. XIMĂNG PORTLAND THÔNG DỤNG (PC)

Ximăng Portland thông dụng mà ta thường gọi là ximăng PC (ở nước ngoài gọi là OPC) nghĩa là loại ximăng Portland thông dụng nhất trong xây dựng. Nó còn được làm "ximăng nền" để pha trộn với những bột mịn các khoáng khác nhau thành những tên gọi khác nhau như:

– Ximăng Portland hỗn hợp thông thường,

– Ximăng Portland – puzlan,

– Ximăng Portland – xỉ lò cao, v.v...

Thành phần của ximăng PC gồm có 95 – 96% clinker Portland và 4 – 5% thạch cao được nghiền mịn đến độ mịn 6 – 15% trên sàng 0,080 mm hay đến 2800 – 3200 cm^2/g và nhiệt độ ở đầu ra của máy nghiền không được vượt quá 80 – 90°C[1].

1.1. Nguyên liệu để sản xuất clinker ximăng Portland

Các nguyên liệu để sản xuất clinker ximăng Portland gồm có: đá vôi, đất/đá sét và các loại phụ gia điều chỉnh.

1.1.1. Đá vôi: Đá vôi là loại đá canxit, tức là loại đá carbonat canxi ($CaCO_3$). Đá này thường lẫn các tạp khoáng dolomit – muối kép carbonat canxi và magnezi ($MgO.CaO.(CO_2)_2$), đá sét, đá silic và rất ít (≤ 0, 5%) các quặng sắt, photphorit, kiềm và các muối clorua. Yêu cầu kỹ thuật cho sản xuất ximăng PC là đá vôi có lẫn tạp khoáng ít nhất, tức là có thành phần hóa trung bình (%) phải thỏa mãn các chỉ số ghi trong bảng 1 (trừ loại đá vôi sét).

Bảng 1

MKN	CaO	MgO	Al_2O_3	F_2O_3	SiO_2	R_2O	SO_3	P_2O_5	Cl^-	Σ
≥42,5	≥ 52	≤ 2,0	< 0,5	< 0,3	≤ 2	< 0,5	< 0,3	< 0,3	< 0,1	100

[1] Khống chế nhiệt độ của ximăng ở đầu ra của máy nghiền không vượt quá 80 – 90°C là để ximăng không hấp hơi nước và không bị mất nước của thạch cao.

Tại TCVN 6072–1996 đã quy định hàm lượng $CaCO_3 \geq 85\%$ và $MgCO_3 \leq 5\%$ [1] tức là tương đương ≥ 47,6% CaO và ≤ 2,4% MgO là để tránh lãng phí nguyên liệu trong đánh giá trữ lượng đá vôi nói chung, trong đó có cả loại đá vôi sét. Độ cứng của đá vôi có thành phần hóa trung bình thỏa mãn bảng 1 phải nhỏ hơn bậc 5 thang Morth để có thể đập, nghiền được. Song song với thành phần hóa và độ cứng nêu trên còn có yêu cầu lựa chọn loại đá vôi kết tinh thô, xốp để độ hoạt tính phân hủy carbonat của nó đạt được 100% trong khoảng nhiệt độ 820 – 950°C nhằm thực hiện tốt các phản ứng tạo khoáng trong quá trình nung luyện clinker.

Đối với loại đá vôi có lẫn khoáng sét xen kẹp đều đặn như đá vôi các mỏ Văn Xá, Long Thọ (Huế) thì yêu cầu về hàm lượng CaO có thấp hơn, nhưng giá trị trung bình hàm lượng CaO của toàn mỏ không được thấp hơn 49% và hàm lượng MgO ≤ 2,4%.

Tổng trữ lượng công nghiệp đá vôi chất lượng như trên phải đảm bảo đủ cho nhà máy hoạt động trong thời gian không ít hơn 50 năm theo công suất thiết kế của lò nung.

1.1.2. Đá /Đất sét: Đất hoặc đá sét dùng cho sản phẩm ximăng PC cũng phải thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật riêng của nó về chất lượng và trữ lượng, cụ thể như sau:

a) *Về thành phần:* Trung bình của toàn mỏ được quy định trong bảng 2.

Bảng 2

Thành phần (%) / Loại	MKN	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	R_2O	SO_3	Cl	Σ
Chọn trữ lượng mỏ	4–8	55–72	12–22	4–8	≤1,5	≤ 1	≤ 1	≤2,5	≤0,3	≤0,1	100
Trung bình của mỏ	6±1	66±1	16±1	7±1	1±0,5	≤ 1	< 1	≤ 2	≤0,3	≤0,1	100

b) *Trị số modun silic:* Modun silic được biểu thị bằng công thức

$$M_S = \frac{SiO_2\ (\%)}{Al_2O_3 + Fe_2O_3\ (\%)} \qquad (1)$$

Trong tính toán trữ lượng của mỏ sét, lấy trị số $M_S = 2,4 - 3,6$ nhưng khi đánh giá chất lượng của toàn mỏ sét người ta chọn trị số trung bình $M_S = 3 \pm 0,3$, vì nếu $M_S < 2,7$ thì chủ đầu tư phải yêu cầu cơ quan khảo sát tìm kiếm thêm nguồn sét cao silic ($SiO_2 = 78 - 90\%$) hoặc nguồn cát mịn để pha chế điều chỉnh. Trường hợp ngược lại, nếu M_S của mỏ > 3,3 thì cần phải tìm nguồn sét cao nhôm ($Al_2O_3 \geq 23\%$) hoặc quặng boxit để điều chỉnh hệ số modun này.

Như quy định trong bảng 2, phải hạn chế MgO, TiO_2, R_2O và ion Cl^- là để vừa đảm bảo chất lượng của ximăng vừa đảm bảo cho ổn định công nghệ sản xuất và độ bền chống ăn mòn của thiết bị (SO_3, Cl^-). Những ảnh hưởng lợi, hại của các tạp khoáng (MgO, TiO_2, R_2O) trong nguyên liệu đến quá trình sản xuất và chất lượng ximăng đã được chỉ rõ ở [2].

Riêng kiềm R_2O, không những ảnh hưởng xấu đến chất lượng ximăng, mà còn ảnh hưởng đến cả độ trường tồn của các công trình xây dựng [3]. Đó là những lý do tại sao người ta đề ra yêu cầu kỹ thuật chất lượng các nguyên liệu sản xuất ximăng PC.

c) *Độ cứng của đá sét:* Độ cứng của đá sét cũng là một chỉ tiêu chất lượng quan trọng của loại nguyên liệu này đối với công nghệ sản xuất ximăng. Độ cứng của đá sét càng nhỏ và độ đồng nhất của độ cứng càng đều thì chất lượng của sét càng tốt. Để không phải sử dụng đến hai loại máy đập sét, người ta quy định độ cứng của đá sét < 3 thang Morth. Trường hợp độ cứng của đá sét ≥ 3 thang Morth thì buộc phải sử dụng máy đập búa hoặc máy đập impact. Như vậy sẽ chịu tiêu tốn điện năng và cơ năng nhiều hơn, mức độ hoạt tính của sét cũng sẽ nhỏ hơn. Trong công nghệ sản xuất ximăng PC chỉ chấp nhận sử dụng loại sét có độ cứng ≥ 3 thang Morth nếu nguồn sét này là nguồn sét cao silic ($SiO_2 \geq 80\%$) để điều chỉnh chất lượng nguồn sét chính với tỷ lệ ≤ 5%.

d) *Độ ẩm cũng là một chỉ tiêu chất lượng của sét nguyên liệu cho sản xuất ximăng.* Với khả năng cấp nhiệt của máy nghiền nguyên liệu sống hiện nay người ta cho phép độ ẩm tối đa của đất sét tới 20%. Tuy nhiên chất lượng sét tốt là sét có độ ẩm 12 – 16%.

1.1.3. Các loại phụ gia điều chỉnh: Tùy thuộc vào mục tiêu điều chỉnh, người ta sử dụng các loại phụ gia khác nhau. Nếu điều chỉnh modun silic người ta sử dụng sét cao silic hoặc cát mịn thạch anh. Nếu điều chỉnh modun alumin thì sử dụng sét cao nhôm (trường hợp phối liệu bột sống thiếu Al_2O_3) hoặc sử dụng quặng sắt (trường hợp phối liệu bột sống thiếu Fe_2O_3).

– Quặng sắt tự nhiên có nhiều dạng khoáng: Loại quặng getit (Fe_2O_3. H_2O) hoặc loại quặng limonit (F_2O_3.n H_2O). Loại có hàm lượng Fe_2O_3 ít nhất (25 – 45%) ở dạng sỏi đỏ lẫn sét và thạch anh là quặng latenit.

– Chất lượng của quặng sắt cũng có những yêu cầu kỹ thuật khác nhau: Về thành phần hóa thì yêu cầu Fe_2O_3 = 40 – 65%. Ngoài giới hạn đó thì hoặc phải pha tỷ lệ lớn (trường hợp Fe_2O_3 < 40%) sẽ ảnh hưởng đến trị số của modun khác, hoặc là rất khó pha chế vì cân đong với tỷ lệ quá ít (trường hợp Fe_2O_3 > 65%). Đó là chưa nói đến quặng sắt có Fe_2O_3 > 65% thường có độ cứng cao, khó đập nhỏ trừ trường hợp quặng sắt ở dạng xỉ pirit của công nghiệp sản xuất axit sunphoric từ quặng pirit. Độ cứng của quặng sắt chấp nhận đến 5 thang Morth.

Độ ẩm của quặng sắt thường ít khi vượt quá 10%. Tuy nhiên chỉ tiêu này cũng còn quy định cho nhà khai thác và cung cấp, bởi vì nếu độ ẩm ≥ 10% thì tỷ lệ (%) pha phối liệu không chính xác do loại phụ gia này pha với tỷ lệ nhỏ mà bị dính kết cân bằng định lượng.

Quặng sắt nhân tạo có xỉ pinit Lâm Thao (Phú Thọ). Loại xỉ này ở dạng bột mịn màu nâu đen, hàm lượng Fe_2O_3 = 58 – 68%, nhưng khả năng cung cấp không nhiều, độ ẩm gặp mưa nhiều khi vượt 10% nên cũng khó pha chính xác. Để khắc phục độ ẩm cao, cần có dự trữ lớn, nhưng nguồn cung cấp nhiều lúc không được ổn định.

– Thạch cao cũng là loại phụ gia điều chỉnh nhưng dùng để điều chỉnh thời gian đông kết của ximăng. Cho đến nay nguồn nguyên liệu này chưa tìm thấy ở Việt Nam, nên các công ty ximăng vẫn phải nhập ngoại từ Lào, Thái Lan và Trung Quốc.

1.2. Nhiên liệu để sản xuất ximăng PC

Tùy thuộc vào điều kiện cung cấp, các công ty ximăng trên thế giới hiện nay đang sử dụng nhiều loại nhiên liệu khác nhau: dầu nặng (FO, MFO, DO,

mazut), khí đốt tự nhiên, các loại than hoặc hỗn hợp của chúng (than nâu, than mỡ, than antraxit, ...) và cả chất thải công nghiệp (săm lốp ôtô hỏng, bã thải cao su vụn), v.v...

Ximăng lò quay Việt Nam trước 1995 sử dụng hỗn hợp than nâu Trung Quốc hoặc than mỡ Australia với than antraxit Quảng Ninh (ximăng Hải Phòng), hỗn hợp than cám 3 Quảng Ninh với than Na Dương Lào Cai (ximăng Bỉm Sơn), và dầu FO (ximăng Hà Tiên), và hỗn hợp 15% dầu FO và 85% than cám 4a Quảng Ninh (ximăng Hoàng Thạch 1).

Từ năm 1995 lại đây tất cả các nhà máy ximăng Việt Nam đều sử dụng chủ yếu là loại than cám 4a Quảng Ninh. Có một số nhà máy ximăng lò đứng thuộc tỉnh Thái Nguyên và lân cận sử dụng than cám 4 mỏ Khánh Hòa (Thái Nguyên). Còn dầu FO chỉ sử dụng trong trường hợp mồi lò quay trước nhiệt độ bắt cháy của than mịn antraxit.

1.3. Các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker ximăng Portland

Chất lượng của ximăng PC phụ thuộc vào chất lượng của clinker. Chất lượng clinker phụ thuộc vào thành phần hóa của bột sống phối liệu, các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo và trình độ công nghệ sản xuất, tức là chất lượng của dây chuyền thiết bị và mức độ tự động hóa điều khiển các quá trình sản xuất, kiểm soát chất lượng sản phẩm bao gồm sản phẩm từng công đoạn và sản phẩm cuối cùng.

Thành phần hóa của bột sống phối liệu sản xuất clinker được thiết kế theo các thành phần khoáng chính của clinker.

Có ba loại chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker Porland là:

1. Hệ số bão hòa vôi – LSF:

$$LSF = \frac{(CaO - f.CaO - 0,7SO_3).100}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} \quad (1)$$

2. Modun silicat:

$$M_S = \frac{SiO_2}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3)} \quad (2)$$

3. Modun alumin:

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \quad (3)$$

Có bốn khoáng chất của clinker Portland là:

1. Tricanxi silicat hay là alit: $3CaO.SiO_2$, viết tắt là C_3S
2. Dicanxi silicat hay là belit: $2CaO.SiO_2$, viết tắt là C_2S
3. Tricanxi aluminat: $3CaO.Al_2O_3$, viết tắt là C_3A
4. Alumoferit canxi: $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, viết tắt là C_4AF.

Hai khoáng cuối cùng có tên chung là: selit hay là các khoáng chảy, tức là thành phần chủ yếu pha lỏng của clinker Portland mà không có nó thì khoáng thứ nhất (alit) rất khó khăn thành tạo và cả hai khoáng alit và belit rất khó khăn kết luyện thành viên/hạt clinker.

Ngoài ra, tùy thuộc vào các trị số kỹ thuật chế tạo nêu trên, trong thành phần khoáng của clinker Portland có thể có một ít các khoáng ở dạng không ổn định như C_2A, CA, CA_2, C_2F và CF. Trong clinker còn có canxi tự do (f.CaO) mà hàm lượng nhiều hay ít còn phụ thuộc vào mức độ hoạt tính của các nguyên liệu, nhiệt độ nung và trình độ công nghệ của dây chuyền thiết bị sản xuất. Trong clinker có MgO ở thể dung dịch rắn với các oxit khác hoặc ở thể tự do (Periclaz) và SO_3, R_2O, SiO_2, ... với hàm lượng < 0,5%. Hàm lượng f.CaO và f.MgO trong clinker rất có hại cho tính ổn định của ximăng, vì vậy phải hạn chế hàm lượng của chúng càng ít càng tốt. Nếu hàm lượng MgO trong clinker Portland ở trong giới hạn 1,5 – 2,2% thì hầu hết nó ở dạng dung dịch rắn với các oxit khác nên không có hại mà làm tăng hoạt tính của các khoáng clinker và làm đẹp màu của ximăng PC.

Chất lượng clinker Portland thuộc loại tốt là clinker có các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo và thành phần khoáng (theo tính toán) ghi trong bảng 3. Tuy nhiên, chúng ta cần nghiên cứu kỹ hơn lý do phải chọn lựa phối liệu sản xuất clinker Portland mà chúng tôi xin được giải trình trong mục tiếp theo.

Bảng 3

Thể loại công nghệ	Kỹ thuật chế tạo			Thành phần khoáng (%)						
	LSF (%)	M_S	M_A	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	f.CaO	MgO	R_2O
Lò quay	96±1	2,6±0,2	1,5±0,2	68 ± 2	10 ± 2	8±1	10±1	< 1	≤ 3	<0,7
Lò đứng	90±1	2,3±0,2	1,5±0,2	50±2	26±2	8±1	12±1	≤ 3	≤ 2	< 1

1.4. Sự cần thiết của chọn lựa phối liệu sản xuất clinker PC

Như đã có giải trình sơ bộ tại mục 1.3 phối liệu bột sống sản xuất clinker ximăng Portland phụ thuộc trước hết vào thành phần khoáng thiết kế. Muốn cho ximăng PC có cường độ cao thì thành phần khoáng của clinker phải được thiết kế thế nào để tổng hai khoáng silicat (C_3S và C_2S) có hàm lượng (%) lớn nhất, trong đó tỷ lệ $C_3S/C_2S \geq 5$. Tuy nhiên vì lý do công nghệ và thiết bị chế tạo, tổng của hai khoáng này cũng không thể vượt quá 78 - 80%; Vì nếu vượt quá tỷ lệ đó thì không đủ hàm lượng các khoáng chảy (C_3A + C_4AF + ...) để tạo ra pha lỏng làm nhiệm vụ "dung môi" cho quá trình tạo khoáng alit (C_3S) và kết luyện clinker. Kết quả hàm lượng alit giảm, belit (C_2S) tăng và hàm lượng canxi tự do (f.CaO) vượt quá quy định của tiêu chuẩn, cường độ ximăng PC giảm sút và độ ổn định thể tích không đạt yêu cầu cho phép. Nói một cách khác, đặc điểm cơ chế tạo khoáng alit không cho phép chọn lựa hệ số bão hòa vôi của clinker đạt tới 100%, còn hệ số bão hòa vôi của bột sống phối liệu thì có thể đạt tới 100% vì liệu vào lò được nhận thêm 2 – 2,5% tro than có thành phần chủ yếu là SiO_2 và Al_2O_3 nên kết quả hệ số bão hòa vôi của clinker chỉ có thể đạt tới 94 – 97%. Đó là lý do thứ nhất cần phải chọn lựa phối liệu sản xuất clinker.

Trong 20 – 22% các khoáng còn lại thì hai khoáng chảy (C_3A và C_4AF) cũng chỉ có thể đạt tới 17 – 18%, vì ít nhất phải có đến 3% các tạp khoáng MgO, R_2O, SO_3,... dù rằng một phần các tạp khoáng ấy có tham gia tạo pha lỏng [4].

Tuy nhiên tỷ lệ của hai khoáng chảy C_3A/C_4AF cũng phải được chọn lựa như thế nào để độ nhớt pha lỏng của chúng với các tạp khoáng tạo ra ở khoảng nhiệt độ 1350° – 1450°C làm được vai trò "dung môi" cho cơ chế tạo khoáng alit [5], đồng thời hỗn hợp nóng chảy "Etecty" của hệ CaO – MgO – Al_2O_3 – SiO_2 ở khoảng nhiệt độ đó có độ dẻo vừa phải để nó tạo được lớp

bảo vệ gạch chịu lửa (lớp colaz) tại zôn nung lò quay với chiều dày hợp lý mà thông thường 200 – 250 mm. Trường hợp độ dày của lớp colaz vượt quá 250 mm làm cho dung tích lò bị thu hẹp lại, tạo nên các vòng "anô" trong zôn nung làm cản trở sự chuyển động clinker, gây kết tảng cục clinker kích thước lớn (có khi đạt tới đường kính 50 – 70 cm) làm bí lò, rơi gạch chịu lửa, cháy đỏ lò cục bộ, v.v... Cuối cùng buộc phải dừng lò để sửa chữa và năng suất lò không đạt kế hoạch. Đây là lý do thứ 2 phải chọn lựa phối liệu hợp lý sản xuất clinker mà trong trường hợp này là chọn trị số modun alumin – M_A. Ngược lại, độ nhớt của pha lỏng quá thấp thì dù khoáng alit được thuận lợi trong thành tạo do độ phân tán và lưu hoạt dễ dàng của ion canxi (Ca^{2+}) nhưng mức độ kết luyện clinker kém, clinker xốp, dung trọng thấp, chiều dày của lớp "colaz" mỏng, khả năng bào mòn gạch chịu lửa nhanh hơn và cuối cùng phải dừng lò để thay gạch, v.v... Như vậy, trị số modun M_A không những có ảnh hưởng đến cường độ ban đầu và thời gian đông kết của ximăng PC mà còn ảnh hưởng trực tiếp tới quá trình tạo khoáng alit, kết luyện clinker, chu kỳ làm việc của gạch chịu lửa và công nghệ sản xuất ximăng.

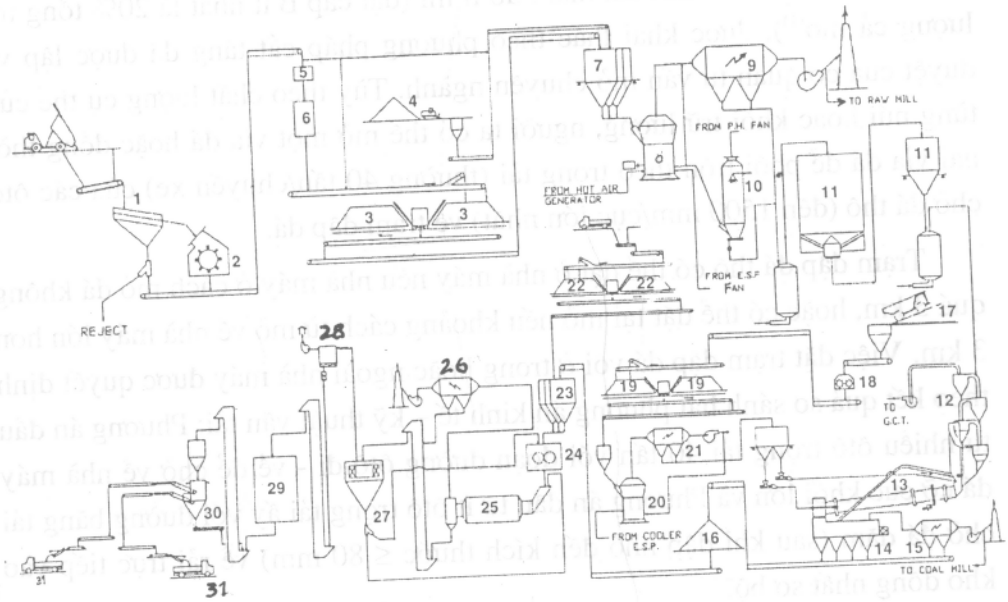
Trên đây là các lý do chọn lựa các chỉ tiêu hợp lý kỹ thuật chế tạo phối liệu sản xuất clinker đã được giải trình. Ngoài ra việc chọn lựa phối liệu sản xuất clinker còn phải căn cứ vào trình độ công nghệ sản xuất. Công nghệ lò quay phương pháp khô hiện đại cho điều kiện sản xuất clinker Portland tốt hơn công nghệ lò đứng bán khô. Điều kiện đảo liệu và phân bổ nhiệt trong lò đứng kém hơn lò quay. Các sự cố kết tảng clinker trên mặt lò đứng thường xảy ra, nhất là ban đêm. Vì vậy nên chọn trị số modun alumin trong phạm vi 1,3 ± 0,1 để tránh hiện tượng kết tảng clinker trên mặt lò thành một "nắp đậy bánh đa" mà việc phá tảng kiểu này rất nguy hiểm, có thể xảy ra phụt lửa gây tai nạn chết người cho thợ lò.

Như vậy việc chọn lựa các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker Portland không những phụ thuộc vào chất lượng ximăng PC được thiết kế từ thành phần khoáng, đặc điểm kỹ thuật và cơ chế tạo khoáng mà còn xuất phát từ điều kiện và trình độ công nghệ của dây chuyền thiết bị, v.v... Những chỉ tiêu ghi trong bảng 3 là một phương án tốt cho phối liệu clinker công nghệ lò quay và lò đứng, nhưng khoảng dao động của chúng còn phụ thuộc vào chất lượng cụ thể của các mỏ nguyên liệu của các nhà máy ximăng. Trong thực tế sản xuất chưa có một vùng nguyên liệu nào, nhất là đất/đá sét đạt chất lượng lý tưởng và các nhà máy đã và đang sử dụng các nguồn sét phụ trợ để điều

chỉnh các trị số modun. Tro than của nhiên liệu đốt lò cũng là một nguồn phụ gia điều chỉnh không thể bỏ qua trong tính toán phối liệu.

1.5. Quá trình công nghệ sản xuất ximăng PC

Quá trình công nghệ sản xuất ximăng PC được bắt đầu từ công đoạn khai thác, vận tải, đập nhỏ và đồng nhất sơ bộ các nguyên liệu thô cho đến nghiền và xuất sản phẩm cuối cùng cho khách hàng. Xin giới thiệu tóm tắt từng công đoạn và đặc điểm công nghệ chủ yếu nhất của chúng (hình 1).



Hình 1. **Sơ đồ tổng quát công nghệ dây chuyền sản xuất ximăng:**

1. Phễu tiếp nhận đá vôi
2. Máy đập đá vôi
3. Kho rải đống đá vôi
4. Kho sét
5. Van chia 2 ngả
6. Máy phân tích trực tuyến
7. Két cân phối liệu
8. Máy nghiền liệu sống
9. Lọc bụi tĩnh điện
10. Tháp điều hòa
11. Silô đồng nhất bột liệu
12. Tháp siclôn tiền nung
13. Lô quay khô
14. Máy làm nguội clinker
15. Lọc bụi tĩnh điện
16. Kho clinker
17. Máy cấp than
18. Máy đập nhỏ than
19. Kho than thô
20. Máy nghiền than
21. Lọc bụi tĩnh điện
22. Kho thạch cao và phụ gia
23. Két cân P.liệu ximăng
24. Máy cán đập clinker
25. Máy nghiền ximăng
26. Lọc bụi tĩnh điện
27. Máy phân ly cỡ hạt
28. Lọc bụi túi
29. Silô ximăng
30. Máy đóng bao
31. Ôtô lấy ximăng

1.5.1. Công đoạn khai thác, vận tải, đập nhỏ và đồng nhất sơ bộ các nguyên liệu: Yêu cầu kỹ thuật và công nghệ chủ yếu của công đoạn này là làm thế nào để đá vôi, đất sét, quặng sắt, ... từ các mỏ nguyên trạng về đến kho nhà máy có độ chênh lệch về thành phần hóa ít nhất so với độ chênh lệch tự nhiên vốn có ở tại mỏ, có kích thước cỡ cục cấp được cho máy nghiền bột sống phối liệu với giá thành thấp nhất của sản phẩm công đoạn và với khối lượng dự trữ cần thiết để đảm bảo cho sản xuất liên tục ở các công đoạn phía sau.

– Để thực hiện được các yêu cầu kỹ thuật và công nghệ của công đoạn, đá vôi sau khi được khảo sát thăm dò tỉ mỉ (đạt cấp B ít nhất là 20% tổng trữ lượng cả mỏ[1]), được khai thác theo phương pháp cắt tầng đã được lập và duyệt của cơ quan tư vấn mỏ chuyên ngành. Tùy theo chất lượng cụ thể của từng núi hoặc khối trữ lượng, người ta có thể mở một vỉa đá hoặc đồng thời hai vỉa đá để phối trộn theo trọng tải (thường 40 tấn/chuyến xe) của các ôtô chở đá thô (đến 1500 mm/cục lớn nhất) về trạm đập đá.

Trạm đập đá thô có thể đặt ở nhà máy nếu nhà máy ở cách mỏ đá không quá 3 km, hoặc có thể đặt tại mỏ nếu khoảng cách từ mỏ về nhà máy lớn hơn 3 km. Việc đặt trạm đập đá vôi ở trong hoặc ngoài nhà máy được quyết định theo kết quả so sánh hai phương án kinh tế – kỹ thuật vận tải: Phương án đầu tư nhiều ôtô trọng tải 40 tấn với đoạn đường ôtô đi - về để chở về nhà máy đá cỡ cục khối lớn và Phương án đầu tư ít ôtô trọng tải ấy với đường băng tải chở đá dăm (sau khi đập nhỏ đến kích thước ≤ 80 mm) về rải trực tiếp vào kho đồng nhất sơ bộ.

Tỷ lệ khối lượng vận tải đá vôi về nhà máy thông thường là 80 ± 1% của tổng các nguyên liệu (đá vôi, đất sét, quặng sắt).

– Kho chứa và đồng nhất sơ bộ đá vôi ≤ 80 mm có hai loại: kho dài và kho tròn. Kích thước kho (sức chứa) phụ thuộc vào công suất (tấn clinker/ngày) của nhà máy.

---

[1] Thăm dò tỉ mỉ đạt cấp B là cấp cao nhất, chính xác nhất đối với sản xuất ximăng, có chất lượng và trữ lượng cụ thể theo quy định của quy phạm kỹ thuật thăm dò năm 1977 của Bộ Công nghiệp Việt Nam.

Loại kho dài cũng có hai thể loại riêng: loại kho đánh đống ở ngoài trời (không có mái che) và loại kho dài rải lớp bằng cầu trục có mái che. Loại kho dài rải lớp có hệ số đồng nhất cao hơn loại kho dài đánh đống ngoài trời, nhưng giá đầu tư cao hơn.

Loại kho tròn là loại kho có hệ số đồng nhất khá cao nhưng có vốn đầu tư thấp hơn kho dài rải lớp. Loại kho này rút đá ra tải đi cấp cho máy nghiền liệu cũng tiện lợi hơn vì vậy được xem là loại kho đá có trình độ kỹ thuật công nghệ cao nhất hiện nay. Nhưng loại kho tròn không mở rộng dễ dàng bằng kho dài khi có đầu tư thêm dây chuyền sản xuất.

– Hệ số đồng nhất của đá vôi (tính theo độ chênh lệch hàm lượng % CaO của các mẫu đá rót vào kho và các mẫu đá rút ra khỏi) của kho dài rải lớp và kho tròn (thường đạt 10/1) cao hơn kho dài đánh đống (thường đạt từ 6/1 đến 8/1).

Để tính gần đúng hệ số đồng nhất nguyên liệu của kho chúng tôi đưa ra công thức

$$Đ_h = \frac{\sum_{1}^{n}(X_{TB} - X_i)\text{ vào}}{\sum_{1}^{n}(Y_{TB} - Y_i)\text{ ra}}, \ \% \qquad (4)$$

trong đó $Đ_h$ – hiệu suất (hoặc hệ số) đồng nhất của loại kho;

n – tổng số mẫu phân tích lấy từng giờ trong ca làm việc;

X_{TB} và X_i – kết quả phân tích mẫu[1] trung bình của n mẫu lấy trong ca và kết quả phân tích của mẫu lấy từng giờ riêng lẻ trong ca;

Y_{TB} và Y_i – kết quả phân tích mẫu trung bình của n mẫu lấy trong ca và kết quả phân tích mẫu lấy từng giờ trong ca làm việc của cầu rút đá khỏi kho.

Đối với đá vôi, chỉ phân tích tit carbonat hoặc chính xác hơn là CaO (%). Đối với đất sét thì có thể phân tích SiO_2 hoặc Al_2O_3 (%) tùy theo yêu cầu cụ thể. Đối với quặng sắt thì phân tích Fe_2O_3 (%). Đối với than thì có thể thử nhiệt năng hoặc hàm lượng tro, v.v...

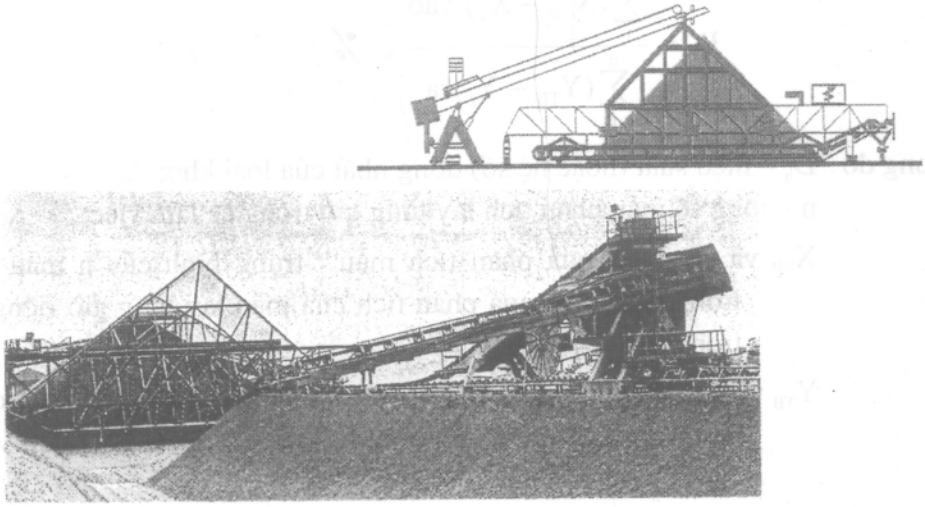
---

[1] Các mẫu này được lấy trên băng tải nguyên liệu qua máy đập rót hoặc rải vào kho theo trọng lượng quy định (3 kg/mẫu).

– Đất hoặc đá sét từ mỏ khảo sát thăm dò tỉ mỉ (đạt cấp B ít nhất là 20% tổng trữ lượng mỏ) cũng được khai thác theo phương pháp lựa chọn. Nếu là đất sét ruộng hoặc sét đồi nhưng độ cứng không cao và sét mềm, tơi mịn, không lẫn sỏi sạn thì sử dụng thiết bị xúc - cào chắn theo chiều ngang như một con mương dài đến 100 – 200 m để kết hợp đồng nhất sơ bộ tại mỏ. Phương pháp khai thác này đang được thực hiện tại Nhà máy Ximăng Hà Tiên II. Sét xúc đổ lên băng tải mang về rải vào kho dài theo lớp.

Những sét đồi có độ cứng lớn hơn 3 thang Morth thì được khai thác bằng gàu xúc ngoạm cỡ lớn ở nhiều vỉa khác nhau, đập nhỏ ngay ở mỏ đến cỡ cục ≤ 50 mm rồi được băng tải đưa về rải theo lớp trong kho dài. Phương pháp này đang được thực hiện ở Nhà máy Ximăng Hoàng Thạch.

Một số nhà máy khác như Bút Sơn, Bỉm Sơn, Chinh Phong, sét khai thác ở mỏ được ôtô 32 – 36 tấn/xe chở về đập cắt ở trong nhà máy và được băng tải và cầu rải đánh đống thành hai đống: một đống có máy cầu xúc rút đi cấp cho máy nghiền liệu sống và một đống đang rải và cứ thế thay đổi nhau (hình 2).



Hình 2. **Máy đánh đống đá vôi/đá sét.**

– Quặng sắt dạng bã thải công nghiệp sản xuất axit sunfuric thì ở dạng bột nên không phải qua máy đập nhưng phải qua máy tách kim loại trước khi rút đi cấp cho máy nghiền liệu. Trường hợp quặng sắt tự nhiên thì cũng phải qua máy đập và đánh đống để đồng nhất sơ bộ.

– Các phụ gia điều chỉnh modun Silic (M_S) hoặc modun alumin (M_A) cũng phải thực hiện như quặng sắt tự nhiên. Trường hợp các loại phụ gia điều chỉnh kể cả quặng sắt nếu đã có kích thước cỡ cục phù hợp theo đơn đặt hàng cho nhà cung cấp thì lúc chở về nhà máy cũng phải đổ vào phễu tiếp nhận để băng tải và cầu rải đánh đống đồng nhất sơ bộ.

Các thiết bị công nghệ của công đoạn này gồm có máy đập đá vôi kiểu xung lực (impact) hoặc đập búa. Máy đập xung lực có trình độ công nghệ mới hơn, tốt hơn máy đập búa vì nó không phải thay búa và lưới sàng cỡ cục luôn như đập búa.

Máy đập sét được lựa chọn theo độ cứng và độ ẩm. Nếu sét mềm, tơi, có độ ẩm > 10% thì chọn máy cắt dập. Nếu sét đồi có độ cứng > 2 thang Morth và độ ẩm < 10% thì chọn máy đập kiểu xung lực (hình 3), kiểu hàm nhai hoặc kiểu búa. Phần lớn các loại phụ gia điều chỉnh được đập bằng máy đập búa hoặc máy đập hàm.

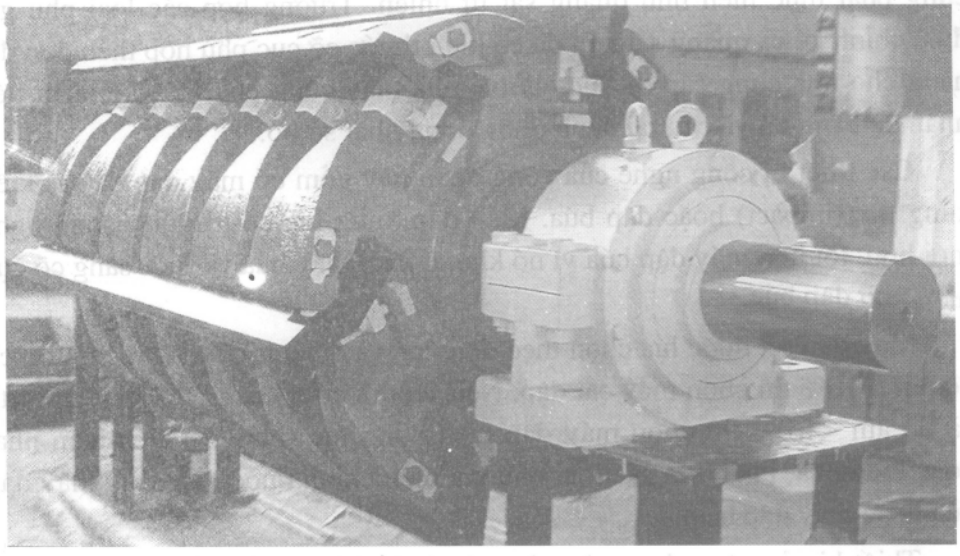
Thiết bị của công đoạn này còn có các loại băng tải, cầu rải, cầu rút và các loại kho đồng nhất sơ bộ. Năng suất thiết bị của công đoạn này đều được chọn lựa với hệ số dự phòng cao. Thường cao hơn năng suất tính toán từ 20 đến 50%.

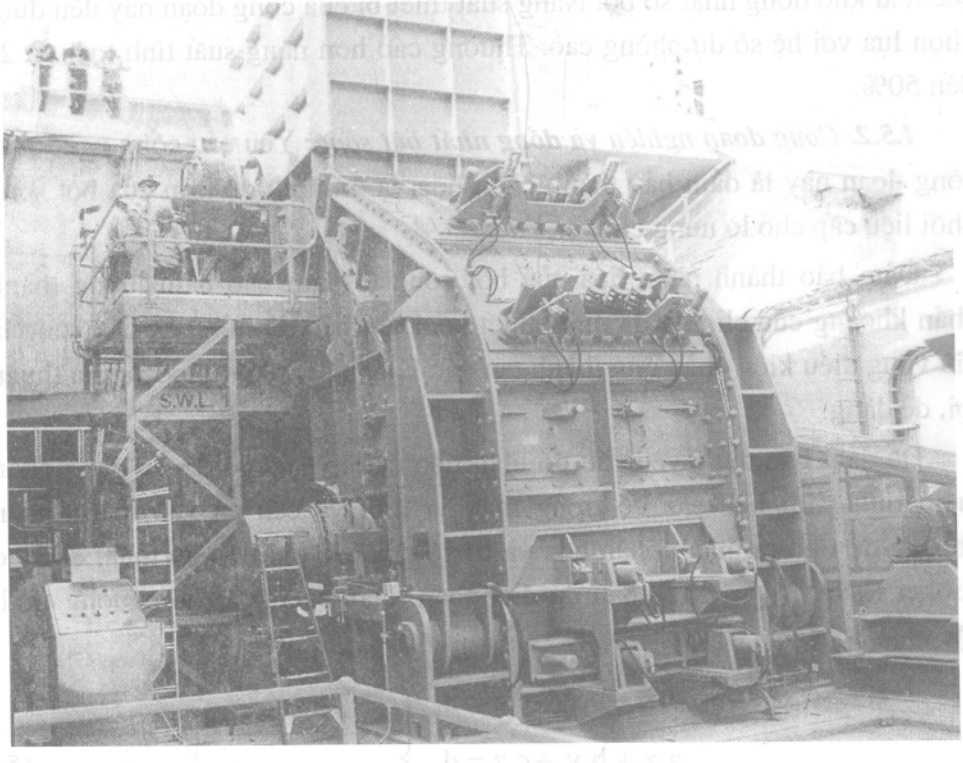
1.5.2. Công đoạn nghiền và đồng nhất bột sống: Yêu cầu công nghệ của công đoạn này là đảm bảo thành phần hóa và ổn định độ mịn của bột sống phối liệu cấp cho lò nung clinker.

Đảm bảo thành phần hóa của bột sống là đảm bảo hàm lượng thành phần khoáng của clinker đã được thiết kế. Đảm bảo độ mịn của liệu sống là giữ vững điều kiện phản ứng thành tạo các khoáng clinker được xảy ra thuận lợi, dễ dàng.

Để đảm bảo được yêu cầu đó, đầu tiên các kỹ sư chế tạo sử dụng phần mềm tính phối liệu sẵn có trong máy vi tính và căn cứ vào thành phần khoáng để tính ra thành phần hóa và trị số của các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker (LSF, M_S và M_A). Sau đó đưa phần mềm cách giải hệ phương trình bậc nhất 3 ẩn số:

$$\left.\begin{aligned} a_1x + b_1y + c_1z &= d_1 \\ a_2x + b_2y + c_2z &= d_2 \\ a_3x + b_3y + x_3z &= d_3 \end{aligned}\right\} \quad (5)$$





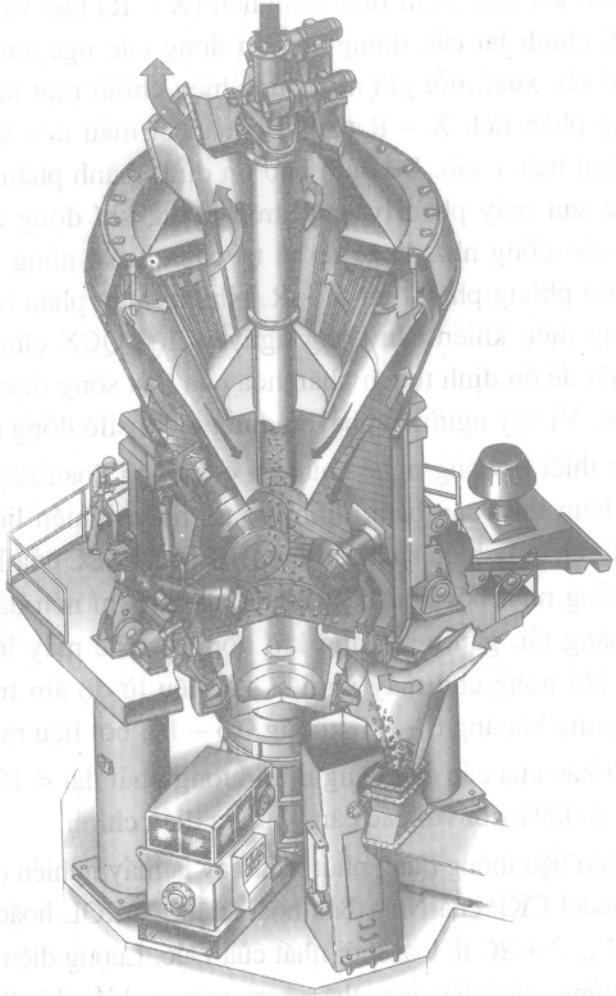
Hình 3. **Máy đập đá vôi kiểu xung lực:**
a) bên trong ; b) bên ngoài.

rồi nhập thành phần hóa của các nguyên liệu (đá vôi, đá sét hoặc hỗn hợp của đá sét và tro than – tất cả ở dạng nung, tức là lượng MKN = 0) để máy tính chỉ ra tỷ lệ (%) các nguyên liệu dạng nung và dạng khô tươi (độ ẩm = 0), cuối cùng máy tính tự chuyển sang năng suất của các cân băng định lượng của từng loại nguyên với độ ẩm tự có của chúng. Và như vậy tỷ lệ các nguyên liệu đã được cài đặt vào máy tính chủ. Nếu vì độ ẩm hoặc thành phần hóa của các nguyên liệu dao động thì thành phần hóa của liệu sống cũng dao động theo nhờ kết quả phân tích Rơnghen (X – R) báo và lập tức máy tính của hệ QCX chỉnh lại các thông số cân đong các nguyên liệu. Tuy nhiên, trong thực tế sản xuất mỗi giờ mới được hiệu chỉnh một lần vì chu kỳ phân tích của máy phân tích X – R từ khi chuẩn bị mẫu đến khi có kết quả để thông báo phải mất 1 giờ. Để đảm bảo ổn định thành phần hóa người ta lấy mẫu bột liệu sau máy phân ly hoặc trên máng khí động đổ vào silô đồng nhất và sau silô đồng nhất hoặc tại vị trí cấp cho lò nung clinker để nhanh chóng cấp cho phòng phân tích X – R. Nhưng máy phân tích X – R với hệ thống tự động điều khiển cân đong nguyên liệu QCX cũng không thể nào giải quyết triệt để ổn định thành phần hóa của liệu sống theo mọi giờ, mọi ca sản xuất được. Vì vậy người ta phải sử dụng thêm silô đồng nhất liệu sống.

Như vậy thiết bị công nghệ chủ yếu của công đoạn này là: Các kết cấu nguyên liệu kèm theo cân băng định lượng, máy nghiền liệu sống (hình 4) kèm theo máy phân ly hiệu suất cao model LM... 2+2C của Hãng LOESCHE (Đức), silô đồng nhất bột liệu kèm hệ thống cấp khí nén đảo liệu. Ngoài ra còn có các băng tải, gàu tải, máng khí động và các máy lọc bụi, hệ thống ống dẫn cấp khí nóng cho máy nghiền sấy liệu từ độ ẩm trung bình đi vào máy nghiền trong khoảng 6 – 8% xuống 0,5 – 1% bột liệu ra khỏi máy.

Độ chính xác của các cân băng định lượng phải đạt < 1% đối với cân đá vôi, đá sét và ≤ 0,5% đối với các cân phụ gia điều chỉnh.

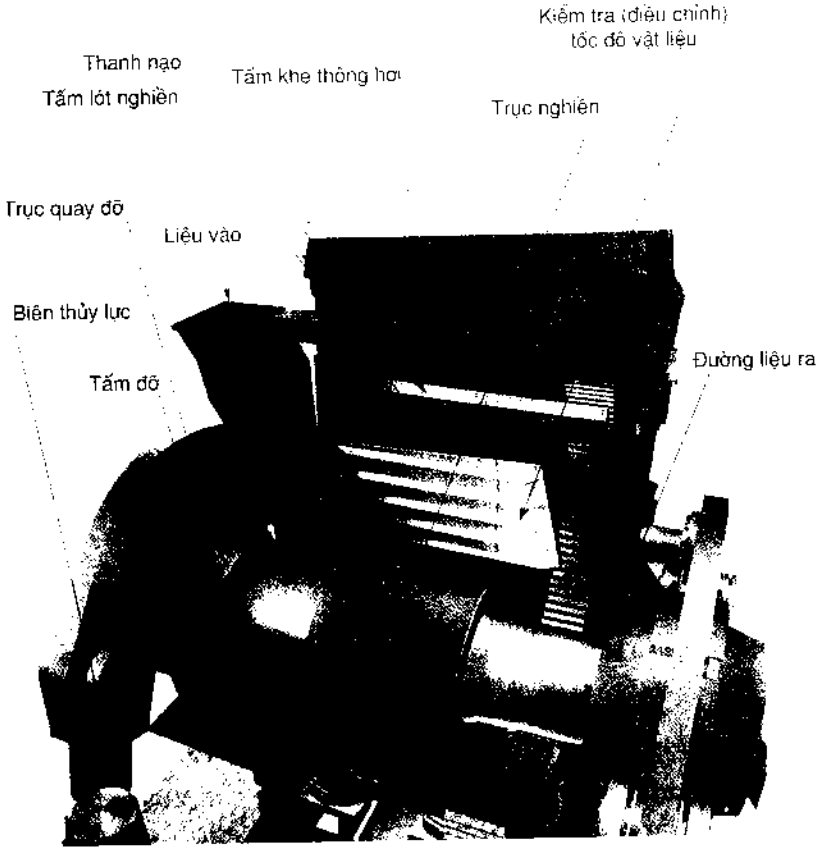
Máy nghiền liệu thông dụng nhất hiện nay là máy nghiền đứng con lăn trên bàn nghiền model CKP của Nhật Bản hoặc kiểu DOROL hoặc QUADROPOL mà model LM ... 2 + 2C là loại mới nhất của Đức. Lượng điện tiêu thụ của loại máy nghiền đứng các kiểu này thấp hơn máy nghiền bi, thường dao động 28 – 32 kWh/tấn. Tuy nhiên đối với các nhà máy công suất < 1 triệu tấn ximăng/năm thì việc chọn lựa máy nghiền bi để nghiền liệu sống là dễ vận hành, quen sửa chữa nhưng tiêu thụ điện có cao (35 – 36 kWh/tấn). Độ mịn của liệu sống thường khống chế trong phạm vi 10 ± 2% trên sàng 0,09 mm.



Hình 4. **Máy nghiền liệu sống kiểu đứng loại LM...2+2C của Hãng LOESCHE-Đức.**

Hình 5 là máy nghiền Horomill của FCB Pháp.

Hình 6 là máy nghiền than kiểu bi nằm và kiểu đứng con lăn (a) và các sơ đồ công nghệ nghiền than, hệ thống đốt lò (b).

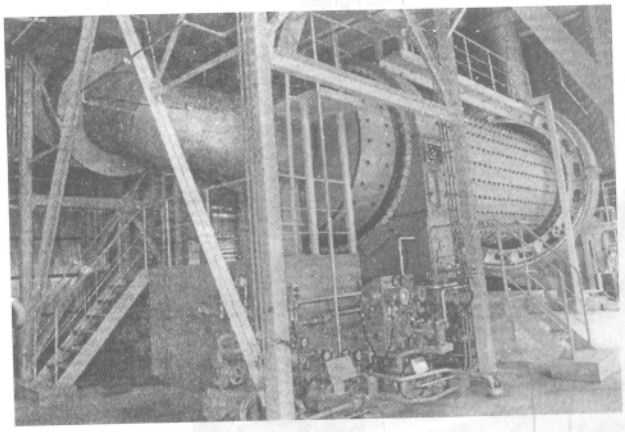


Hình 5. **Máy nghiền Horomill của FCB Pháp.**

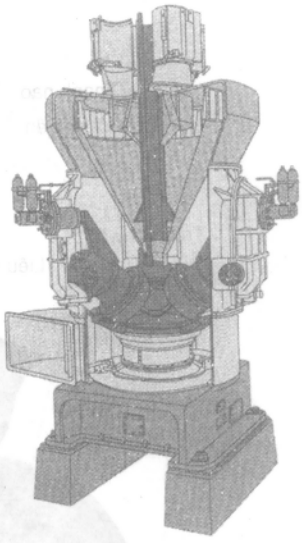
Silô đồng nhất bột liệu tiên tiến nhất hiện nay vẫn là loại silô kiểu CF theo thiết kế của hãng FLS Đan Mạch. Silô kiểu này có hệ thống vòi khí nén đảo liệu liên tục và trộn liệu, rút liệu cũng liên tục. Tầng trên silô CF có 7 silô con, mỗi silô con có 2 vòi khí nén xoáy đảo trộn liệu liên tục. Liệu đảo trộn trong các silô con được lần lượt tháo xuống tầng đáy silô. Tại đây bột liệu được tiếp tục đảo trộn trước khi xuống buồng có 6 vòi rút ra. Liệu rút ra

từ 6 vòi tháo ra được máng khí động dẫn tới cấp cho gàu nâng mang đi cấp cho lò nung.

Hiệu suất đồng nhất của silô CF thường đạt ≥ 10:1, hay ≤ 0,2% CaO.



a)



b)

Hình 6

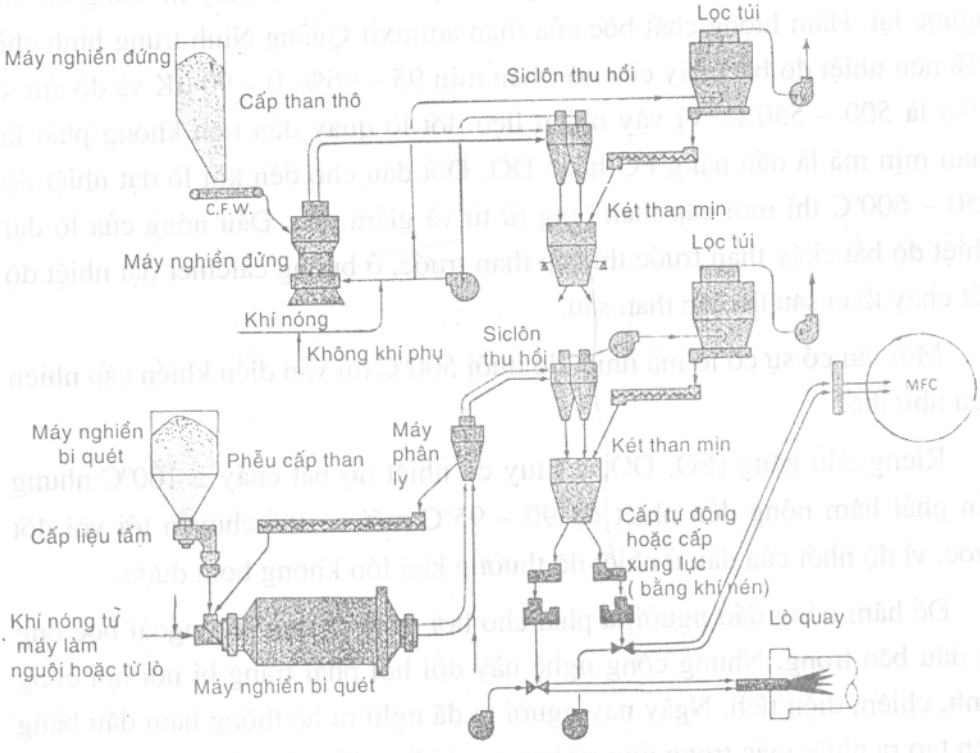
Máy nghiền than 20T/h kiểu bi nằm (a) và kiểu đứng con lăn của Hãng Mitsubisi Nhật Bản (b).

1.5.3. Công đoạn nung luyện clinker ximăng PC: Công đoạn này là công đoạn lớn nhất và chủ yếu nhất của mọi nhà máy sản xuất ximăng. Vì vậy người ta nói rằng "Lò nung là trái tim của nhà máy ximăng" là vậy. Công đoạn này bao gồm 4 phần (công đoạn nhỏ) như sau:

a) *Cấp liệu cho lò nung:* Yêu cầu công nghệ của phần công đoạn này là rút bột liệu sống từ đáy silô đồng nhất cấp đều đặn và ổn định năng suất (tấn/giờ) theo kế hoạch vận hành lò nung thông qua cân băng định lượng kèm theo van điều tốc rút liệu, băng tải cao su, hệ thống gàu nâng kèm theo các máng khí động tải bột cấp cho lò quay phương pháp khô, hệ thống máng khí động hồi lưu bột quay lại silô đồng nhất trong trường hợp lò có sự cố kỹ thuật phải giảm năng suất hoặc dừng lò. Chỉ huy và vận hành phần công đoạn này là một kỹ sư công nghệ tại phòng điều khiển trung tâm với hệ

thống tự động điều khiển riêng của nó. Vị trí cấp liệu cho lò quay khô thông thường là tầng siclôn thứ 2 từ trên xuống.

b) *Nghiền và cấp than mịn, dầu nặng cho lò nung:* Nhiệm vụ của phần công đoạn này là giữ vững chất lượng và khối lượng than mịn hoặc dầu hoặc than - dầu cấp cho cả hai đầu lò nung (lò quay khô): 2 vòi đốt của buồng phân hủy carbonat (calciner) và cấp cho vòi đốt ở đầu nóng của lò theo chế độ nhiệt năng yêu cầu của lò (hình 7).



Hình 7. **Sơ đồ công nghệ nghiền than và hệ thống cấp than mịn cho lò quay.**

Lò quay khô hiện đại thường cấp nhiệt (nhiên liệu) 60% cho 2 vòi đốt tại buồng phân hủy carbonat và 40% cho vòi đốt chính ở đầu nóng của lò (phía xả ckinker xuống máy làm nguội).

– Yêu cầu chất lượng của than mịn cấp cho lò nung là ổn định độ mịn để than cháy hết và dễ bắt cháy, ổn định độ ẩm (≤ 0,5%) để đề phòng nổ

than trong silô chứa than mịn và vận tải trên đường ống từ máy nghiền (máy phân ly) tới silô và từ silô tới vòi đốt của lò, ổn định nhiệt năng (Q kCal/kg than mịn) để vận hành đốt lò và ổn định chất lượng clinker. Nếu nhiệt năng than dao động lớn thì rất khó giữ vững ổn định nhiệt lò và các chỉ tiêu chất lượng của clinker, vì tro than cũng là một nguồn phụ gia điều chỉnh như đã nói ở trên.

– Nhiệt độ bắt cháy của than phụ thuộc vào chính hàm lượng chất bốc của nó. Hàm lượng chất bốc (có khí cháy trong than) càng nhiều thì nhiệt độ bắt cháy càng thấp, ngọn lửa càng dài, quá trình đốt cháy nó càng dễ và ngược lại. Hàm lượng chất bốc của than antraxit Quảng Ninh trung bình chỉ 6% nên nhiệt độ bắt cháy của nó (than mịn 95 – 96%, 0 – 90 μK và độ ẩm < 1%) là 500 – 550°C. Vì vậy nhiên liệu đốt lò quay đầu tiên không phải là than mịn mà là dầu nặng FO hoặc DO. Đốt dầu cho đến khi lò đạt nhiệt độ 550 – 600°C thì mới cấp than tăng từ từ và giảm dầu. Đầu nóng của lò đạt nhiệt độ bắt cháy than trước thì cấp than trước, ở buồng calciner đạt nhiệt độ bắt cháy than sau thì cấp than sau.

Mỗi lần có sự cố lò mà nhiệt độ dưới 500°C thì vẫn điều khiển cấp nhiên liệu như thế.

Riêng dầu nặng (FO, DO, ...) tuy có nhiệt độ bắt cháy ≤ 100°C nhưng vẫn phải hâm nóng đến nhiệt độ 90 – 95°C mới có thể chuyển tới vòi đốt được, vì độ nhớt của dầu ở nhiệt độ thường khá lớn không bơm được.

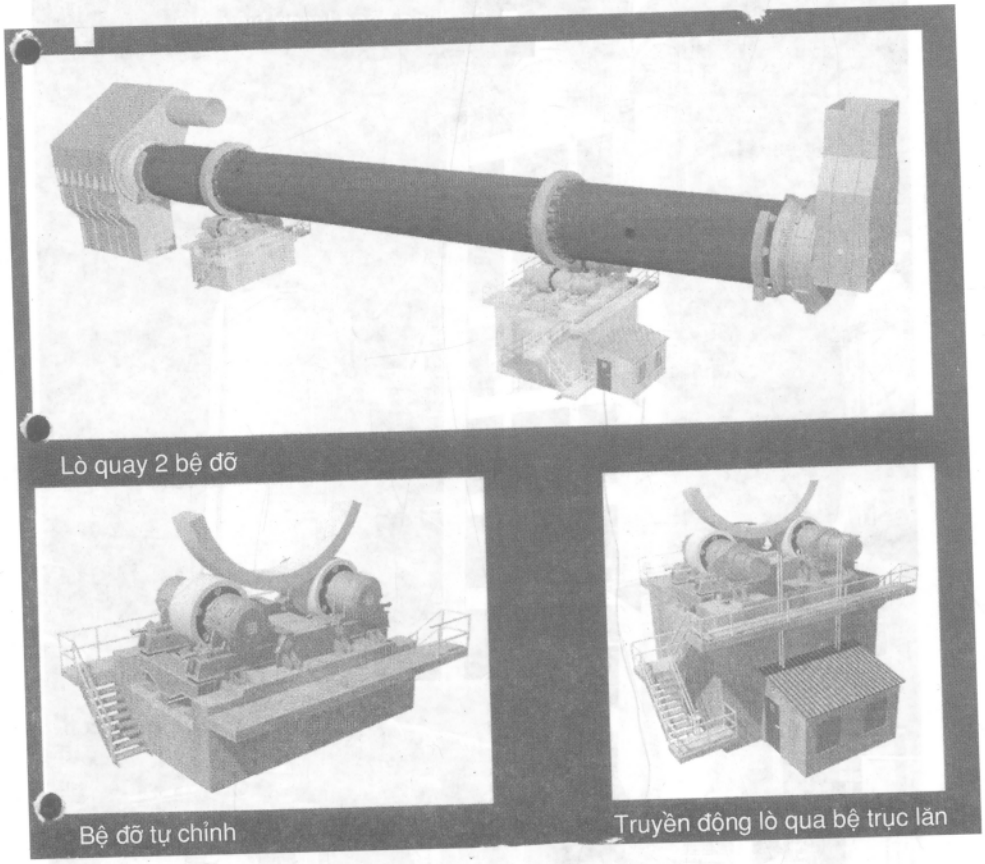
Để hâm nóng dầu người ta phải cho hơi nước đi qua ống ngoài bọc ống tải dầu bên trong. Nhưng công nghệ này đòi hỏi phải trang bị nồi hơi cồng kềnh, chiếm diện tích. Ngày nay người ta đã nghĩ ra hệ thống hâm dầu bằng điện tạo ra nhiệt mắc trong ống sứ bọc ngoài ống dầu nên vừa gọn nhẹ lại rút gọn được diện tích nhà máy và công nhân vận hành.

c) *Công đoạn lò nung*

– Hệ thống lò quay khô 5 tầng siclôn trao đổi nhiệt có buồng phân hủy carbonat với hiệu suất phân hủy CO_2 không nhỏ hơn 90% và với hệ thống tự động hóa điều khiển vận hành hai chiều có máy tính chủ và "đầu não xử lý thông minh" [6] của nó là hệ thống lò có trình độ công nghệ tiên tiến và phổ biến nhất hiện nay. Các dự án đầu tư ximăng công suất lớn đang thực hiện ở

nước ta hiện nay (như ximăng sông Gianh Quảng Bình, ximăng Cẩm Phả Hạ Long, Thăng Long, Bình Phước) đã nhập lò quay kiểu này. Gần đây Hãng Smidt Đan Mạch đã đưa ra loại lò quay khô mới – lò quay chỉ có 2 bệ đỡ. Lò quay 2 bệ cho phép tiết kiệm vốn xây dựng và diện tích đầu tư của nhà máy.

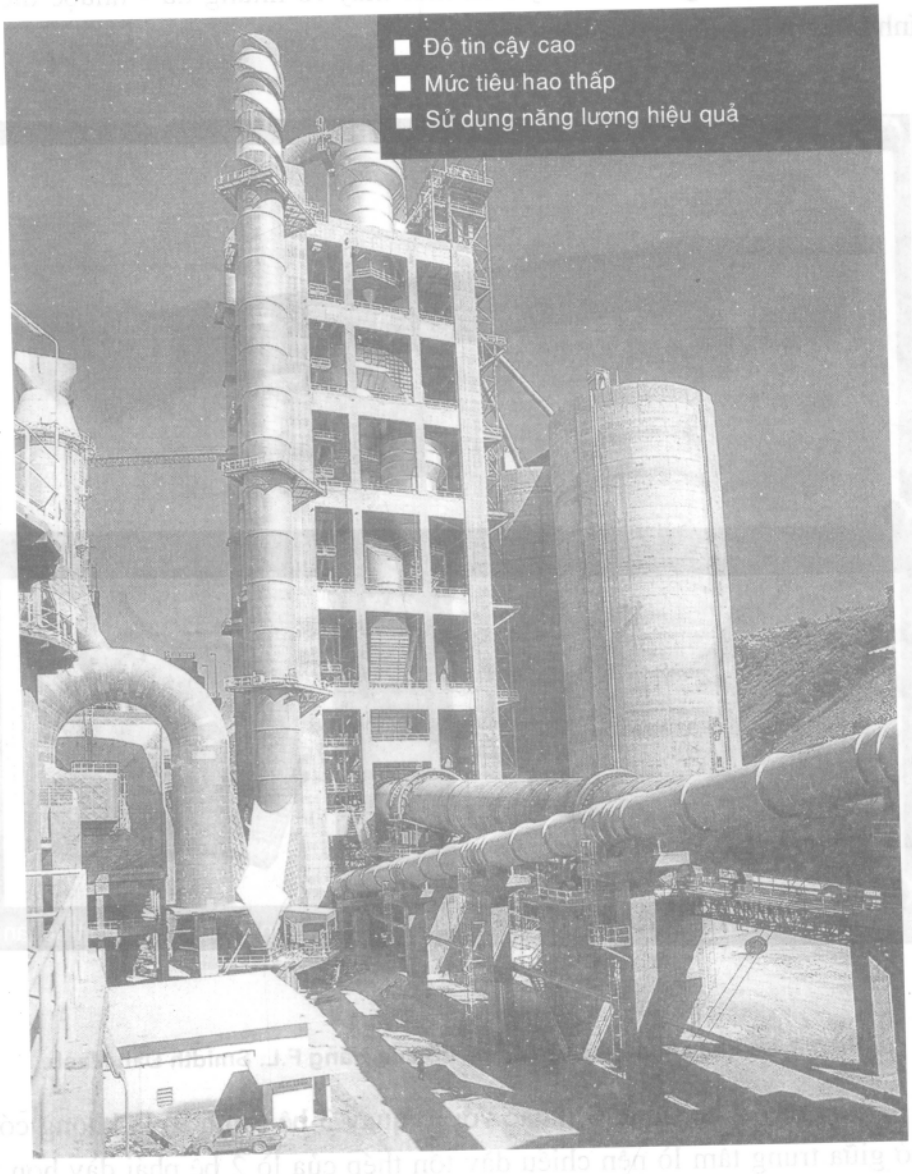
Tuy nhiên, nghiên cứu kỹ hơn mới thấy rõ những ưu - nhược điểm và tính khả thi của lò quay 2 bệ.



Hình 8. **Lò quay khô 2 bệ và các bệ đỡ của Hãng F.L. Smidth Đan Mạch.**

– Lò quay 2 bệ (hình 8) khác với lò quay 3 bệ (hình 9) là không có bệ đỡ ở giữa trung tâm lò nên chiều dày tôn thép của lò 2 bệ phải dày hơn tôn thép của lò 3 bệ. Mặt khác khoảng cách của 2 bệ phải xích gần lại phía trung tâm của lò để chống lại hoặc đề phòng khả năng uốn cong thân lò. Lúc thiết

kế bệ lò người ta phải cho một trong hai bệ giữ để lò được trượt tự do trên thân bệ nhằm đề phòng khi nở dài và khi nghiêng xoắn trục lò, để tâm lò luôn luôn nằm trên một đường thẳng. Điều này đòi hỏi tính đồng nhất của tôn thép cuốn lò cao hơn.



Hình 9. **Lò quay khô 3 bệ.**

Chiều dài của lò quay 2 bệ bị hạn chế hơn lò quay 3 bệ, thường dao động từ 40 đến 65 m nên năng suất của lò cao nhất cũng chỉ có thể đến 6 000 tấn/ngày, không thể lớn hơn. Trong lúc đó lò quay 3 bệ có thể dài đến 82 – 85 m và do đó năng suất của lò đã đến 10 – 12 nghìn tấn clinker/ngày.

– Lò quay 2 bệ đòi hỏi đường kính và chiều cao của các tầng siclôn lớn hơn. Như vậy phần tiết kiệm thép cho lò thì chuyển sang mở rộng đường kính và chiều cao siclôn trao đổi nhiệt (Preheater) của lò. Vì vậy mà giá mua lò 2 bệ không rẻ hơn lò 3 bệ bao nhiêu.

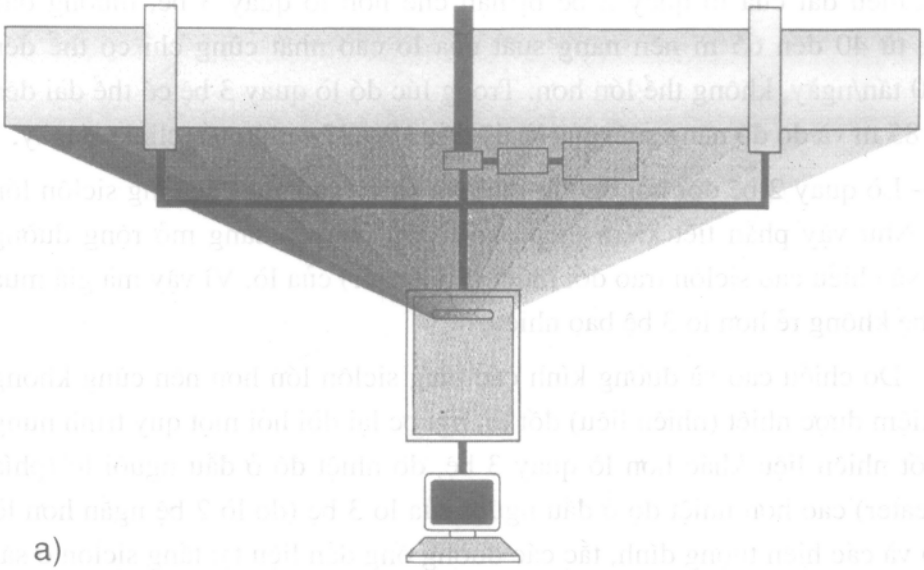
– Do chiều cao và đường kính các tầng siclôn lớn hơn nên cũng không tiết kiệm được nhiệt (nhiên liệu) đốt lò, ngược lại đòi hỏi một quy trình nung lò, đốt nhiên liệu khác hơn lò quay 3 bệ, do nhiệt độ ở đầu nguội lò (phía Preheater) cao hơn nhiệt độ ở đầu nguội của lò 3 bệ (do lò 2 bệ ngắn hơn lò 3 bệ) và các hiện tượng dính, tắc các đường ống dẫn liệu tại tầng siclôn ở sát đầu lò là khó tránh được.

Nhưng, như trên đã nói, lò 2 bệ đỡ tốn tiền vốn xây một bệ đỡ và rút ngắn diện tích đất xây lắp lò. Còn quy trình vận hành của lò 2 bệ thì dù có mới nhưng rồi sẽ quen đi. Đối với những chủ đầu tư ximăng mới (chưa có nhà máy ximăng lò quay bao giờ) thì không nên chọn lò quay 2 bệ vì tính khả thi vận hành chưa có.

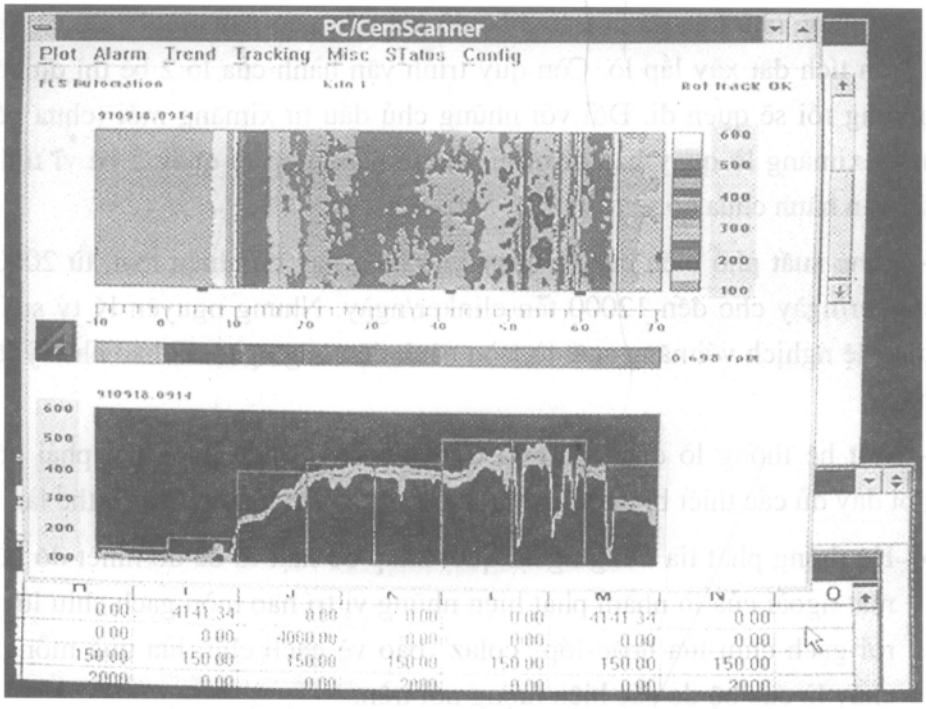
– Năng suất phổ biến của lò quay khô hiện nay có nhiều loại, từ 2000 tấn clinker/ngày cho đến 12000 tấn clinker/ngày. Nhưng nguyên lý tỷ suất đầu tư tỷ lệ nghịch với năng suất lò, còn trình độ công nghệ thì hầu như tỷ lệ thuận.

– Một hệ thống lò quay khô có trình độ công nghệ hiện đại phải có trang bị đầy đủ các thiết bị tự động hóa điều khiển vận hành lò và cụ thể là:

- Hệ thống phát tia hồng ngoại quét khắp bề mặt lò để đo nhiệt độ bề mặt ngoài của lò nhằm phát hiện những vị trí hao mòn gạch chịu lửa, rơi gạch chịu lửa hoặc lớp "colaz" bảo vệ gạch chịu lửa quá mỏng, cháy lò cục bộ do các hiện tượng nói trên.
- Hệ thống phân tích và báo cáo về trung tâm điều khiển khí lò bao gồm tỷ lệ CO, O_2, NO_x, Cl^-, SO_3.



a)



b)

Hình 10. a) Máy quét hồng ngoại (scanner) đo nhiệt độ mặt lò;
b) ảnh chụp đo nhiệt độ bề mặt lò của scanner.

- Hệ thống đo (hình 10a) và báo cáo các thông số về nhiệt độ (hình 10b) và áp suất tại các vị trí cần thiết.
- Hệ thống đo đạc và báo cáo các thông số: Năng suất bột liệu cấp cho lò, năng suất cấp than, dầu cho từng vòi đốt, năng suất clinker ra lò, lưu lượng khí lạnh thứ cấp cho vòi phun đầu nóng của lò, lưu lượng khí nóng gió III cấp cho các vòi đốt của calciner, lưu lượng và nhiệt độ khí thải cấp cho máy nghiền liệu, nghiền than và qua tháp làm lạnh trước máy lọc bụi tĩnh điện, v.v...
- Hệ thống máy đo các thông số vòng quay các môtơ vận hành lò, các thông số về điện áp, điện dòng, điện thế, v.v...
- Hệ thống các vô tuyến truyền hình ngọn lửa đầu nóng của lò và bộ phận điều khiển quay lò, v.v...
- Hệ thống máy tính báo cáo, lưu giữ các thông số vận hành lò và các thông số hiện trạng của lò,v.v...

Hệ thống máy tính chủ kèm theo "bộ não xử lý thông minh" điều khiển chương trình vận hành lò và xử lý sự cố xảy ra trong mối quan hệ giữa tỷ lệ than – dầu với không khí thứ cấp và không khí nóng (gió III) lấy từ đầu máy làm nguội clinker cấp cho 2 vòi đốt của calciner và tỷ lệ nhiên liệu/không khí bậc nhất (không khí lấy từ quạt gió) để cấp cho vòi đốt chính tại đầu nóng của lò, cả hai mối quan hệ này lại tạo ra hệ quả tỷ lệ các khí oxy/CO của báo cáo kết quả phân tích khí thải lấy tại buồng nạp liệu ở đầu nguội của lò, lấy tại ống thoát của calciner và ống thoát siclôn tầng 3 (trên xuống). "Bộ não xử lý thông minh" này cũng tham gia điều chỉnh thành phần của phối liệu ở phía trước máy nghiền liệu trên cơ sở mối quan hệ của thành phần liệu sống đi vào silô đồng nhất và tỷ lệ cân đong của các nguyên liệu của phối liệu đã được cài đặt vào máy tính. Trên cơ sở có sự phân công trách nhiệm từng phần việc trong điều khiển vận hành lò, kỹ sư vận hành lò tại phòng điều khiển trung tâm (hình 11) chịu trách nhiệm cung cấp thêm các thông tin chính xác cho "bộ não xử lý thông minh" vì có trường hợp các thông số báo cáo của các máy tính lĩnh vực không báo cáo hết hoặc không loại trừ báo cáo sai về máy tính chủ mà kinh nghiệm của các kỹ sư vận hành phát hiện

được[1]. Vì vậy mà dù mức độ tự động hóa điều khiển vận hành lò có cao đến đâu, hoàn chỉnh đến đâu thì vẫn cần đến trí tuệ của con người kinh nghiệm của các kỹ sư vận hành lò thành thạo. Nếu không thì chẳng cần phải đào tạo con người kỹ sư, công nhân vận hành bậc cao... mà chỉ cần 1 người máy bấm phím 1, 2, 3, v.v... cho toàn bộ các công đoạn công nghệ của một nhà máy ximăng.

Hình 11. **Phòng điều khiển trung tâm vận hành nhà máy ximăng.**

1.5.4. Công đoạn làm nguội clinker: Mục tiêu công nghệ của công đoạn này là làm tăng hoạt tính của các khoáng clinker, thu hồi nhiệt thải (gió III và gió II) để cấp khí nóng cho vòi đốt calciner và máy nghiền than, cũng như tải clinker đến máy đập nhỏ rồi đưa lên đổ vào 1 silô hoặc các silô chứa. Thiết bị chủ yếu của công đoạn này là máy làm nguội clinker hiệu suất cao của Polysius hoặc của Claudius – Peters. Nguyên tắc làm việc của máy làm nguội clinker kiểu ghi thép là clinker từ phễu rót clinker xuống trải rộng khắp trên diện tích ghi với chiều dày 250 – 350 mm. Ghi thép chịu nhiệt được lắp thành hàng ngang buồng máy hình lò tunel, cứ một hàng ghi

---

[1] Nói chung là phải tin vào báo cáo của các máy tính lĩnh vực, nhưng trong thực tế sản xuất vẫn thường gặp các số liệu báo cáo sai do sự cố của các đường dây tín hiệu hoặc sự cố của bản thân máy tính, hoặc một sự cố kỹ thuật nào đó vẫn có thể dẫn đến báo cáo sai.

tĩnh xen một hàng ghi động. Chức năng của hàng ghi động là tải clinker đi dọc theo lò tunel về phía trước. Còn chức năng của hàng ghi tĩnh là cho không khí lạnh từ các quạt áp lực chui qua các khe hở của ghi quạt mát và lấy nhiệt của lớp clinker rồi thoát ra theo đường thu hồi khí nóng (gió III) đến cấp cho vòi phun của buồng phân hủy carbonat. Số quạt của máy làm nguội clinker được lắp đặt hai bên hông máy (lò tunel) từ 9 đến 11 cái với tổng lưu lượng và áp lực được thiết kế theo định mức 1.8 – 2, 2 m^3/kg clinker. Áp lực và lưu lượng các quạt không giống nhau nhưng phải đủ để ép qua các khe hở của ghi và chui qua chiều dày của lớp clinker trong quá trình làm mát và thu hồi nhiệt của clinker. Lò tunel có 2 cửa thoát khí: Cửa đầu lò (sát lò quay) để thu hồi nhiệt của clinker từ 1200 – 1300°C xuống 600 – 800°C. Cửa thoát thứ 2 ở cuối lò để thu hồi khí nóng 300 – 400°C. Khí nóng thu qua cửa này mang đi cấp cho máy nghiền than.

Các ghi được lắp nghiêng dốc xuống phía trước (thường từ 3 đến 4 độ) để dễ tải clinker đến máy đập búa. Trước đây phổ biến là máy làm lạnh ba cấp ghi thép. Hiện nay người ta đã cải tiến cơ cấu ghi tốt hơn về hiệu suất làm nguội clinker, cũng như tốt hơn về độ bền nhiệt và độ bền ăn mòn cơ học nên máy làm nguội clinker chỉ cần hai cấp với độ dốc hợp lý của ghi.

Đánh giá hiệu suất làm nguội của các model máy làm nguội clinker thường được căn cứ vào các chỉ tiêu sau đây:

1. Nhiệt độ của clinker ra khỏi máy làm nguội: Hiện nay đã đạt được 65°C trên nhiệt độ của môi trường, ví dụ nhiệt độ trung bình của không khí bên ngoài về mùa đông của Việt Nam là 15°C thì nhiệt độ của clinker ra khỏi máy lạnh là 65°C + 15°C = 80°C; nhiệt độ trung bình về mùa hè của Việt Nam là 35°C thì nhiệt độ clinker ra khỏi máy làm nguội là: 65°C + 35°C = 100°C.

2. Hiệu suất thu hồi nhiệt của máy làm nguội có thể tính gần đúng như sau:

$$H_{ST} = \frac{q_1 . N_h . 1000}{q_2 V_1 + q_3 V_2} \times 100, \ (\%) \qquad (6)$$

trong đó H_{ST} – hiệu suất thu hồi nhiệt;

q_1 – nhiệt lượng chi tốn cho nung luyện 1 kg clinker PC;

N_h – năng suất (T/h) làm nguội clinker của máy (tức là của lò nung);

1000 – hệ số chuyển đổi từ tấn sang kg;

100 – hệ số chuyển đổi sang %;

q_2 – nhiệt lượng của 1 m^3 không khí nóng thu hồi qua cửa 1 của máy làm nguội đưa đi cấp cho vòi đốt của calciner (gió III);

q_3 – nhiệt lượng của 1 m^3 khí nóng thu hồi qua cửa 2 (cuối máy nguội) đưa đi cấp cho máy nghiền than;

V_1 và V_2 – lưu lượng khí nóng thu hồi qua cửa 1 và cửa 2 tương ứng.

Hiệu suất $H_{ST} \geq 80\%$ là máy làm nguội tốt.

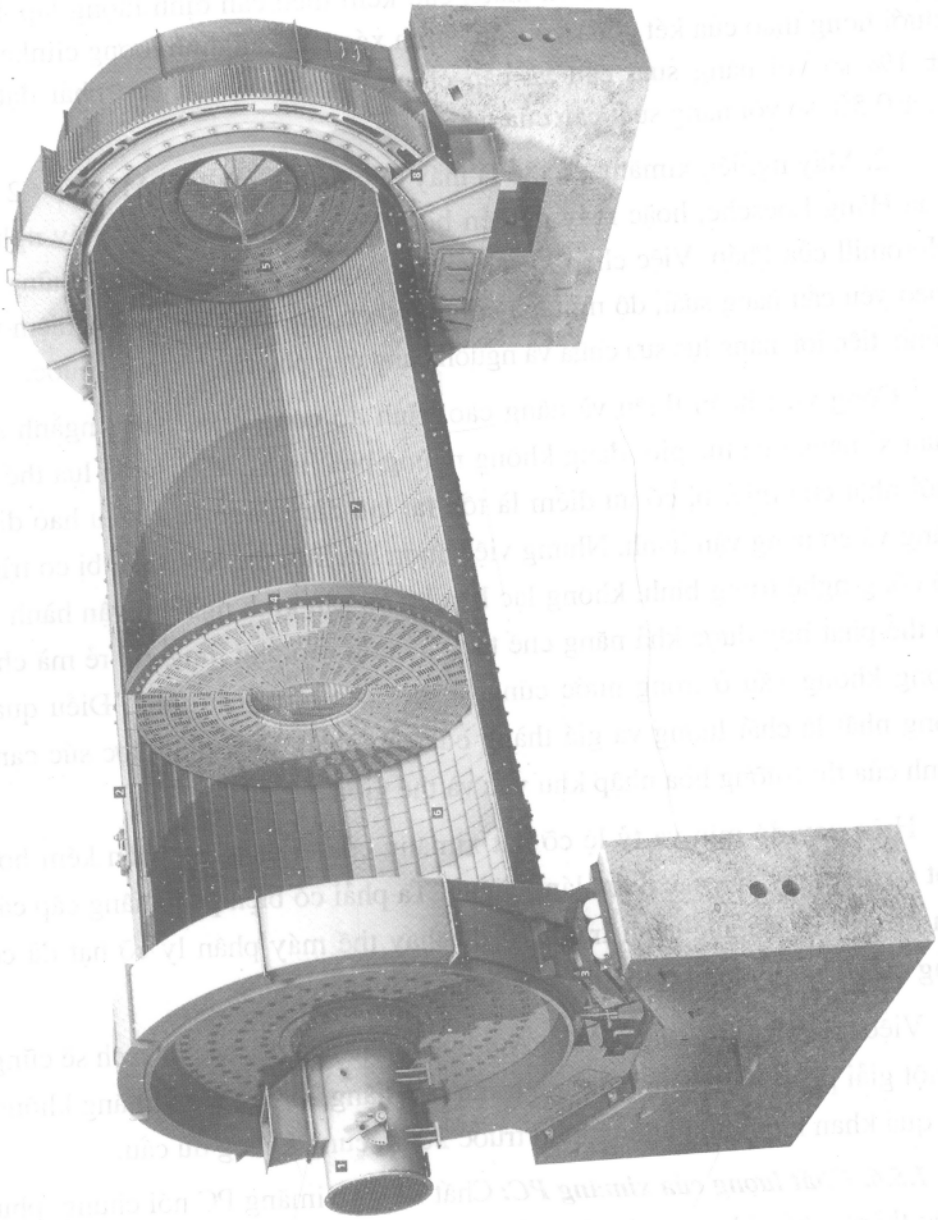
3. Lưu lượng không khí lạnh cấp cho máy làm nguội clinker bằng các quạt gió của máy. Chỉ số lưu lượng khí lạnh thường là 1,8 - 2,2 m^3/kg clinker. Chỉ số càng gần 1,8 thì hiệu suất làm nguội càng tốt.

Ngoài ra hiệu suất làm nguội của máy làm lạnh clinker có chỉ tiêu chỉ tốn điện năng (kWh/tấn clinker) càng ít thì máy càng tốt. Tương tự, cũng đánh giá về độ bền của các ghi làm nguội clinker.

Các thiết bị còn lại của công đoạn làm nguội clinker là máy đập clinker, băng tải, gàu xích đưa clinker lên đổ vào silô chứa, máy lọc bụi tĩnh điện và silô chứa clinker. Máy đập clinker có thể là máy đập búa, máy đập cán ép 2 trục, 3 trục, có thể là máy đập hàm, tùy theo năng suất lò.

1.5.5. Công đoạn nghiền, đồng nhất và đóng bao, xuất ximăng PC: Đây là công đoạn cuối cùng của quá trình công nghệ sản xuất ximăng PC. Yêu cầu công nghệ của công đoạn này là chọn lựa tỷ lệ các cỡ hạt một cách hợp lý nhất của ximăng bột nhằm đạt được cường độ cao nhất trên cơ sở chất lượng đã có của clinker với thành phần khoáng và các chỉ tiêu chế tạo của nó đã dày công thực hiện trong các công đoạn trước, còn việc bao gói và xuất xưởng nặng về công việc bán hàng hơn là công nghệ sản xuất. Trong công đoạn cuối cùng này cũng bao hàm cả công việc kiểm tra và đánh giá các chỉ tiêu của sản phẩm cuối cùng như cường độ, thời gian đông kết,... để cấp cho khách hàng.

Do tính chất của clinker PC cho phép vận chuyển và bảo quản dễ dàng hơn nhiều so với ximăng nên công đoạn này có thể thực hiện trong phạm vi của nhà máy hoặc có thể tách riêng thành một trạm nghiền (nhà máy nghiền) ximăng độc lập (hình 12) được xây lắp ở địa bàn hoặc gần địa bàn có sức tiêu thụ lớn.



Hình 12. **Máy nghiền ximăng.**

Thành phần của ximăng PC chỉ có hai loại là 95 – 96% clinker PC và 4 – 5% thạch cao làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết. Vì vậy thiết bị của dây chuyền công đoạn này gồm có:

1. Hai két chứa clinker và thạch cao kèm theo cân định lượng lắp đặt ở dưới họng tháo của két chứa với cấp chính xác của cân định lượng clinker tới ± 1% so với năng suất cân và cấp chính xác của thạch cao phải đạt tới ≤ ± 0,5% so với năng suất cân của nó.

2. Máy nghiền ximăng có thể là máy nghiền đứng kiểu LM 46.2 + 2 C/S của Hãng Loesche, hoặc máy nghiền bi Polysius của Đức hoặc máy nghiền Horomill của Pháp. Việc chọn kiểu loại máy nghiền ximăng không những tùy theo yêu cầu năng suất, độ mịn mà còn tùy theo khả năng và kinh nghiệm vận hành, tiện lợi, năng lực sửa chữa và nguồn cung ứng phụ tùng ở trong nước.

Công việc hoàn thiện và nâng cao trình độ công nghệ trong ngành sản xuất ximăng của thế giới đang không ngừng phát triển. Việc chọn lựa thế hệ mới nhất của thiết bị có ưu điểm là tồn tại lâu dài, giảm được tiêu hao điện năng và cơ năng vận hành. Nhưng việc chọn lựa một thể loại thiết bị có trình độ công nghệ trung bình, không lạc hậu lại có sẵn kinh nghiệm vận hành và có thể phát huy được khả năng chế tạo và cung cấp phụ tùng giá rẻ mà chất lượng không xấu ở trong nước cũng là một cân nhắc cần thiết. Điều quan trọng nhất là chất lượng và giá thành của sản phẩm phải đạt được sức cạnh tranh của thị trường hòa nhập khu vực và thế giới.

Hiện nay độ mịn và tỷ lệ cỡ hạt ximăng của ta đang có phần kém hơn một số nhà máy của các nước láng giềng. Ta phải có biện pháp nâng cấp các vấn đề này để đủ sức cạnh tranh, ví dụ thay thế máy phân ly cỡ hạt đã có bằng máy phân ly kiểu O–SEPA của Nhật Bản chẳng hạn.

Việc đóng bao và xuất ximăng với nhãn mác đẹp đẽ, bao bì sạch sẽ cũng là một giải pháp chào hàng và cạnh tranh bán hàng, vì bây giờ ximăng không còn quá khan hiếm như những năm trước 2000, cung không đủ cầu.

1.5.6. Chất lượng của ximăng PC: Chất lượng ximăng PC nói chung phụ thuộc thành phần khoáng và các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker như hệ số bão hòa vôi (LSF), trị số modun silicat (M_S) và trị số modun alumin (M_A). Hệ số bão hòa vôi càng cao thì hàm lượng khoáng alit (C_3S) càng nhiều. Trị

số modun M_S càng lớn thì tổng các khoáng silicat ($C_3S + C_2S$) càng lớn, nhưng lớn bao nhiêu thì đã nói ở mục 1.4. Còn trị số modun alumin càng lớn thì hàm lượng khoáng C_3A càng nhiều, nhưng nhiều bao nhiêu thì độ nhớt của hàm chảy clinker càng lớn bấy nhiêu và lý do tại sao không chọn trị số M_A đến quá 1,70 đối với clinker lò quay và không vượt quá 1,5 đối với clinker lò đứng cũng được giải thích ở mục 1.4.

Tỷ lệ thạch cao trong ximăng PC phụ thuộc vào tổng hàm lượng của hai khoáng C_3S và C_3A. Chất lượng của ximăng PC còn phụ thuộc vào mức độ hoạt tính của các khoáng nêu trên, thành phần cỡ hạt và các tạp khoáng của clinker mà chủ yếu là MgO, TiO_2 và R_2O. Cặn không tan và lượng mất khi nung của ximăng cũng ảnh hưởng đến cường độ của ximăng vì sự có mặt của chúng làm hạ thấp hàm lượng các khoáng của clinker. Vì vậy trong tiêu chuẩn chất lượng của ximăng đều hạn chế sự có mặt các tạp khoáng này.

Ở nước ta chất lượng ximăng PC được chia làm ba mác với các chỉ tiêu được quy định tại TCVN 2682–1999 (bảng 4).

Bảng 4

Chỉ tiêu chất lượng	Mức quy định		
	PC–30	PC–40	PC–50
1. Cường độ chịu nén (N/mm^2), không nhỏ hơn:			
– Mẫu 3 ngày	16	21	31
– Mẫu 28 ngày	30	40	50
2. Thời gian đông kết (phút):			
– Bắt đầu, không sớm hơn	45		
– Kết thúc, không muộn hơn	375		
3. Độ mịn:			
– % còn lại trên sàng 0,08 mm	≤ 15		≤ 12
– Bề mặt riêng, blaine (cm^2t/g)	≥ 2700		≥ 2800
4. Ổn định thể tích theo clinker, không lớn hơn (mm)	10		
5. Hàm lượng SO_3 (%), không lớn hơn	3,5		
6. Hàm lượng MgO (%), không lớn hơn	5		
7. Lượng mất khi nung (%), không lớn hơn	5		
8. Hàm lượng cặn không tan (%), không lớn hơn	1,5		

Tuy nhiên, một số quy định trên đây đã quá cũ so với thế giới, ví dụ mac PC–30 ở trên thế giới hầu như không còn. Ở châu Âu mac thấp nhất là M. 32,5 (EN 197-1-2000), còn ở Mỹ hàm lượng cặn không tan và lượng mất khi nung quy định thấp hơn ta. Theo ASTM C.150–96 thì hai chỉ tiêu này chỉ quy định 0,75% và 3% tương ứng. Còn độ mịn cũng quy định lớn hơn (≥ 3000 blaine). Điều này chắc chắn chúng ta phải soát xét lại tiêu chuẩn TCVN 2682–1999 trước khi hội nhập.

1.5.7. Phạm vi sử dụng ximăng PC trong xây dựng: Ximăng PC là loại ximăng sử dụng phổ biến nhất trên thế giới vì nó không những là "bánh mỳ" của các loại bêtông mà còn làm vữa xây, trát và là thành phần chủ yếu của các chủng loại ximăng khác như ximăng Portaland–xỉ, ximăng Portland hỗn hợp, ximăng Portland puzolan, v.v... Tuy nhiên, ximăng PC cần có nghiên cứu thực tế hoặc phải được xử lý một cách thận trọng sử dụng cho các công trình sau đây:

1. Đổ bêtông khối lớn cho các đê, đập thủy lợi, thủy điện, ... vì độ tỏa nhiệt của nó lớn;

2. Các công trình ngầm có nhiều nước mạch và có ion sunphat lớn hơn 200 mg/lít nếu hàm lượng khoáng $C_3A > 8\%$ và hàm lượng $C_3S > 58\%$, vì độ bền ăn mòn sunfat kém;

3. Không sử dụng ximăng PC cho các công trình tiếp xúc với nước biển và các công trình có tiếp xúc với hóa chất, thực phẩm, có độ kiềm cao hoặc pH < 7, ...

4. Không sử dụng ximăng PC cho bêtông chịu nhiệt, bêtông có tiếp xúc với các loại tia phóng xạ (γ, α, X–R, ...).

1.5.8. Quá trình đóng rắn và các sản phẩm đóng rắn của ximăng PC: Đóng rắn của ximăng Portland là một quá trình hóa - lý xảy ra khá phức tạp trong hệ ximăng–nước với tỷ lệ nước/ximăng phù hợp để tạo thành các sản phẩm đóng rắn khác nhau về thể loại, kích thước, trạng thái và hình thể, về tốc độ hình thành và tự sắp xếp, liên kết và kết cấu với nhau thành vữa dẻo trong thời gian đông kết rồi đóng rắn dần thành đá ximăng và bêtông có cường độ nhất định và làm việc được trong các công trình xây dựng với những môi trường khác nhau.

Theo Taylor H. F. W, Bogue R. H., Butt Yu. M., Timashev V. V., ... sản phẩm đóng rắn ximăng PC là những hyđrat nhiều dạng và có đến hàng chục loại (xem bảng 5) có kích thước, trạng thái và mạng tinh thể khác nhau, kể cả những hạt hoặc nhân của các khoáng clinker chưa hyđrat hết và nước vật lý (nước thừa). Vì vậy đá ximăng đóng rắn không thể có được một mạng tinh thể thống nhất như những loại tinh khiết tự nhiên (như đá vôi sạch, thạch cao, v.v...) mà vẫn có độ cứng về cường độ nén, kéo,... tương đương với một số loại đá tự nhiên. Cho nên có thể nói quá trình hệ ximăng–nước trở thành vữa dẻo rồi đông kết và hóa cứng thành đá là một quá trình kỳ diệu, phức tạp và không dễ gì phân đoạn, mô tả và giải trình một thuyết đóng rắn ximăng Portland hoàn chỉnh.

– Năm 1765 nhà khoa học Lavoisier A. L. người Pháp [6] qua nghiên cứu hệ thạch cao–nước đã kết luận rằng: quá trình kết tinh các khoáng hyđrat ximăng xảy ra nhanh chóng và liên tục, tạo ra các tinh thể rất bé. Các tinh thể này dính kết lại với nhau thành đá rắn chắc. Đến năm 1887 Le Chatelier H. (người Pháp) đã phát triển nhận xét của Lavoisier A. L. thành "giả thiết kết tinh" để giải thích quá trình đóng rắn ximăng. Taylor H. F. W. [6] phân tích rằng giả thuyết kết tinh chỉ có thể phù hợp với quá trình đóng rắn ximăng đơn khoáng như thạch cao nửa nước.

– Năm 1893 Mikhaelis W. và Hermans P. H. [6] đã đưa ra giả thuyết hóa keo và gen để giải thích hiện tượng đông kết và đóng rắn ximăng. Theo Taylor H. F. W. thì giả thuyết này còn khả dĩ hơn giả thuyết kết tinh của Lavoisier A. L. và Le Chatelier H., nên đã được một số nhà khoa học xem xét, vì thuyết này lấy lực liên kết hydro, lực "Vander–Valsa", lực hút đồng hóa trị, lực hút bề mặt, v.v... để giải thích sự liên kết giữa các tinh thể của những sản phẩm đóng rắn khác nhau có kích thước và mạng tinh thể khác nhau.

– Năm 1926 nhà khoa học Baicov A. A. người Nga [4] đã đưa ra quan điểm rằng, hydro silicat và các sản phẩm hyđrat khác của clinker ximăng ở trạng thái các hạt "gen" chỉ lúc đầu–trong thời gian đông kết, còn về sau quá trình đóng rắn xảy ra tiếp diễn là nhờ sự xuất hiện kết tinh của

các hydrat. Quan điểm này đã được các nhà khoa học cùng thời thừa nhận, trừ Taylor H. F. W. và các nhà khoa học Mỹ.

– Taylor H. F. W, Copelend L. E., Cantro D. L., Power T. C. (Mỹ) [6] và Grudemo A. (Thụy Điển) đã phát triển giả thuyết keo–gen. Nội dung của giả thuyết này có thể tóm tắt như sau:

Vữa ximăng thường có tỷ lệ nước từ 0,3 đến 0,7 tùy loại và theo khối lượng ximăng. Do phản ứng giữa các phân tử nước và các hạt ximăng, trên bề mặt của mỗi hạt ximăng tạo ra một lớp các hợp chất cấu tạo mới – hydrat. Một phần của các cấu tạo mới đó được bóc ra khỏi bề mặt các hạt ximăng và chiếm không gian có chứa nước giữa các hạt. Còn phần còn lại (ở trạng thái chưa ổn định) thì các phân tử nước len vào hấp phụ kín bề mặt còn lại. Lúc này những hạt ximăng với lớp cấu tạo mới chưa ổn định trở thành những hạt keo dạng "huyền phù caloit", kích thước từ 10 đến 1000 A^0 (antrem). Đồng thời lúc này bắt đầu kết tinh những phần tử hydroxit canxi – $Ca(OH)_2$ và lắng xuống "môi trường" xen kẽ với những hạt keo và các ion Al^{3+}, Fe^{3+}, SiO_4^{2-}... Hồ ximăng nhanh chóng tiến tới bão hòa $Ca(OH)_2$ so với các hạt keo và các ion nêu trên. Những hạt keo–gen caloit với lực hút bề mặt, các liên kết hydro và lực "Vander–Valsa" đã xích lại gần nhau hơn và dính kết với nhau. Hiện tượng này chính là trạng thái đông kết của vữa ximăng.

Khi hàm lượng các cấu tạo mới – hydrat đã khá nhiều thì xảy ra hiện tượng bão hòa của từng thể loại cấu tạo mới trong không gian chứa nước nên các mầm kết tinh phát triển và dẫn đến kết tinh những hợp chất kết tinh tốt như C_2AH_8, $Ca(OH)_2$, C_3AH_6 và một số hydro silicat canxi với 11 thể loại ghi trong bảng 5.

Khi vữa ximăng đã hóa cứng thành đá (trong thời gian tối thiểu là 2 ngày) thì có thể xem đá ximăng như một thể bêtông vi mịn, trong đó cốt liệu là những tinh thể rắn khác nhau, còn chất dính kết là các tobermorit bán kết tinh (C–S–H (II) và C–S–H (I)) ở dạng keo–gen.

Đến thời kỳ 1950–1980 thuyết keo–gen về đóng rắn ximăng cũng đã được nhiều nhà khoa học nghiệm chứng lại và phát triển thêm như Lafuma (Pháp), Sưshev M. M. (Nga), v.v...

Bảng 5

Thống kê 22 hợp chất là sản phẩm đóng rắn của ximăng PC

Hợp chất đóng rắn ximăng PC	Số phần tử			Công thức cấu trúc của hợp chất	Kích thước mạng tinh thể (Å)		
	CaO	SiO_2	H_2O		a	b	c
1. Tricanxi hydro silicat	6	2	3	$Ca_6(Si_2O_7).(OH)_6$	–	–	–
2. Holdrolit canxi	5	2	1	$Ca_5(SiO_4).(OH)_2$	–	–	–
3. Hilebrandit	2	1	1	$Ca_2(SiO_3).(OH)_2$	–	–	–
4. Hydrat α–C_2S	2	1	1	$Ca_2(HSiO_4).(OH)$	9,34	9,22	10,61
5. Phochagit	4	3	1	$Ca_4(SiO_3)_3.(OH)_2$	–	–	–
6. Ksonolit	6	6	9	$Ca_6(Si_6O_{17}).(OH)_2$	17,1	7,34	14,06
7. Tobermorit 14 Å (kết tinh hình kim)	5	6	9	$Ca_5(Si_6O_{13}H_2).8H_2O$	14	–	–
8. Tobermorit 11,3 Å (kết tinh hình kim)	5	6	5	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2).4H_2O$	11,3	7,3	22,6
9. Tobermorit 9,3 Å (kết tinh hình kim)	5	6	2	$Ca_5(Si_6O_{18}H_2).2H_2O$	9,3	–	–
10. Hyrolit	2	3	2	$Ca_6(Si_{12}O_{30}).(OH)_4.6H_2O$	9,72	–	6,22
11. Pha Y	6	3	1	$Ca_6(Si_2O_7).(SiO_4).(OH)_2O$	–	–	–
12. Pha Z	2	4	3	?	–	–	–
13. Tobermorit C–S–H(I) (bán kết tinh) 9–14 Å	C/S = 0,8 ÷ 1			?	11,2	7,3	–
14. Tobermorit C–S–H(II) (bán kết tinh) 9 – 14 Å	C/S = 1,5 – 2			?	–	–	–
15. Tobermorit vô định hình (gen)	C/S ≥ 1,5			?	–	–	–
16. Hydro aluminat canxi	C	A	H				
(kết tinh tấm lục giác)	4	1	19	$C_4A\,H_{19}$	5,77	-	10,69
17. –nt–	4	1	13	$C_4A\,H_{13}$	5,74	–	7,92
18. –nt–	2	1	8	$C_2A\,H_8$	5,70	–	10,7
19. –nt– (kết tính hình lập phương)	3	1	6	$C_3A\,H_6$	12,57	–	–
20. –nt– (kết tinh hình tấm phẳng)	4	3	3	$C_4A_3H_3$	12,87	12,42	8,9
21. Ettringit (Trisunfo)	3	1	31–32	$C_3A.3CaSO_4.(31–32H_2O)$	11,23	–	21,44
22. Monosunfo alumin canxi	3	1	12	$C_3A.CaSO_4.12H_2O$	5,70	–	8,92

Những nghiên cứu bề mặt đá ximăng đóng rắn 28 và 60 ngày ở các trang 3–7 tại phụ lục 3 của chúng tôi (bằng phương pháp kính hiển vi điện tử tại Trường đại học Bách khoa Kiev Liên Xô trước đây) là những nghiệm chứng phù hợp với thuyết keo–gen nhiều hơn là thuyết kết tinh. Chúng ta cho rằng khó có thể kết cấu thành đá ximăng mà sản phẩm đóng rắn của đá này có rất nhiều thể loại với kích thước mạng tinh thể, mức độ kết tinh khác nhau lại trộn lẫn với những hạt khoáng ximăng chưa kịp hydrat, những lỗ xốp, những phân tử nước vật lý, v.v... mà không vai trò liên kết của những phần tử keo – gen.

Các hợp chất hydro alumoferit tạo ra cũng có tỷ lệ phân tử C/F/H giống như các hợp chất hydro aluminat C/A/H và có khoảng cách giữa các mặt phẳng trên giản đồ rơnghen pha gần giống nhau mà điển hình là C_3FH_6 có khoảng cách d = 5,18 Å với cường độ trung bình thì C_3AH_6 có khoảng cách d = 5,16 Å với cường độ mạnh, v.v... [6].

Tốc độ hydrat của các khoáng ximăng phụ thuộc chủ yếu vào mức độ hoạt tính của bản thân từng khoáng và độ mịn của chúng. Chúng ta có thể nhận biết mức độ hoạt tính của các khoáng ximăng thông qua mức độ tỏa nhiệt trong quá trình hydrat của chúng ghi ở bảng 6.

Bảng 6

Nhiệt hydrat của các khoáng ximăng PC (Cal/g)[1]						
Loại khoáng	**Toàn phần**	**3 ngày**	**7 ngày**	**28 ngày**	**90 ngày**	**1 năm**
C_3S	120/120	80/58	98/53	106/30	120/104	–/117
C_2S	62/62	15/12	25/10	40/25	47/42	–/54
C_3A	207/207	121/212	158/372	200/329	220/311	–/279
C_4AF	100/100	26/69	40/118	60/118	96/98	–/90

[1] Tử số là số liệu của Buti Yu. M [8], mẫu số là số liệu của Taylor H. F. W [6].

Từ các nhiệt lượng hydrat ghi ở bảng 6 chúng ta có thể lập được dãy hoạt tính của các khoáng clinker ximăng Portland như sau:

$$C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S \quad (7)$$

Từ các công thức cấu trúc các sản phẩm đóng rắn ghi ở bảng 5 và với tỷ lệ thành phần (%) của các khoáng ximăng PC người ta có thể tính được tỷ lệ (%) nước tiêu chuẩn của ximăng PC. Từ tỷ lệ nước tiêu chuẩn có thể tính ra tỷ lệ nước/ximăng cho mỗi loại vữa ximăng và tỷ lệ nước cần thiết cho cấp phối bêtông.

2. XIMĂNG PORTLAND HỖN HỢP (PCB)

2.1. Thành phần và phương pháp sản xuất

Ximăng Portland hỗn hợp là loại ximăng được nghiền chung ba thành phần gồm 61 – 81% clinker, 35 – 15% phụ gia đơn khoáng hoặc đa khoáng và 4 – 5% thạch cao. Cũng có thể trộn chung ximăng PC và bột mịn phụ gia theo tỷ lệ thiết kế trước bởi mac ximăng PCB. Phụ gia đa khoáng có thể là hỗn hợp của khoáng hoạt tính với khoáng trơ hoặc khoáng xử lý màu sắc ximăng. Tỷ lệ thạch cao được tính theo hàm lượng SO_3 của ximăng PCB.

Phương pháp sản xuất là phương pháp nghiền chung hay trộn chung đã nói ở trên.

2.2. Chất lượng ximăng PCB

Chất lượng của ximăng PCB phụ thuộc vào chất lượng clinker Portland hoặc chất lượng của ximăng PC, chất lượng của các phụ gia khoáng và chất lượng hoặc trình độ công nghệ sản xuất.

Về chất lượng của clinker Portland hoặc của ximăng PC chúng tôi đã giải trình ở mục 1. Ở đây chúng tôi sẽ nói kỹ về chất lượng của các loại phụ gia khoáng khác nhau và chất lượng của công nghệ sản xuất.

2.2.1. Phụ gia khoáng cho ximăng PCB và chất lượng của chúng: Phụ gia khoáng cho ximăng PCB chủ yếu có hai loại: loại phụ gia hoạt tính và loại phụ gia trơ. Loại phụ gia hoạt tính được chia làm bốn mức [2]:

1. Mức hoạt tính yếu có độ hút vôi ≤ 60 mg CaO/gam phụ gia. Tương ứng với loại này có đá bazalt chắc đặc ($\gamma \geq 2,3$ g/cm^3), tro than còn hàm lượng than chưa cháy ≥ 10%, sét kẹp tầng than, đá vôi sét nghèo canxi (CaO < 40%), trepel tạp Pháp Cổ (Hải Phòng), Thượng Chiểu, Hạ Chiểu, ... chưa qua sấy, v.v... là phụ gia loại 4.

2. Mức hoạt tính trung bình có độ hoạt tính hút vôi 61 – 90 mg CaO/gam phụ gia. Tương ứng với mức hoạt tính này có tro, xỉ than nhiệt điện chứa than chưa cháy nhỏ hơn 10% và đã qua sấy ở 110 – 150°C, đá bazalt xốp nhẹ ($\gamma < 2,3$ g/cm^3) của Phù Qùy (Tây Nghệ An), Sơn Tịnh (Quảng Ngãi), Bà Rịa – Vũng Tàu, đất tro núi lửa Do Linh, Vĩnh Linh, Cam Lộ (Quảng Trị) đã qua sấy 110 – 150°C, v.v... Đây là phụ gia khoáng loại 3.

3. Mức hoạt tính khá có độ hút vôi 91 – 120 mg CaO/gam phụ gia. Tương ứng với loại này có một số vỉa của bazalt Mu Rùa (Bà Rịa – Vũng Tàu), một số vỉa bazalt xốp ở Phù Qùy (Tây Nghệ An), một số núi nhỏ đất tro núi lửa ở Cam Lộ (Quảng Trị) đã qua sấy đến độ ẩm < 5%, xỉ nhiệt điện được làm lạnh nhanh và xỉ lò cao Thái Nguyên không được làm lạnh nhanh và hoạt hóa tốt. Đây là khoáng loại 2.

4. Phụ gia khoáng có mức hoạt tính cao, độ hút vôi phải đạt trên 120 mg CaO/gam phụ gia. Tương ứng với phụ gia khoáng loại 1 này ở nước ta rất hiếm, nhưng trước đây đã có, như một số vỉa đá bọt bazalt Mu Rùa (Bà Rịa – Vũng Tàu), một số vỉa của đất đá tro núi lửa Cam Lộ (Quảng Trị) được sấy đến độ ẩm 3% và xỉ gang thép Thái Nguyên được hoạt hóa tốt, làm lạnh nhanh và được sấy đến độ ẩm < 3%.

Hiện nay phụ gia khoáng loại 1 còn lại không đáng kể, trữ lượng quá ít.

Puzolan Sơn Tây sấy đến 700°C tuy độ hút vôi đạt loại 1 nhưng màu sắc đỏ nâu và vàng nên không được các nhà máy ximăng ưa chuộng.

Loại phụ gia trơ đang được sử dụng phổ biến là đá vôi màu đen dầu và đá vôi sét nghèo canxi.

2.2.2. Vai trò và cơ chế thủy lực của phụ gia khoáng đối với ximăng PCB: Ở phần trên chúng ta đã làm quen với danh từ "độ hút vôi" của các loại phụ gia khoáng. Khi phân loại chất lượng của các phụ gia khoáng, chúng ta đã phân theo khả năng hút vôi của chúng. Như vậy có nghĩa rằng một phụ gia có khả năng hút vôi càng lớn thì chất lượng của phụ gia càng tốt.

Ở phần này chúng tôi sẽ cố gắng giải trình những câu hỏi:

1) Tại sao các phụ gia khoáng có khả năng hút vôi, hút vôi bởi những thành phần gì?,

2) Khả năng hút vôi phụ thuộc những yếu tố gì?,

3) Sản phẩm hút vôi của chúng là những gì để rồi nắm được thực chất hoạt tính thủy lực của các phụ gia khoáng khác nhau.

4) Chúng ta cũng cần biết cơ chế tạo ra hoạt tính thủy lực của các phụ gia khoáng có mấy hình thái và hình thái nào là chủ yếu?

Tại nguồi tài liệu [2] chúng tôi đã có hướng dẫn cách đánh giá hệ số thủy lực của các phụ gia khoáng cho ximăng PCB. Để cho có tính hệ thống trong giải thích các hình thái cơ chế hoạt tính thủy lực, chúng tôi xin nhắc lại và có bổ sung như sau:

Phương pháp đánh giá hệ số hoạt tính thủy lực của phụ gia

Muốn đánh giá năng lực hoạt tính thủy lực của một hay hai, ba loại phụ gia khoáng cho ximăng chúng ta phải cẩn thận thực hiện các thí nghiệm sau đây:

- Đầu tiên chọn 1 loại clinker Portland có chất lượng ổn định cho cả toàn mẫu chọn (thông thường khối lượng 50 kg) bằng cách trộn tay cho thật đều, sàng bỏ bụi (hạt nhỏ hơn 2 – 3 mm). Clinker đựng trong bao hoặc hộp cách ẩm để thực hiện đủ các thí nghiệm. Clinker cũng cần cách bụi, khí CO_2, hơi kiềm, v.v...
- Chuẩn bị các thiết bị thực hiện các thí nghiệm để đảm bảo tính đồng nhất các điều kiện thí nghiệm như cùng mức độ chính xác của cân liệu, tủ sấy cùng nhiệt độ sấy ẩm các phụ gia khoáng, máy nghiền thí nghiệm cùng thể loại. Cùng tỷ lệ bi đạn nghiền, thời gian để khống chế được độ mịn ximăng PC và PCB chế tạo trong phòng thí nghiệm, khuôn tạo mẫu, nhiệt độ dưỡng mẫu, thể loại mủ trộn vữa, loại cát tiêu chuẩn cùng mẻ lấy, máy nén ép thử cường độ nén R_3, R_7, R_{28},... đều như nhau, v.v... Kể cả nhân viên thực hiện thí nghiệm cũng không thay đổi và loại nước ngọt sử dụng tạo vữa ximăng cũng phải cùng loại, cùng nhiệt độ.
- Các loại phụ gia khoáng là đối tượng xác định độ hoạt tính thủy lực phải được lấy cùng khối lượng như nhau (ví dụ 10 kg mỗi loại), trộn đều sau khi qua máy đập nhỏ, trộn đều bằng tay, loại trừ bụi, và được sấy cùng thiết bị sấy, cùng chế độ sấy đến độ ẩm ấn định trước (ví dụ

đến 3 ± 0,5% hay đến 5 ± 0,5%). Sau khi sấy các phụ gia cũng được bảo quản cùng chế độ như clinker.

- Thạch cao đưa vào thí nghiệm chế tạo các mẻ ximăng PC và PCB trong phòng thí nghiệm cũng phải được lấy một lần, một lô có khối lượng xác định, qua máy đập nhỏ và được bảo quản như trên.

Đầu tiên chế tạo "lô" ximăng PC trong phòng thí nghiệm (khối lượng khoảng 10 kg) gồm hai thành phần: 95 – 96% clinker và 4 – 5% thạch cao có độ mịn chuẩn (% trên sàng 0,08 mm và tỷ diện) để làm chuẩn độ mịn cho các "lô" ximăng PCB tiếp theo. Các "lô" ximăng PCB được chế tạo cùng loại clinker, thạch cao, chỉ khác nhau tỷ lệ (%) phụ gia khoáng đối với mỗi loại.

Các tỷ lệ phụ gia của một loại cách nhau 2% (8, 10, 12, 14, 16, 18, ... %). Có bao nhiêu tỷ lệ thì có bấy nhiêu "lô" hoặc mẻ ximăng PCB. Số mẫu cơ - lý mỗi mẻ thí nghiệm không ít hơn 18 mẫu 4 × 4 × 16 cm, mỗi lần thử (R_3, R_7, R_{28}) 6 mẫu để loại 1 – 2 mẫu có kết quả khác biệt với các mẫu kia.

Kết quả các lần thử cường độ nén R_3 và R_7 chỉ để so sánh biến thiên phát triển cường độ, còn kết quả thử cường độ nén R_{28} mới được lấy để đánh giá hoạt tính thủy lực của phụ gia. Sở dĩ phải làm nhiều thí nghiệm với tỷ lệ phụ gia cách nhau 2% là để chọn được mẫu ximăng PCB nào có cường độ R_{28} bằng cường độ R_{28} của ximăng PC, tức là:

$$R_{28}\,(PC) = R_{28}\,(PCB) \qquad (8)$$

trong đó thành phần của ximăng PC là: 96% clinker + 4% thạch cao;
thành phần của ximăng PCB là: x% clinker + y% phụ gia + 4% thạch cao.

Vậy hệ số hoạt tính thủy lực của phụ gia là:

$$K = \frac{y}{y + x} \cdot 100 \quad (\%) \qquad (9)$$

K được tính bằng % với điều kiện phải thỏa mãn điều kiện (8). Phụ gia khoáng nào hệ số K lớn hơn thì chất lượng tốt hơn. Tuy nhiên trong trường hợp hai phụ gia khoáng có hệ số K tương đương nhau thì phụ gia nào có cường độ R_7 cao hơn thì có thể kết luận phụ gia ấy tốt hơn, vì R_7 cao hơn thì thời gian tháo ván khuôn đúc bêtông sẽ ngắn hơn. Dĩ nhiên lúc đánh giá để

tránh sai số trong khi làm thí nghiệm, ngoài việc có thể lặp đi lặp lại thí nghiệm để kết luận một cách chắc chắn hơn, cần phải đối chứng với kết quả thử độ hút vôi của hai loại phụ gia.

Phương pháp đánh giá hệ số hoạt tính thủy lực như trên áp dụng được cho mọi loại phụ khoáng: puzolan, tro xỉ nhiệt điện, xỉ hạt lò cao gang thép, đá bazalt, đất tro núi lửa, đá sét tầng than, trepel tạp, đá vôi sét và đá vôi màu đen dầu, v.v...

Cơ chế hoạt tính thủy lực của phụ gia khoáng ximăng PCB

Trước khi bàn về cơ chế hoạt tính của phụ gia, chúng ta đã làm quen với phương pháp đánh giá hệ số hoạt tính thủy lực của chúng.

Cơ chế hoạt tính thủy lực của phụ gia được thể hiện dưới hai hình thái sau đây:

1. Hình thái lý học là hình thái làm nhiệm vụ tạo mầm kết tinh cho những hợp chất hydrat có khả năng kết tinh thành tinh thể. Đối với những sản phẩm đóng rắn ximăng ở dạng keo–gel thì phụ gia làm nhiệm vụ vừa là cốt liệu rắn cho bêtông vi mịn và vừa làm những "cái nêm" chiếm những lỗ xốp tạo ra trong quá trình kết cấu đá ximăng và bêtông. Vì trong các hợp chất hydro silicat canxi có khả năng kết tinh hình kim như ksonolit, hydrat α–C_2S, tobermorit 11,3 Å, 9,3 Å và các hydro aluminat canxi như C_3AH_6 (kết tinh tinh thể hình lập phương), C_4AH_{19} (kết tinh hình tấm lục giác), v.v... nên vai trò cốt liệu vi mịn và làm những "cái nêm" chặt các lỗ xốp của đá ximăng cũng bị hạn chế. Vì vậy hiệu quả của cơ chế hoạt tính thủy lực thể dạng này chỉ dao động 7 – 10% phụ gia. Trên 10% thì phần dư thừa phụ gia sẽ làm giảm cường độ của ximăng do không đủ lượng keo–gel để kết gắn với nó. Do đó thông thường các phụ gia trơ (gạch non, đá vôi, ...) chỉ có thể pha đến 10% là tối đa.

2. Hình thái cơ chế thứ 2 mới là hình thái cơ chế chủ yếu do nó tạo ra một phần các sản phẩm đóng rắn ximăng có tính dính kết như ximăng. Đó là kết quả phản ứng hóa học của những phần tử silic (SiO_2) hoạt tính và nhôm (Al_2O_3) hoạt tính của bản thân các phụ gia khoáng. Như vậy thực chất của cơ chế hình thái này là ái lực hóa học của hàm lượng SiO_2 hoạt tính và Al_2O_3

hoạt tính với hydroxit canxi – $Ca(OH)_2$ và các hydro silicat có tỷ lệ C/S cao ($C/S \geq 2$) tạo ra trong quá trình hydrat các khoáng silicat canxi của clinker Portland:

- Đối với SiO_2 hoạt tính có ba khả năng phản ứng như sau:

  a) $SiO_2 + Ca(OH)_2 =$ C–S–H ($C/S = 1 \div 2$) – hilebrandit

  b) $SiO_2 + C_2SH = 2$ C–S–H Tobermorit

  c) $SiO_2 + C_3SH_3 = C_2SH + C_5S_6H_2$, v.v... hyrolit

- Đối với Al_2O_3 hoạt tính cũng có khả năng tạo với $Ca(OH)_2$ để thành những sản phẩm đóng rắn sau đây:

  d) $Al_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 6H_2O = C_2AH_8$

  e) $Al_2O_3 + 3Ca(OH)_2 + 3H_2O = C_3AH_6$

  f) $Al_2O_3 + 4Ca(OH)_2 + 9H_2O = C_4AH_{13}$, v.v...

- Đối với phụ gia là xỉ hạt lò cao gang thép thì ngoài 6 khả năng phản ứng tạo thành các hợp chất đóng rắn ximăng PCB nêu trên, tùy thuộc vào hàm lượng các khoáng β–C_2S, CS, CA, C_2A,... trong xỉ có thêm khả năng tạo ra những hợp chất đóng rắn ximăng PCB thuộc các dạng sau đây:

  g) β–$C_2S + H_2O \xrightarrow{OH^-,\ t^oC} C_2SH$

  h) $CS + H_2O \xrightarrow{OH^-,\ t^oC}$ C–S–H

  k) $CA + Ca(OH)_2 + 7H_2O = C_2AH_8$

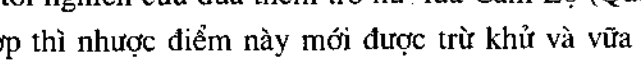
  i) $C_2A + 8H_2O = C_2AH_8$, v.v...

Như vậy hiệu suất của hình thái cơ chế hóa học này phụ thuộc vào hàm lượng của các oxit hoạt tính nêu trên.

Khi nung, sấy các phụ gia khoáng chứa $SiO_2.n\ H_2O$, $Al_2O_3.m\ H_2O$ và các hợp chất hydrat khác thì các phân tử nước liên kết bị phân hủy, bốc hơi, để lại độ rỗng và các khuyết tật khác nên mức độ hoạt tính của các khoáng loại này càng cao hơn, tức là phản ứng nhanh hơn và nhiều hơn với $Ca(OH)_2$ và các hợp chất hydro silicat hệ số kiềm C/S cao để tạo ra một lượng bổ sung hàm lượng các sản phẩm đóng rắn, làm tăng năng lực dính kết bổ sung cho

ximăng. Vì vậy mà giảm bớt được tỷ lệ (%) clinker Portland và tăng được tỷ lệ phụ gia khoáng trong chế tạo ximăng PCB. Trong trường hợp này, tỷ lệ phụ gia khoáng trong ximăng PCB có thể tăng đến trên 50%, thậm chí đến 70 – 80% đối với loại phụ gia là xỉ hạt hóa lò cao gang thép.

Ở đây xin bổ sung thêm rằng, trong các loại phụ gia trơ có loại đá vôi (tùy theo từng nơi mức độ hoạt tính của nó có khác nhau) như đá vôi sét thành tạo ở ngầm dưới đất, ngoài hình thái cơ chế lý học nói trên, nó cũng có khả năng nhất định về cơ chế hóa học do nó có thể phản ứng với khoáng C_3A và khoáng thủy hóa của nó là C_3AH_6 để tạo thành hợp chất đóng rắn gọi là carboaluminat canxi có dạng



$$CaCO_3 + C_3A(C_3AH_6) + nH_2O = Ca_3A.CaCO_3.(11 - 32)\ H_2O \qquad [4]$$

Hợp chất này xảy ra chậm làm tăng thể tích đá ximăng.

Vì vậy mà không lấy làm lạ là tại Nhà máy Ximăng Luksvaxi Hương Trà (Huế) lúc đầu sử dụng đá vôi nghèo canxi (CaO < 45%) để làm phụ gia cường độ nén có cao nhưng đá ximăng dòn và bị nứt rạn bề mặt. Về sau chúng tôi nghiên cứu đưa thêm tro núi lửa Cam Lộ (Quảng Trị) làm phụ gia hỗn hợp thì nhược điểm này mới được trừ khử và vữa ximăng có dẻo hơn, xây trát và đổ bêtông không còn bị nứt rạn.

Qua các phản ứng hóa học (a → i) nói trên chúng ta cũng thấy rõ rằng các oxit hoạt tính của các loại phụ gia khoáng đều phản ứng với $Ca(OH)_2$ và các hợp chất hydro silicat kiềm cao (C/S ≥ 2) của ximăng PC. Nếu hàm lượng các oxit hoạt tính ($SiO_{2.ht}$, $Al_2O_{3.ht}$) của phụ gia càng lớn thì đòi hỏi hàm lượng $Ca(OH)_2$ của ximăng PC (hoặc clinker Porland – một thành phần chủ yếu của ximăng PCB) càng lớn. Từ đây chúng ta cần lưu ý rằng, hệ số hoạt tính thủy lực của phụ gia phụ thuộc không những vào chất lượng riêng của mình mà còn phụ thuộc vào chất lượng của phần clinker Portland hoặc của phần ximăng PC trộn chung với nó để thành ximăng PCB. Nói một cách rõ ràng hơn như sau:

- Khi chất lượng clinker Portland hoặc ximăng PC không thay đổi thì với nó, mỗi loại phụ gia khoáng thể hiện một hệ số hoạt tính thủy lực riêng của mình. Hệ số hoạt tính thủy lực này là tổng lực của hai hình thái: hình thái cơ chế lý học và hình thái cơ chế hóa học.

- Đối với mỗi loại phụ gia khoáng với lý tính và hóa tính ổn định thì hệ số hoạt tính thủy lực được thể hiện càng lớn nếu chất lượng của clinker Portland (hoặc ximăng PC) càng cao (hệ số bảo toàn càng lớn) và thể hiện đạt hệ số cao nhất nếu ximăng clinker Portland (PC) cung cấp đủ và thừa cho phản ứng hết với hàm lượng SiO_2 và Al_2O_3 hoạt tính có trong phụ gia ở độ tuổi 28 ngày đóng rắn.

Đến đây, 4 câu hỏi đặt ra ở trên chắc đã được giải trình về cơ bản, dù rằng vẫn chưa thỏa mãn.

Sau đây là thành phần của một số phụ gia khoáng của Việt Nam (bảng 7).

Bảng 7

Phụ gia	Thành phần hóa học (%)									
	MKN	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	TiO_2	SO_3	Σ
Diatomit Thủy Nguyên (H. P)	1,1–1,8	88–94	1,6–4	1,04–2	0,15–0,50	0,2–0,5	0,2–0,9	0,4–0,6	–	–
Bazalt Vĩnh Linh (Q. Trị)	3,08	50,14	16,27	10,50	7,49	7,51	4,26	0,56	–	99,81
Bazalt Phủ Qùy (Nghệ An)	3,95	45,11	16,15	11,87	9,67	7,01	5,24	–	–	99,0
Bazalt núi Thơm (Bà Rịa)	3,08	45,02	16,85	12,96	9,94	7,10	2,01	0,5	–	97,46
Tro núi lửa Cam Lộ (Q. Trị)	12,49	37,74	26,45	17,15	2,06	2,11	1,12	0,35	–	99,47
Tro xỉ nhiệt điện Phả Lại	9,52	50,25	20,40	6,60	1,90	1,30	2,49	0,40	0,58	99,44
Đá vôi sét Văn Xá (Huế)	41,23	5,15	1,45	0,34	45,78	4,78	0,40	0,35	0,20	99,68
Xỉ gang thép Thái Nguyên	9–10	29–34	16–17	14–17	35–40	7–8	–	0,4–0,5	0,4–0,47	–

2.2.3. Chất lượng của ximăng PCB

Theo quy định của TCVN 6260–1977 thì tỷ lệ phụ gia khoáng trong ximăng PCB chỉ được pha trong khoảng giới hạn từ 10 đến 40%. Quy định này phù hợp với chất lượng các phụ gia khoáng hiện có của Việt Nam ghi trong bảng 7. Riêng xỉ lò cao gang thép Thái Nguyên và tro xỉ nhiệt điện thì dù theo các tiêu chuẩn của nước ngoài như JIS A6206–1997 của Nhật Bản, EN 197–1: 2000 của EU, ASTM C989 của Mỹ, GOCT 10178 của Nga, v.v... đều cho phép pha đến 50% đối với tro bay và đến 70–85% đối với xỉ lò cao gang thép, nhưng vì xỉ gang thép Thái Nguyên chưa có công nghệ làm lạnh và hạt hóa hoàn chỉnh nên chất lượng chưa cao, do đó trong thực tế cũng chỉ pha đến 20%. TCVN 6260–1997 còn quy định rằng, mọi nguồn phụ gia khoáng trước khi đưa vào sản xuất ximăng PCB phải qua nghiên cứu cẩn thận và phải được cơ quan có thẩm quyền cho phép. Quy định này rất cần thiết cho việc kiểm soát các nguồn phụ gia đang và sẽ sử dụng để sản xuất ximăng PCB nhằm đảm bảo chất lượng không những cho ximăng PCB mà còn đảm bảo chất lượng các công trình xây dựng. Quả vậy, lý do phải kiểm soát chất lượng và tỷ lệ phụ gia khoáng trong sản xuất ximăng PCB đã được giải trình tại tài liệu [8].

TCVN 6260–1997 quy định cụ thể 5 chỉ tiêu chất lượng cho ximăng PCB như bảng 8.

Bảng 8

Chỉ tiêu chất lượng ximăng PCB	Mức quy định	
	M.PCB–30	M.PCB–40
1. Cường độ nén (N/m^2) không nhỏ hơn:		
– Mẫu 3 ngày (R_3)	14	18
– Mẫu 28 ngày (R_{28})	30	40
2. Thời gian đông kết:		
– Bắt đầu (phút), không sớm hơn	45	
– Kết thúc (giờ), không muộn hơn	10	
3. Độ mịn ximăng:		
– % còn lại trên sàng 0,08 mm, không lớn hơn	12	
– Tỷ diện bề mặt (blaine, cm^2/g), không nhỏ hơn	2700	
4. Độ ổn định thể tích theo Chatelier (mm), không lớn hơn	10	
5. Hàm lượng SO_3 (%), không lớn hơn	3,5	

Đối với chỉ tiêu độ mịn (blaine) các tiêu chuẩn nước ngoài (Nga, Mỹ, châu Âu, Nhật Bản...) đều quy định lớn hơn TCVN 6260–1997 đến 5000 blaine. Tiêu chuẩn này cũng chưa quy định chất lượng cho mac PCB–50, mặc dầu đã có một số nhà máy ximăng mới của ta đang quảng cáo cho mac mới này.

2.2.4. Phạm vi sử dụng ximăng PCB

Ximăng PCB cũng là loại ximăng sử dụng rất phổ biến, nhất là ở nước ta. Tùy thuộc vào thể loại phụ gia khoáng, ximăng PCB có thể có những tính năng sau đây:

- Tính bền sunphat nếu phụ gia khoáng là puzolan, tro xỉ nhiệt điện, xỉ lò cao, tro núi lửa Cam Lộ (Quảng Trị), phụ gia bazalt loại bọt xốp ít kiềm như bazalt Bà Rịa – Vũng Tàu, Sơn Tịnh (Quảng Ngãi), diatomit tạp Thủy Nguyên (Hải Phòng)...
- Khả năng tỏa nhiệt ít hơn ximăng PC do sau khi pha các loại phụ gia khoáng nói trên vào ximăng PC để thành ximăng PCB thì hàm lượng các khoáng alit (C_3S) và alumiat (C_3A) bị giảm thấp so với ximăng PC. Vì vậy ximăng PCB cũng có thể sử dụng để đúc bêtông khối lớn, bêtông các công trình ngầm có nồng độ ăn mòn sunphat < 400 mg/lit.
- Điều cần thận trọng trong sử dụng ximăng PCB là phải kiểm tra nghiêm ngặt tổng hàm lượng kiềm $Na_2O + 0,658\ K_2O$ để tránh sự ăn mòn bêtông cốt thép mà chúng tôi đã có bàn kỹ tại tài liệu [8]. Đối với các bêtông mac cao ($M \geq 30$) thường hạn chế tổng hàm lượng kiềm nói trên ở dưới mức 0,7%. Đối với các bêtông mac thấp ($M \leq 25$) tổng hàm lượng kiềm có thể cho phép < 1%.
- Ximăng PCB–30 sử dụng xây trát tốt cho mọi công trình.
- Ximăng PCB không sử dụng được cho các công trình biển, các công trình ngầm có nồng độ sunphat > 400 mg/lit.
- Ximăng PCB với phụ gia là puzolan, diatomit, tro xỉ nhiệt điện, tro xỉ lò cao, không sử dụng được cho các công trình đê, đập nước mà mực nước dao động hàng ngày lúc cao, lúc thấp do sản phẩm đóng rắn của các ximăng này có nhiều keo–gel nên dễ bị mất nước để co ngót lại và dễ dàng hút nước để tương nở thể tích.

3. XIMĂNG PORTLAND - PUZOLAN (PC_{PU})

Ximăng Portland – puzolan thực chất cũng là một loại ximăng Portland hỗn hợp PCB. Sự khác nhau ở đây chỉ là phụ gia đơn và phụ gia hỗn hợp phải có hoạt tính hút vôi đạt mức khá trở lên, tức là mức độ hút vôi của một gam phụ gia puzolan trong thời gian 28 ngày ở trong môi trường dung dịch 5% CaO không được ít hơn 90 mg CaO.

3.1. Chủng loại và chất lượng của phụ gia puzolan

Puzolan được phân làm hai loại chính là puzolan thiên nhiên và puzolan nhân tạo.

Puzolan thiên nhiên có các khoáng khác nhau như trepel, diatomit, opoka, túp, tro núi lửa, đá bazalt bọt xốp, sét kẹp tầng than, opan (silic ngậm nước) quakzit phong hóa thành bột mịn, v.v...

Trepel, diatomit, opoka có ở vùng Thủy Nguyên (Hải Phòng), Thượng Chiểu, Hạ Chiểu (Hải Dương giáp Quảng Ninh), nhưng chất lượng kém do chúng có lắm khoáng caolinit hoặc montmorilonit (sét dẻo), v.v... Các khoáng này có các mức hoạt tính khác nhau, tùy thuộc nhiệt độ nung sấy. Nếu chỉ qua phơi sấy tự nhiên dưới nắng gió đến độ ẩm 5% thì độ hút vôi của chúng chỉ đạt loại yếu, tức là ≤ 60 mgCaO/gF.G. Nếu sấy ở nhiệt độ 300°C đến độ ẩm 0% và mất một phần nước liên kết hóa học thì hoạt tính hút vôi của chúng có thể đạt tới trên 90 mgCaO/gF.G. Tiếp tục sấy chúng đến 650–700°C các puzolan loại này có hoạt tính cao, tức là độ hút vôi trên 120 mgCaO/gFG, gần bằng puzolan đỏ Sơn Tây nung ở 700°C.

Trữ lượng diatomit tạp và opoka vùng Thủy Nguyên và Thượng Chiểu, Hạ Chiểu khá lớn (trên 50 triệu tấn) nhưng vì màu sắc vàng đất và đỏ nâu không phù hợp với thị hiếu của người tiêu dùng ximăng nên chưa được thăm dò tỉ mỉ để tổ chức sản xuất cung cấp cho các nhà máy ximăng công suất lớn ở vùng này (Hoàng Thạch, Phúc Sơn, Hải Phòng (Tràng Kênh), Chinh Fong,

Hoành Bồ, Cẩm Phả,...). Chắc chắn trong tương lai cũng sẽ được đề cập tới, vì nguồn puzolan nhân tạo của ta không có nhiều.

Túp và tro núi lửa ở Do Linh và Cam Lộ (Quảng Trị) trữ lượng cũng không lớn (khoảng 10 triệu tấn) nhưng cũng chỉ ở cấp thăm dò tìm kiếm sơ bộ. Puzolan loại này chỉ cần được sấy qua ở nhiệt độ 100 – 150°C đến độ ẩm 3 – 5% thì mức hoạt tính hút vôi đã đạt 90 – 100 mgCaO/gF.G. Tuy nhiên cũng chưa được tổ chức khai thác, phơi sấy quy mô công nghiệp để cung cấp cho các nhà máy ximăng Sông Gianh và Luksvani Hương Trà (Huế) do có tranh chấp địa chất với các nông trường trồng hồ tiêu và công nghiệp giấy.

Các nguồn đất bazalt Sơn Tịnh (Quảng Ngãi) và Mu Rùa, Núi Thơm (Bà Rịa – Vũng Tàu) đang được khai thác và sơ chế (đập nhỏ) để cung cấp cho các trạm nghiền ximăng PCB. Nhưng chất lượng cũng chỉ đạt mức trung bình (60 – 90 mgCaO/gF.G).

Nguồn quăkzit phong hóa ở Phú Thọ cũng không lớn và không ổn định nên chỉ có một nhà máy ximăng lò đứng vùng này tự khai thác và tự cấp cho nhà máy mình.

Nguồn puzolan đỏ Sơn Tây trữ lượng cũng không lớn, dù hoạt tính của nó sau khi nung 700°C đạt khá cao (120 – 180 mg/gF.G) nhưng do màu sắc không phù hợp thị hiếu nên không được tổ chức sản xuất.

Nói chung, nguồn phụ gia puzolan thiên nhiên Việt Nam trữ lượng không lớn, màu sắc phần lớn không phù hợp với thị hiếu và chất lượng thấp, đòi hỏi phải có giải pháp xử lý màu sắc, tổ chức khai thác và sản xuất bằng dây chuyền nung sấy công nghiệp mới đảm bảo ổn định chất lượng và nguồn cung cấp.

Hiện nay mới có hai nguồn *puzolan nhân tạo* là xỉ lò cao gang thép Thái Nguyên và tro xỉ nhiệt điện Phả Lại. Tuy nhiên, như đã nói ở trên, cả hai nguồn này còn vừa ít lại chưa có công nghệ hạt hóa và làm lạnh nhanh nên chất lượng cũng kém. Riêng tro xỉ nhiệt điện Phả Lại thì dùng nước bơm thải ra hồ chứa mới xúc lên để ráo nước rồi bán cho các nhà máy ximăng. Mua về, độ ẩm lớn (11–15%) nên phải mất năng lượng sấy đến độ ẩm 5% mới sử dụng được. Vì thế giá thành cao và hiệu quả sản xuất thấp. Mong sao các nhà máy nhiệt điện mới ở phía Nam nên có công nghệ thu hồi tro bay và xỉ

ngay trong nhà máy để tận dụng nguồn sản phẩm phụ này tốt hơn cho các nhà máy ximăng PCB và Portland – puzolan.

Thành phần hóa học các nguồn puzolan thiên nhiên và nhân tạo đã được giới thiệu ở bảng 7. Cơ chế biểu hiện hoạt tính và phương pháp đánh giá chất lượng của puzolan cũng đã giải trình tại mục phụ gia khoáng cho ximăng PCB.

3.2. Chất lượng và phạm vi sử dụng ximăng Portland – puzolan

Ở đây chúng tôi chỉ giới thiệu về các chỉ tiêu chất lượng của ximăng puzolan (PC_{pu}) theo TCVN 4033–1995 và phạm vi sử dụng chủng loại ximăng này trong xây dựng.

Theo tiêu chuẩn này ximăng Portland – puzolan có 3 mac với 6 chỉ tiêu chất lượng cụ thể như ở bảng 9.

Bảng 9

Chỉ tiêu chất lượng ximăng Portland – puzolan	Mức quy định		
	PC_{pu} – 20	PC_{pu} – 30	PC_{pu} – 40
1. Cường độ nén (N/mm^2), không nhỏ hơn:			
– Mẫu 7 ngày (R_7)	13	18	25
– Mẫu 28 ngày (R_{28})	20	30	40
2. Độ mịn[(1)]			
– % còn lại trên sàng 0,08 mm, không lớn hơn	15/12		
– Tỷ diện (blaine, cm^2/g), không nhỏ hơn	2600/3200		
3. Thời gian đông kết:			
– Bắt đầu (phút), không sớm hơn	45		
– Kết thúc (giờ), không muộn hơn	10		
4. Độ ổn định thể tích (mm) theo Chatelier, không lớn hơn	10		
5. Hàm lượng SO_3 (%), không lớn hơn	3		
6. Lượng mất khi nung[(2)] (%), không lớn hơn	7/5		

(1), (2) Tử số là quy định của Việt Nam, mẫu số là quy định của nước ngoài (ASEAN, EU,...).

Tuy nhiên tiêu chuẩn này có một số chỉ tiêu như độ mịn, hàm lượng mất khi nung thấp hơn ximăng cùng loại của nước ngoài và mac ximăng PC_{pu} 20 không còn được sản xuất và tiêu thụ. Ngược lại mac PC_{pu}–50 thì thị trường đã đòi hỏi nhưng chưa có chỉ tiêu chất lượng cụ thể. Vì vậy tiêu chuẩn này cần phải soát xét lại.

Cũng như ximăng PCB, ximăng Portland–puzolan có ưu điểm là độ bền sunphat khá, ít tỏa nhiệt và khả năng chống thấm tốt. Tuy nhiên nó cũng có nhược điểm là cường độ ban đầu (R_3) thấp và sản phẩm đóng rắn có tỷ lệ keo–gel cao nên không sử dụng được cho bêtông các đê, đập có mức nước thay đổi hàng ngày. Vì vậy loại ximăng này chỉ được sử dụng ở các trường hợp sau đây:

1. Dùng cho bêtông hầm ngầm có nồng độ ăn mòn sunphat lớn (≥ 400 m/lit);
2. Đúc rót các bêtông có nhiệt dưỡng ẩm cao hơn nhiệt độ môi trường;
3. Có thể dùng để đúc bêtông khối lớn đối với mác PC_{pu}–40 và PC_{pu}–50 và những công trình không có mực nước dao động hàng ngày;
4. Ximăng Portland–puzolan dùng làm vữa xây, trát rất dẻo.

3.3. Quá trình công nghệ sản xuất ximăng Portland–pozolan

Cũng như ximăng Portland hỗn hợp (PCB), quá trình công nghệ sản xuất ximăng Portland puzolan chỉ gồm một số công đoạn công nghệ như sau:

1. Công đoạn tiếp nhận, xử lý và lưu giữ các nguyên liệu: Nếu ximăng PCB hay ximăng Portland–puzolan được sản xuất tại một trạm nghiền và phân phối độc lập thì những thiết bị và phương tiện kiến trúc công nghệ của công đoạn phải có:

- Cảng hoặc ga tiếp nhận clinker, thạch cao và phụ gia với quy mô phù hợp với công suất của trạm nghiền. Đối với các trạm nghiền có công suất từ 200000 tấn trở lên, thì cảng biển hoặc cảng sông phải có vị trí neo đậu tàu hoặc xà lan trọng tải 300 – 400 tấn. Nếu ga tàu hỏa thì phải có đường tàu vào luôn trong kho kín, bãi kín đổ clinker và phụ gia.

- Clinker Portland từ tàu, canô, xà lan được gàu ngoạm của cần trục quay hoặc phễu ống hút đổ vào phễu tiếp nhận của máy đập búa hoặc máy đập hàm. Dưới máy đập clinker được hệ thống băng tải hoặc băng gàu tải đưa lên rót vào các silô chứa. Dung tích và số silô chứa clinker được thiết kế phù hợp với công suất của trạm nghiền. Trường hợp clinker được các toa xe hỏa mang đến đổ vào kho có che mưa, sau đó dùng xe ủi và gàu ngoạm đưa vào phễu tiếp nhận của máy đập. Dưới máy đập có băng tải và gàu tải đưa lên đổ vào silô chứa.
- Phụ gia và thạch cao cũng phải qua máy đập hàm trước lúc đổ vào silô riêng. Trường hợp độ ẩm của phụ gia lớn hơn 8% (với máy nghiền được cấp khí nóng thì có thể cho phép độ ẩm của phụ gia đến 8%) thì phải qua phơi sấy tự nhiên hoặc phơi sấy công nghiệp, tùy theo mức độ ẩm lớn hay nhỏ.

2. *Công đoạn định lượng và nghiền ximăng:* Công đoạn này cũng giống như sản xuất ximăng PCB, bên dưới đáy các silô clinker, phụ gia và thạch cao đều có lắp cân định lượng với năng suất rút và cân phù hợp với tỷ lệ % và công suất của trạm nghiền. Để đảm bảo thay đổi tỷ lệ của clinker và phụ gia theo thể loại và theo mac ximăng PCB, Portland–puzolan, thông thường người ta chọn lựa khoảng giới hạn điều chỉnh năng suất và tỷ lệ cân đong clinker từ 30 đến 80%, khoảng điều chỉnh năng suất và tỷ lệ cân phụ gia từ 15 đến 70%, còn khoảng điều chỉnh năng suất và tỷ lệ thạch cao từ 3 đến 7%. Mức độ chính xác của các cân thạch cao yêu cầu không vượt quá ± 0,5%, còn mức độ chính xác của cân clinker và phụ gia chấp nhận đến ±1%.

Clinker, phụ gia sau khi qua cân được đổ vào băng tải chung để cấp cho máy nghiền ximăng. Trường hợp dây chuyền nghiền ximăng có lắp đặt máy nghiền cán ép hoặc máy nghiền đứng CKP ở phía trước thì clinker được cấp cho máy nghiền trước để nghiền chập đến cỡ hạt ngô, hạt gạo rồi mới cấp tiếp cho máy nghiền bi. Còn phụ gia (trừ phụ gia là đá bazalt đen độ cứng cao) và thạch cao thì cấp thẳng vào máy nghiền bi. Máy nghiền bi có thể là máy nghiền ống hai ngăn hoặc một ngăn (tùy theo độ mịn của máy nghiền trước) có kèm theo máy phân ly cỡ hạt hiệu suất cao kiểu O–SEPA của Nhật Bản hoặc máy phân ly LSKS của Hãng LOESCHE hoặc kiểu SEPOL của POLISIUS. Yêu cầu chất lượng công nghệ của máy phân ly là không những

hiệu suất phân ly cao, mà còn yêu cầu điều khiển được tỷ lệ các cỡ hạt 0–30 μK, 30–60 μK và 60–90 μK của ximăng để đảm bảo được cường độ nén R_{28} ngày của ximăng nhưng tỷ diện chỉ dao động ổn định trong phạm vi 3200 ± 100 blaine.

Hiện nay theo chào hàng của nhiều hãng thiết bị ximăng trên thế giới thì có ba loại máy nghiền ximăng cần được nghiên cứu chọn lựa sao cho phù hợp với công nghệ tiên tiến nhưng thích hợp với kinh nghiệm vận hành của công nhân ta.

- Đó là máy nghiền đứng con lăn model LM... 2 + 2 của Hãng LOESCHE (Đức – Pháp) là máy nghiền 4 con lăn theo thiết kế modun với con lăn hình nón và bàn nghiền phẳng. Một cặp con lăn (còn gọi là con lăn S) dẫn liệu trên bàn nghiền đến 2 con lăn M. Hai con lăn M đè lên liệu và nghiền với áp suất cao. Tất cả 4 con lăn đều có bộ chặn để tránh sự tiếp xúc trực tiếp giữa kim loại trong khi vận hành. Cặp con lăn S đảm bảo được vận hành ít rung, đặc biệt đối với sản xuất ximăng mac cao hay ximăng PCB mà phụ gia là xỉ lò cao đạt tới độ mịn 6000 blaine nhưng vẫn tiết kiệm điện. Loại máy nghiền đứng này có nhiều kích cỡ bàn nghiền và con lăn khác nhau với năng suất khác nhau, nhưng nói chung là độ mịn cao mà vẫn tiết kiệm điện.
- Đó là hệ thống nghiền hai cấp: Máy nghiền bi 2 ngăn + máy nghiền đứng CKP–200 của Nhật Bản. Hệ nghiền này đảm bảo độ mịn ổn định của ximăng 3200 blaine với tiết kiệm điện 34%, tức là đạt mức tiêu thụ điện 28,9 – 29 kWh/tấn ximăng [10].
- Đó là máy nghiền Horomill của Pháp. Đây là máy nghiền theo nguyên tắc nghiền ép lên bề mặt bàn vỏ máy nghiền mà có thể dùng được cho nghiền liệu sống cũng như nghiền ximăng. Một con lăn nghiền nằm ngang tự do lăn trên vỏ máy nghiền nhờ hệ thống 2 xilanh thủy lực tác động một lực ép cần thiết lên vỏ máy nghiền trong quá trình nghiền. Cấp liệu vào máy nghiền được thực hiện từ phía trên thân máy đổ vào vị trí vùng ly tâm. Do tốc độ quay lớn của vỏ máy nghiền (xấp xỉ bằng hai lần tốc độ quay của máy nghiền bi), liệu sẽ dính vào vỏ máy nhờ lực ly tâm. Bộ cào liệu bố trí dọc theo chiều dài của vỏ máy và sẽ rơi xuống một thiết bị vận chuyển bên

trong do FCB sáng chế. Thiết bị vận chuyển này gồm một bàn nghiêng được điều khiển từ xa bởi một động cơ bánh răng nhằm điều chỉnh dòng liệu bên trong máy nghiền. Lực ép của trục đè lên vỏ nhiều lần cho phép giảm lực ép cần thiết để giảm điện. Sau khi chuyển vào vùng nghiền của vỏ và con lăn giữa vỏ máy, liệu nghiền được đẩy về phía trước bởi trọng lực rơi vào đáy trong của gàu tải cấp liệu cho máy phân ly khí động.

Cần lưu ý rằng, các hệ thống máy nghiền ximăng nói trên đều được cấp khí nóng 300° ± 50°C nên độ ẩm của phụ gia cho phép đến 8% so với độ ẩm của không khí. Trường hợp độ ẩm của phụ gia vượt quá 8% thì có thể phải được phơi sấy sơ bộ hoặc phải tăng nhiệt độ của khí nóng cấp cho máy nghiền. Mức tiêu thụ điện của loại máy nghiền này có thể đến chỉ 24 – 27 kWh/tấn ximăng. Tuy nhiên đây là một loại máy nghiền mới mà các phụ tùng đều do người bán cấp nên cần được tính toán trong chọn lựa cho phù hợp với hoàn cảnh cụ thể và giá đầu tư trạm nghiền.

Cũng có thể chọn hệ thống máy nghiền bi 2 ngăn cộng với máy nghiền ép 2 trục ở phía trước của hãng Polysuis (Đức) như ở Trạm nghiền ximăng Hải Vân (công suất 60 vạn T/năm) ở Đà Nẵng. Hệ thống nghiền này vượt năng suất thiết bị (62 vạn T/năm) với độ mịn 3200 blaine và nhiệt độ của ximăng không quá 80°C cũng là một hệ thống nghiền ximăng cần được tham gia nghiên cứu trong chọn lựa đầu tư.

Tóm lại, việc chọn lựa hệ thống thiết bị cho một dây chuyền nghiền ximăng PCB hay ximăng Portland – puzolan là tùy thuộc yêu cầu đặt ra trong đầu tư: Năng suất, trình độ công nghệ, tính bền vững, ổn định chất lượng ximăng, khả năng và kinh nghiệm vận hành và mức vốn đầu tư có khả thi huy động.

3. Công đoạn đồng nhất ximăng, dự trữ và đóng bao xuất xưởng: Thiết bị công nghệ chủ yếu của công đoạn này là hệ thống các silô chứa theo chủng loại ximăng, hệ thống khí nén sục trộn đảo và chống vón ximăng, hệ thống rút và xuất ximăng bột, cấp cho các két đóng bao, hệ thống các máy đóng bao và khí nén kèm theo và hệ thống xuất ximăng bao theo ôtô và toa xe, xà lan nếu có. Máy quạt sạch bề mặt bao ximăng và các máy lọc bụi trong suốt dây chuyền cũng phải lựa chọn thể loại phù hợp và hiệu suất lọc bụi cao để đảm bảo môi trường sản xuất và xung quanh nhà máy.

4. XIMĂNG PORTLAND - XỈ LÒ CAO

4.1. Bản chất của xỉ lò cao

Xét về thành phần thì đây cũng là một dạng của ximăng Portland hỗn hợp. Nhưng xét về bản chất của phụ gia thì có thể nói đây cũng là một dạng của ximăng Portland - puzolan vì xỉ lò cao là puzolan nhân tạo. Mặc dầu vậy, khi nghiên cứu kỹ hơn về thành phần khoáng và thành phần hóa cũng như khả năng thể hiện hoạt tính thủy lực trong điều kiện thuận lợi nhất thì mới thấy rằng bản chất xỉ lò cao cũng là một loại chất dính kết độc lập. Chính vì đặc tính này mà các nhà khoa học ximăng của thế giới gọi nó bằng một cái tên riêng là ximăng xỉ lò cao hay là ximăng Portland – xỉ lò cao, nếu sử dụng clinker Portland có hệ số bão hòa vôi (LSF) cao để kích thích tính dính kết của xỉ. Còn trường hợp dùng dung dịch kiềm hoặc kiềm thổ để khơi dậy tính dính kết của xỉ thì nó là một chất dính kết độc lập là quá rõ ràng.

Quả vậy, có nhiều giải pháp kích thích hoạt tính dính kết của xỉ lò cao. Nhưng để thấy rõ khả năng dính kết của xỉ lò cao, trước hết chúng ta hãy nghiên cứu thành phần hóa và nhất là thành phần khoáng của xỉ.

Trước hết có thể nói rằng, xỉ lò cao gang thép cũng là một dạng clinker ximăng Portland kiềm thấp được nung bằng phương pháp nấu chảy chứ không phải bằng phương pháp kết luyện. Nếu được hạt hóa và làm lạnh nhanh, xỉ lò cao chứa đến 90 – 95% pha thủy tinh, trong đó có một số thành phần khoáng clinker Portland và dung dịch rắn của chúng. Đó là các khoáng β–C_2S, CS, CA, C_2A, C_2F, CF, CAS, CAM, v.v... cùng dãy dung dịch rắn của chúng trong đó oxit nhôm vừa ở dạng phối trí 4, vừa ở dạng phối trí 6 đối với oxy [13]. Vì vậy mức độ hoạt tính của hàm lượng Al_2O_3 của xỉ lò cao đạt tới mức 100%. Sau đây là thành phần hóa và hệ số kiềm tính, hệ số chất lượng của xỉ lò cao của một số nước (bảng 10):

Bảng 10

Các loại xỉ	Thành phần xỉ lò cao (%)										Hệ số bão hòa LSF (%)	Hệ số chất lượng (K)	Pha thủy tinh (%)	Hệ số T.lực K_{TL}
	SiO_2	$Al_2O_3+TiO_2$	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	SO_3	S	CaF_2				
1. Xỉ lò cao Thái Nguyên	34	16	14	0,9	40	8	1,0	0,4	–	–	40	1,72	75	1,88
2. Xỉ Rumani	35,0	11,3	0,75	–	40,0	7,8	0,28	2,0	–	–	41	1,61	96	1,69
3. Xỉ Anh	33,8	12,38	–	1,0	36,9	12,6	0,9	–	1,6	–	47	1,60	–	1,83
4. Xỉ Anh	26,1	26,3	–	1,2	40,0	3,3	0,3	–	2,2	–	43	2,49	–	2,67
5. Xỉ Liên Xô	37,87	11,02	0,35	0,51	39,89	5,88	1,75	1,01	0,59	–	40	1,50	88	1,50
6. Xỉ Liên Xô	38,26	13,53	0,35	3,10	37,74	2,77	2,42	0,10	0,32	–	37	1,30	97	1,59

Theo thành phần hóa và các hệ số thủy lực (K_{TL}), hệ số bão hòa (LSF), hệ số chất lượng (K) thì chúng ta thấy xỉ của Anh và Rumani tốt hơn xỉ lò cao của Liên Xô. Xỉ gang thép Thái Nguyên nếu được hạt hóa và làm lạnh nhanh thì cũng thuộc loại tốt (ở đây hệ số bão hòa được tính theo công thức tương tự (2):

$$LSF = \frac{\left(\sum MeO - 0,7SO_3\right).100}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65F_2O_3} \qquad (10)$$

trong đó Me – kim loại có hóa trị 2^+ trên thực tế theo thành phần hóa (bảng 10).

Vì thành phần khoáng (β, γ–C_2S, CS, CA, C_2A,...) chỉ có định tính, chưa có thiết bị định lượng chính xác nên chúng ta chỉ có điều kiện nghiên cứu chất lượng xỉ lò cao theo thành phần hóa và các chỉ tiêu chất lượng nêu ở bảng 10.

Chúng tôi muốn lưu ý thêm rằng, oxit manhezi (MgO) ở đây không ở thể tự do (dạng Perielaz) mà ở dạng hợp chất pha thủy tinh như CAM, CMS,... nên khi được kích thích bởi dung dịch các kiềm và kiềm thổ, sunphat (SO_4^{2-}) đặc biệt là có gia nhiệt trong điều kiện cỡ hạt vi mịn (≥ 4000 blaine) chúng cũng thể hiện tính dính kết như một số khoáng khác như γ–C_2S, CS,... mà không gây trương nở thể tích nguy hiểm đến bêtông[1]. Vì vậy trong sản xuất các loại ximăng xỉ, tùy theo mac và chủng loại người ta có thể pha tới 60 – 90%. Trong các chủng loại ximăng này clinker Portland hoặc ximăng PC chỉ đóng vai trò như phụ gia hoạt hóa xỉ lò cao.

4.2. Ximăng Portland tro bay và ximăng Portland - xỉ ở Việt Nam và trên thế giới

Hiện nay có nhiều nước trong khu vực và trên thế giới tro bay của các nhà máy nhiệt điện cũng được sử dụng khá nhiều trong sản xuất ximăng Portland hỗn hợp như xỉ lò cao. Những số liệu thống kê ở bảng 11 chứng minh điều đó.

---

[1] Tuy nhiên ở Mỹ người ta sử dụng một số loại xỉ chứa MgO (> 10%) để sản xuất ximăng không co và ximăng giãn nở nhẹ [6].

Bảng 11

Nước	Tỷ lệ tro bay (%) trong ximăng hỗn hợp	Tỷ lệ xỉ lò cao (%) trong ximăng hỗn hợp
1. Malaysia	6 – 50	6 – 70
2. Philippine	Đến 40	Không giới hạn
3. Trung Quốc	15 – 50	20 – 70
4. Hàn Quốc	5 – 30	25 – 65
5. Nhật Bản	5 – 30	5 – 70
6. Châu Âu	Đến 55% đ/v Cem. loại IV	Đến 95% đ/v Cem. loại III
7. Ấn Độ	15 – 35	25 – 70
8. Nga	–?	≤ 80
9. Mỹ	–?	35 – 80
10. Việt Nam	10 – 40	20 – 60

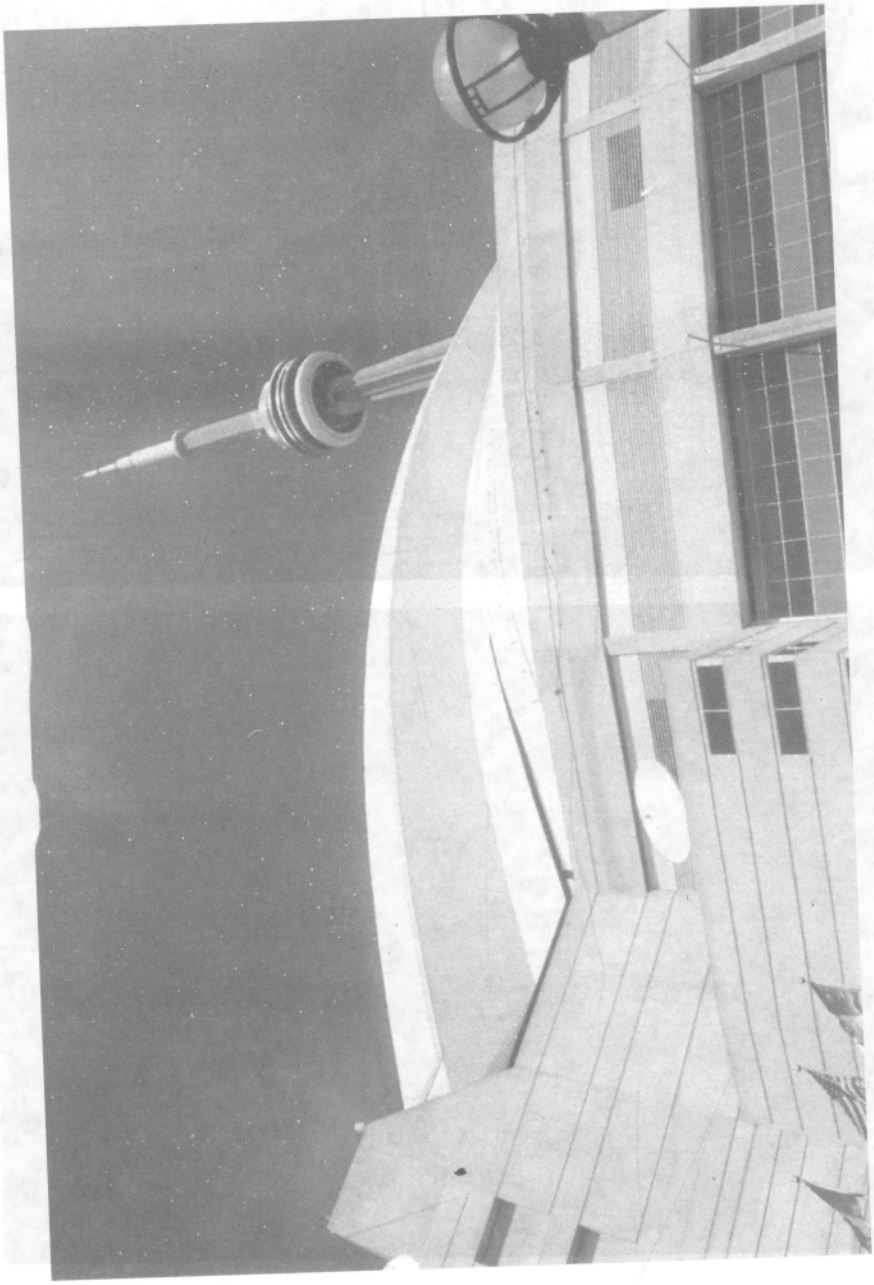
Riêng ở Nhật Bản tiêu chuẩn JIS R4221:1997 quy định 3 loại ximăng Portland – xỉ như sau: Loại A tỷ lệ xỉ: 5–30%, loại B tỷ lệ xỉ: 30–60% và loại C: xỉ chiếm 60–70%. Còn ở Mỹ loại A pha xỉ đến 35%, loại B pha: 35–80% và loại C pha ≥ 85%. Chất lượng xỉ lò cao được quy định tại tiêu chuẩn ASTM C989 và yêu cầu trị số modun[1]

Một vài công trình sử dụng ximăng – xỉ lò cao như ở hình 13. Xỉ làm cho bêtông có màu sáng hơn sau khi xử lý, làm tăng tính thẩm mỹ của công trình, làm tăng hiệu quả của phụ gia màu.

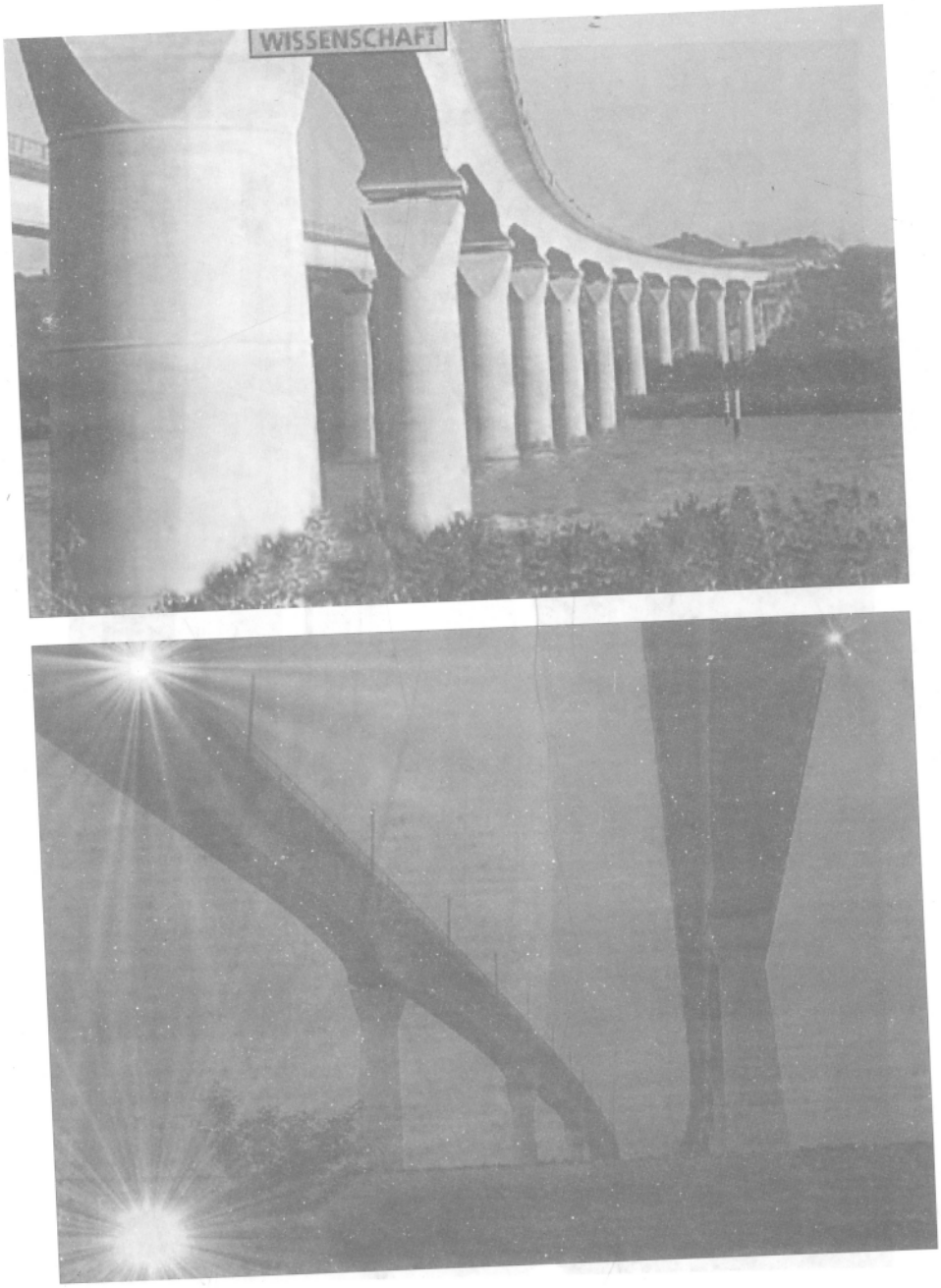
Ở Việt Nam chất lượng xỉ lò cao cũng đã có tiêu chuẩn 4315–1986 quy định. Vì chưa có công nghệ hạt hóa và làm lạnh nhanh nên tiêu chuẩn này quy định cho phép hàm lượng cỡ cục lớn hơn 100 mm tới 5% và độ ẩm của xỉ quy định thỏa thuận với bên tiêu thụ, tức là phương pháp thu hồi xỉ còn thủ công và chưa có công nghệ hạt hóa, làm lạnh nhanh và xử lý độ ẩm.

---

[1] Theo [6].



Hình 13a. Tòa nhà Skydome tại Toronto (Canada) xây dựng năm 1989 sử dụng bêtông – xỉ trong đó xỉ hạt cao đã thay thế 25% ximăng Portland.



Hình 13b. **Ximăng Portland – xỉ dùng trong xây dựng cầu trên đường tàu hỏa cao tốc ở vùng Địa Trung Hải.**

Còn chất lượng ximăng Portland – xỉ thì được chia làm 5 loại mac: M-20, M-25, M-30, M-35 và M-40. Chỉ tiêu cường độ nén chỉ quy định cho R_{28} phải đạt theo mac. Thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 45 phút và kết thúc không muộn hơn 10 giờ. Độ mịn chung cho cả 5 loại mac đều không được lớn hơn 15% trên sàng 0,08 mm, lượng mất khi nung không vượt 5%, độ ổn định thể tích xác định theo Chatelier không vượt quá 10 mm và hàm lượng SO_3 không được lớn hơn 3%. Tiêu chuẩn này đã quá cũ vì chưa được phân chia ra 3 loại theo các tỷ lệ xỉ khác nhau phù hợp với tính chất và yêu cầu sử dụng của ximăng như ở các nước trên thế giới. Do đó tỷ lệ (%) các quy định về độ mịn, hàm lượng SO_3, ... chưa phù hợp.

4.3. Công nghệ sản xuất ximăng Portland – xỉ lò cao

Nhu cầu sử dụng thực tế đòi hỏi cần sản xuất nhiều loại ximăng Portland – xỉ và do yêu cầu công nghệ hoạt hóa (kích thích tính dính kết) của xỉ lò cao nên công nghệ sản xuất ximăng Portland – xỉ có hai đặc điểm khác với công nghệ sản xuất ximăng Portland – puzolan là:

1) Cần có quy định chất lượng của clinker mà cụ thể là hệ số bão hòa vôi của nó phải bằng hoặc lớn hơn 95% (LSF ≥ 95%). Trường hợp LSF < 95% thì có thể phải sử dụng phối hợp thêm với vôi sạch có hàm lượng phù hợp tính theo CaO. Cũng tương tự, cần quy định chất lượng của thạch cao theo hàm lượng SO_3 (SO_3 của thạch cao phải ≥ 40%), bởi vì có loại ximăng Portland – xỉ phải pha tới 7% SO_3 để vừa hoạt hóa xỉ, lại vừa tạo hệ số giãn nở nhẹ hoặc không co cho ximăng.
2) Ximăng xỉ đòi hỏi độ mịn cao (3500 – 4500 blainc) trong điều kiện xỉ lò cao có độ ăn mòn cơ học đối với phụ tùng (con lăn, bàn nghiền hoặc lớp lót, bi đạn nghiền, v.v...) khá lớn. Vì vậy phải chọn lựa thể loại máy nghiền và máy phân ly cỡ hạt phù hợp. Có thể chọn máy nghiền đứng model LM... 2+2 của Hãng LOESCHE của Đức – Pháp hoặc máy nghiền kiểu HOROMILL của Pháp để lắp đặt cho trạm nghiền ximăng Portland – xỉ lò cao.

Tất nhiên xỉ lò cao phải là loại xỉ được hạt hóa, làm lạnh nhanh và phải được đánh giá chất lượng bằng các hệ số nói trên trước khi mua trong nước

hoặc nhập mua của nước ngoài theo đơn chào hàng và theo điều kiện kỹ thuật của hợp đồng. Cần tránh nhập mua những loại xỉ lò cao mà các nước không sử dụng, loại ra.

Việc sản xuất và sử dụng các chủng loại ximăng Portland – xỉ lò cao không những giảm thiểu được khí thải CO_2 cho môi trường do giảm bớt tỷ lệ clinker sản xuất trong nước mà còn tiết kiệm được nguyên liệu (đá vôi, đất sét,...) cho sản xuất ximăng lâu dài vì trữ lượng đá vôi của ta tuy không ít nhưng cũng không nhiều.

4.4. Phạm vi sử dụng ximăng Portland – xỉ

Ngoài những ưu việt như tỏa nhiệt, tính bền sunphat cao, ximăng Portland – xỉ thậm chí có độ bền chịu mài mòn cơ học lớn, chịu nhiệt tốt, độ chống thấm khá, lại không co, thậm chí có giãn nở nhẹ khi đủ hàm lượng sunphat (SO_3) nên các chủng loại ximăng Portland – xỉ được sử dụng khá rộng rãi, trong các trường hợp sau đây:

1. Dùng để đổ bêtông khối lớn;
2. Dùng để sản xuất bêtông chịu nhiệt tới 700 – 800°C;
3. Dùng để thi công các công trình ngầm có nồng độ sunphat (SO_4^{2-}) lớn hơn 400 mg/lit;
4. Dùng để sản xuất loại bêtông không co hoặc giãn nở nhẹ với hàm lượng SO_3 hợp lý (đến 7%);
5. Dùng để thi công bêtông mặt cầu, đường bộ, đường bay do tính bền mài mòn cơ học lớn;
6. Dùng để bơm trám các giếng khoan sâu, xử lý các hang catster có yếu tố ăn mòn sunphat và sunphat manhê, v.v...
7. Do ximăng – xỉ có màu xanh lơ dễ chịu, chủng loại ximăng này cũng được sử dụng để xây trát và đổ bêtông mái nhà hát, câu lạc bộ văn hóa, v.v. ..

Lĩnh vực sử dụng cần phải được xem xét thận trọng là lĩnh vực bêtông đê, đập có mực nước dao động lên xuống hàng ngày, vì sản phẩm đóng rắn của ximăng – xỉ có nhiều gel.

5. XIMĂNG PORTLAND BỀN SUNPHAT

Như trên đã nói, các loại ximăng Portland – puzolan và Portland – xỉ đều là những loại ximăng bền sunphat cao. Tuy nhiên có một điểm yếu của hai loại ximăng này là sản phẩm đóng rắn đều có nhiều gel nên dễ dàng trương nở khi gặp nước và cũng dễ dàng mất nước để co ngót lại lúc gặp nắng hanh khô. Vì vậy hai loại ximăng nói trên không thể sử dụng để thi công các đê đập ngăn mặn có thủy triều lên xuống thường ngày và các công trình thủy nông có mực nước lên xuống luôn. Do đó người ta buộc phải sản xuất thêm loại ximăng Portland bền sunphat.

5.1. Nguyên lý kỹ thuật sản xuất ximăng bền sunphat

Nguyên lý này nẩy sinh ra từ thực tế sử dụng ximăng Portland thông dụng (PC) để xây dựng các công trình có tiếp xúc với ion sunphat SO_4^{2-}. Sau một thời gian 5 – 7 năm thấy có hiện tượng nứt vỡ bêtông. Lấy mẫu bêtông nứt vỡ đi phân tích thấy có những hợp chất chứa nhiều sunphat dạng $C_3A.CaSO_4.xH_2O$ và $C_3A.3CaSO_4.yH_2$, trong đó x dao động 12 – 14 và y dao động đến 31 – 32 phân tử nước. Phân tích nhiệt vi sai (DTA) mẫu bêtông có nhiều sunphat thấy có điểm (pic) thu nhiệt ở nhiệt độ 110 – 150°C. Đem sấy ở 60°C thì số phân tử nước chỉ còn 20, tiếp tục sấy đến 110°C thì số phân tử nước chỉ còn 8. Nâng nhiệt độ sấy lên 145°C thì chỉ còn 6 phân tử nước và tiếp tục sấy đến 200°C thì nước chỉ còn 2 phân tử. Đưa mẫu đá ximăng và bêtông nứt vỡ vào phân tích rơnghen pha thì thấy xuất hiện "pic" khá mạnh tại 4,48 Å. Về sau có nhiều nhà khoa học cho nhiều mẫu ximăng khác nhau đóng rắn trong môi trường sunphat với nồng độ ion SO_4^{2-} khác nhau đều đi đến kết luận rằng, hợp chất có thành phần $C_3A.3CaSO_4.(31–32)H_2O$ chính là sản phẩm của kết quả tác dụng của hydro aluminat canxi (C_3AH_6) với các ion Ca^{2+} và SO_4^{2-} của môi trường mà thành:

$$C_3AH_6 + 3Ca^{2+} + 3\,SO_4^{2-} + (25 - 26)H_2O = C_3A.3CaSO_4.(31 - 32)H_2O$$

Người ta đặt tên cho nó là "ettringit" và chính sự hình thành của nó ở trong các lỗ xốp và vi mao đã gây nứt vỡ đá ximăng và bêtông. Ngoài ettringit ra người ta còn phát hiện thêm sunphat canxi được hình thành do phản ứng của $Ca(OH)_2$ của đá ximăng và bêtông với ion SO_4^{2-} của môi trường cũng gây nứt vỡ bêtông nhưng với hiệu lực bé hơn ettringit do hệ số nở của $CaSO_4.2H_2O$ so với $Ca(OH)_2$ có ít hơn ettringit so với C_3AH_6.

Từ phát hiện nguyên nhân gây nứt vỡ đá ximăng và bêtông nói trên người ta đã đề ra nguyên lý kỹ thuật sản xuất ximăng Portland bền sunphat là hạn chế hai thành phần khoáng của clinker Portland là C_3A và C_3S. Nhưng hạn chế bao nhiêu cho vừa mà vẫn đảm bảo được mac ximăng cũng phải qua quá trình nghiên cứu chế tạo và khảo nghiệm thực tế. Cho đến những năm 1950 thì công nghệ sản xuất chủng loại ximăng Portland bền sunphat đã hoàn thiện [18]. Ở các nước SNG đã có nhiều công trình nghiên cứu quá trình ăn mòn của ximăng và bêtông [19–21] giúp cơ sở cho quá trình hoàn thiện công nghệ sản xuất chủng loại ximăng đặc chủng này.

Ngày nay trên thế giới người ta đã thống nhất sản xuất hai loại ximăng Portland bền sunphat. Đó là ximăng bền sunphat loại vừa và ximăng bền sunphat loại cao mà sự khác nhau giữa chúng là mức độ hạn chế hai khoáng hoạt tính cao nhất của clinker đã nói ở trên.

Để thấy rõ lý do tại sao trên thế giới người ta đưa ra chỉ tiêu hạn chế hàm lượng khoáng C_3A là 5% đối với ximăng bền sunphat loại vừa và 3% đối với ximăng bền sunphat loại cao chúng ta hãy xem trong hợp chất ettringit – (E) – $C_3A.3CaSO_4.(31–32)H_2O$ có bao nhiêu hàm lượng SO_3 (%)?

Chúng ta biết, phân tử lượng của C_3A là 270,

phân tử lượng của SO_3 là 80.

Trong hợp chất E cứ 270 gam C_3A đòi hỏi đến 240 gam SO_3. Như vậy cứ 1% khoáng C_3A cần đến 0,8889% SO_3 để trung hòa thành ettringit 100%.

5% C_3A cần đến $0,8889 \times 5 = 4,4445\%$ SO_3 để trung hòa thành E.

3% C_3A cần đến $0,8889 \times 3 = 2,6667\%$ SO_3.

Trong khi đó các tiêu chuẩn ximăng bền sunphat đều quy định hàm lượng SO_3 đến 3%. Như vậy quy đinh 3% C_3A đối với ximăng bền sunphat

loại cao là hoàn toàn đúng vì hàm lượng SO_3 có trong ximăng đã có khả năng trung hòa hết 3% C_3A để thành khoáng E. Vì vậy khi trong môi trường có thêm SO_4^{2-} thì không còn gì để gây hại. Còn 5% C_3A cho ximăng bền sunphat loại vừa thì còn thiếu 1,4445% SO_3 nên vẫn còn nguy cơ gây hại cho bêtông nhưng không nhiều vì bêtông có độ xốp nhất định để dung chứa phần mới thành tạo của khoáng E. Đây là ximăng bền sunphat loại vừa.

Như vậy với hàm lượng 8% C_3A theo quy định của TCVN 6067–1995 (còn thiếu đến 4,1112% SO_3) nên không đạt chất lượng ximăng bền sunphat loại vừa như nhiều nước trên thế giới quy định (ASTM, EN, GOCT, ...). Trong clinker ximăng Portland thông dụng (PC) hàm lượng khoáng C_3A được thiết kế bằng 8 ± 2%.

Đối với khoáng alit (C_3S) trong clinker Portland bền sunphat cũng được hạn chế trong phạm vi 50 ± 8% vì khoáng này nhiều hơn 58% thì sản phẩm hydrat có khá nhiều hydroxit canxi – $Ca(OH)_2$ là đối tác phản ứng với ion SO_4^{2-} của môi trường để tạo thành gips – $CaSO_4.2H_2O$ mà bản thân nó cũng làm tăng thể tích của đá ximăng và bêtông so với $Ca(OH)_2$.

Ngoài hai khoáng nêu trên, ximăng bền sunphat còn hạn chế tổng hàm lượng kiềm Na_2O + 0,658K_2O không vượt quá 0,6% và hàm lượng cặn không tan phải < 0,75[4], vì kiềm tác dụng với SiO_2 tạo thành silicat natri và silicat kali hòa tan trong nước và ăn mòn cốt thép. Để tăng độ bền sunphat, người ta còn pha vào phối liệu đến 4–6% bari oxit (BaO) hoặc pha vào ximăng 20 – 25% xỉ lò cao nghiền mịn [4].

5.2. Công nghệ sản xuất ximăng Porhand bền sunphat

Ở mục 5.1 chúng tôi đã mô tả nguyên lý công nghệ sản xuất chủng loại ximăng này. Tại đây chúng tôi trình bày thêm về chọn lựa nguyên liệu và thiết bị sản xuất.

- Muốn thực hiện được thành phần khoáng clinker cho ximăng bền sunphat loại thường ($C_3A \leq 5\%$, $C_3S \leq 58\%$) và loại cao ($C_3A \leq 3\%$, $C_3S \leq 50\%$) thì không những phải thiết kế và tính toán tốt bài phối liệu bột sống mà cần có chọn lựa loại nguyên liệu (chủ yếu là sét hoặc hỗn hợp loại sét) để hàm lượng Al_2O_3 trong sét hoặc hỗn hợp sét

không vượt quá 14 – 16% thì mới phối liệu được thành phần hóa của liệu sống và clinker. Riêng việc hạn chế hàm lượng kiềm trong ximăng bền sunphat các loại trên cũng đòi hỏi có sự chọn lựa nguyên liệu sét và loại than mà tro của nó ít kiềm ($K_2O + Na_2O$).

- Từ đòi hỏi hạn chế hàm lượng kiềm và thành phần khoáng nói trên đòi hỏi có sự kiểm tra nghiêm ngặt bán thành phẩm của các công đoạn sản xuất từ khâu nhập sét, than,... đến khâu kiểm tra thành phần hóa của liệu sống và clinker.
- Về thiết bị sản xuất và các công đoạn của nó thì không khác gì với dây chuyền sản xuất ximăng Portland thông dụng (PC).

5.3. Chất lượng của ximăng bền sunphat

TCVN 6069–1995 [1] phân chia ximăng bền sunphat làm hai loại với mỗi loại có hai mac là PC_S – 30, PC_S – 40 (loại thường) và PC_{HS} – 30, PC_{HS} – 40 đối với loại bền sunphat cao. Các chỉ tiêu về cường độ nén, độ mịn ximăng, thời gian đông kết, độ ổn định thể tích không có gì khác với ximăng PC. Tuy nhiên thành phần khoáng (C_3A, C_3S; tổng kiềm và hàm lượng cặn không tan) TCVN 6069 – 1995 quy định thấp hơn các tiêu chuẩn của nước ngoài như ASTM C 150.96 của Mỹ, GOCT 22266–76, của các nước SNG, v.v... các chỉ tiêu cụ thể của chất lượng hai loại ximăng bền sunphat theo CTVN. 6069 – 1995 được thống kê ở bảng 12.

5.4. Phạm vi sử dụng của ximăng bền sunphat

Tùy theo nồng độ của các yếu tố ăn mòn sunphat, manhê, ... trong môi trường mà đá ximăng và bêtông tiếp xúc, người ta quyết định chọn ximăng bền sunphat loại vừa hay loại cao.

- Thông thường nồng độ SO_4^{2-} của môi trường ≤ 400 mg/lít, hàm lượng Mg^{2+} < 100 mg/lít thì nên chọn ximăng bền sunphat loại vừa (tức là loại có $C_3A \leq 5\%$, $C_3S \leq 58\%$). Còn nếu nồng độ SO_4^{2-} và Mg^{2+} vượt các mức nói trên thì người ta thường chọn loại bền sunphat cao (tức là $C_3A \leq 3\%$, $C_3S \leq 50\%$).

- Ximăng bền sunphat được sử dụng để thi công bêtông cho các đê, đập ngăn mặn, các công trình biển, các công trình ngầm có sunphat, các đê đập thủy lợi ở vùng đất và nước có phèn chua, đê đập thủy lợi có mực nước dao động lên xuống thất thường, v.v...

Bảng 12

Các chỉ tiêu chất lượng	Mức quy định[1]			
	Loại thường		Loại cao	
	$PC_S - 30$	$PC_S - 40$	$PC_{HS}-30$	$PC_{HS}-40$
1. Lượng mất khi nung (%), không lớn hơn	3		3	
2. Hàm lượng MgO (%), không lớn hơn	5		5	
3. Hàm lượng SO_3 (%), không lớn hơn	3		2,3	
4. Hàm lượng khoáng C_3A (%), không lớn hơn	8/5		5/3	
5. Tổng khoáng ($C_4AF + 2C_3A$) (%), không lớn hơn	50		25	
6. Hàm lượng khoáng C_3S (%), không lớn hơn	50/58		–/<50	
7. Tổng kiềm ($Na_2O + 0,658\ K_2O$) (%), không lớn hơn	0,60		0,60	
8. Hàm lượng cặn không tan (RI) (%), không lớn hơn	1/0,7		1/0,7	
9. Độ nở sunphat (với 7%SO_3) sau 14 ngày (%), không lớn hơn	–		0,040	
10. Thời gian đông kết (phút): – Bắt đầu, không sớm hơn – Kết thúc, không muộn hơn	 45 375		 45 375	
11. Độ mịn của ximăng: – % còn lại trên sàng 0,08 mm, không lớn hơn – Tỷ diện (blaine, cm^2/g), không nhỏ hơn	 15 2500/3000	 12 2800/3200	 15 2500/3000	 12 2800/3200
12. Cường độ nén (N/mm^2), không nhỏ hơn: – Mẫu 3 ngày (R_3) – Mẫu 28 ngày (R_{28})	 11 30	 14 40	 11 30	 14 40

[1] Tử số là quy định của TCVN 6069 – 1995, mẫu số là quy định của các tiêu chuẩn nước ngoài.

6. XIMĂNG PORTLAND TỎA NHIỆT ÍT (PC_{LH})

6.1. Nguyên lý kỹ thuật sản xuất ximăng tỏa nhiệt ít

Qua thực tế thi công bêtông khối lớn người ta thấy có hiện tượng nứt rạn do nở và co nhiệt. Nguyên nhân của hiện tượng này cũng có thể do nhiều lý do khác nhau, nhưng chủ yếu là do quá trình hydrrat vội vã của ximăng có hàm lượng C_3S và đặc biệt là khoáng C_3A cao. Các sản phẩm đóng rắn của chúng không kịp sắp xếp vị trí một cách hài hòa, tức là quá trình kết cấu đá ximăng và bêtông dưới ảnh hưởng của nhiệt tỏa ra để lại nhiều khuyết tật về cấu trúc, tích giữ nội năng lớn, độ xốp "bố trí" không đồng đều, sự liên kết giữa các tinh thể, bán tinh thể và những hạt keo –gel chưa hợp lý và gắn kết thiếu vững chắc, thậm chí có thể gây "xung lực" với nhau, v.v...

Những khuyết tật nêu trên bao giờ cũng tự nó khắc phục một phần để giảm nội năng và tăng độ bền của kết cấu vật chất. Điều này kéo theo quá trình tái kết tinh, đùn đẩy nhau trong "đấu tranh" dành thế bền vững cho mình. Kết quả của quá trình này kéo theo sự giảm sút cường độ và co ngót thể tích. Đó là nguyên nhân của các vết nứt rạn đá ximăng và bêtông. Những vết nứt rạn này thường là cong vênh với độ lớn của khe nứt không đều nhau. Nhưng trong quá trình thi công bêtông khối lớn nhiều khi có xác suất khá lớn có sự trùng lặp của các khuyết điểm chế tạo bêtông không được đều về tỷ lệ ximăng, nước, phân bổ cỡ hạt đá sỏi, v.v... với quá trình đổ rót và bản thân của ximăng nên cũng có nhiều khi có một số đường nứt rạn không cắt nhau mà lại tương đối thẳng hàng hoặc cách đều nhau làm cho các kỹ sư kiểm tra chất lượng công trình ngạc nhiên và khó hiểu.

Để ngăn ngừa và hạn chế hiện tượng nêu trên người ta cho phụ gia làm chậm lại quá trình đông kết hoặc sử dụng loại ximăng tỏa nhiệt ít, tức là loại ximăng Portland tỏa nhiệt ít, đó là loại ximăng Portland có hạn chế hàm lượng các khoáng hoạt tính cao như C_3A và C_3S. Cách thứ nhất chỉ hạn chế được độ tỏa nhiệt trong vòng 24 giờ, sau đó (3 ngày, 7 ngày và 28 ngày, v.v...) thì độ tỏa nhiệt vẫn tùy theo sự có mặt với hàm lượng cao của các khoáng nêu trên. Còn cách thứ hai mới ngăn ngừa độ tỏa nhiệt lâu dài.

Như vậy nguyên lý kỹ thuật sản xuất ximăng Portland tỏa nhiệt ít là cần thiết kế một hàm lượng các khoáng clinker để vừa hạn chế được mức tỏa nhiệt nhưng vừa đảm bảo được mac ximăng cho mac bêtông. Muốn thế phải nắm biết phương trình tính nhiệt tỏa gần đúng do hydrat của các khoáng clinker theo Copeland L.E và Kantro D.L. đã đưa ra như sau [6]:

$$Q_H = a_h.C_3S + b_h.C_2S + C_h.C_3A + d_h.C_4AF, \text{ (Cal/gam)} \qquad (11)$$

trong đó các hệ số a_h, b_h, c_h. d_h là hệ số tỏa nhiệt hay là độ nhiệt tỏa riêng đặc trưng cho các khoáng clinker trong quá trình hydrat của chúng (Cal/g khoáng) ở những thời gian 1 ngày, 3 ngày, 28 ngày, v.v...

Phương trình này đã được các nhà khoa học Nga kiểm chứng và xác định các hệ số tỏa nhiệt của từng loại khoáng như ở bảng 13.

Bảng 13

Nhiệt hydrat của ximăng (Q_H)	Hệ số tỏa nhiệt riêng của các khoáng			
	$a_h(C_3S)$	$b_h(C_2S)$	$C_h(C_3A)$	$d_h(C_4AF)$
Q_H của mẫu 3 ngày	0,929	0,159	1,517	–0,119
Q_H của mẫu 7 ngày	1,093	0,231	2,099	–0,414
Q_H của mẫu 28 ngày	1,142	0,153	2,999	0,140
Q_H của mẫu 3 tháng	1,183	0,230	2,453	0,332
Q_H của mẫu 6 tháng	1,145	0,445	2,457	0,312
Q_H của mẫu 12 tháng	1,269	0,532	2,525	0,400

Căn cứ vào hệ số tỏa nhiệt riêng của từng khoáng, căn cứ vào hoạt tính thủy lực (cường độ nén) của chúng người kỹ sư phụ trách kỹ thuật thi công bêtông khối lớn cộng tác với kỹ sư chế tạo phối liệu để thiết kế chọn lựa một phương án thành phần khoáng của ximăng ít tỏa nhiệt rồi đặt hàng cho nhà máy ximăng sản xuất cung cấp.

6.2. Công nghệ sản xuất ximăng Portland tỏa nhiệt ít

Nhiệm vụ của người sản xuất là căn cứ vào mac ximăng và thành phần khoáng đặt hàng của công trình mà chọn lựa nguyên liệu và đề ra phương án kỹ thuật sản xuất, tức là phương án phối liệu và chương trình kiểm tra sản xuất để đảm bảo được yêu cầu của khách hàng.

Vì các lô ximăng đặc chủng như thế này thường không vượt quá 5000 tấn một đơn đặt hàng/năm nên các nhà máy ximăng có công suất lớn hơn 3000 tấn/ngày rất khó sản xuất. Tuy nhiên người ta cũng sản xuất được bằng cách chế tạo bột sống phối liệu gấp ba lần 5000 tấn ximăng rồi vẫn cấp cho lò "ăn" liệu này và tăng cường gấp ba lần số mẫu kiểm tra chất lượng clinker cho đến khi nào đạt các chỉ tiêu chất lượng theo thết kế thì người ta mới xả ra bãi thu nhận đủ 10 000 tấn clinker (gấp đối đơn đặt hàng). Sau đó người ta mới dừng máy nghiền ximăng PC hoặc PCB đang nghiền rồi dùng clinker ít tỏa nhiệt nghiền "súc" máy và cũng tăng số mẫu kiểm tra thành phần hóa gấp ba lần cho đến khi nào đạt thành phần thiết kế mới cho đóng bao. Và tại máy đóng bao cũng phải dùng giải pháp "súc rửa" như trên. Làm như thế phải có giá thành cao gấp rưỡi giá ximăng thường mới làm được. Đặt hàng cho các nhà máy công suất 30 hoặc 60 vạn tấn/năm thì giá thành có thể thấp hơn, nhưng các khâu kiểm tra chất lượng lại phải được tăng cường nhiều hơn so với các nhà máy công suất lớn, vì, thông thường các nhà máy công suất nhỏ thì trình độ kiểm tra sản xuất lại thấp hơn các nhà máy công suất lớn.

Đó là những khó khăn có khả năng khắc phục được trong công nghệ sản xuất chủng loại ximăng tỏa nhiệt ít nói riêng và các chủng loại ximăng đặc biệt nói chung. Tổng tỷ lệ tiêu dùng cho các loại ximăng đặc biệt khoảng chừng chỉ đến 1% trong tổng sản lượng ximăng hàng năm (ví dụ tổng nhu cầu ximăng cho năm 2005 là 30 triệu tấn thì tổng sản lượng các chủng loại ximăng đặc biệt chỉ đến 30 vạn tấn/năm). Nhưng chưa ai giám đầu tư một dây chuyền chuyên sản xuất các chủng loại ximăng đặc biệt, vì lý do là các đơn đặt hàng các chủng loại ximăng này không ổn định mà tỷ suất đầu tư dây chuyền thiết bị (kể cả các phương tiện và thiết bị tự động hóa kiểm tra sản xuất) thì cao hơn một dây chuyền sản xuất ximăng PC bình thường. Riêng kho chứa nguyên liệu và kho (silô) chứa clinker và ximăng cũng phải tăng thêm nhiều so với yêu cầu của dây chuyền sản xuất ximăng thông dụng (PC hoặc PCB).

6.3. Chất lượng ximăng Portland tỏa nhiệt ít

Chất lượng ximăng tỏa nhiệt ít được đánh giá bằng thành phần khoáng (theo tính toán), lượng nhiệt tỏa ra trong các chu kỳ (1 ngày, 3 ngày, 7 ngày, 28 ngày) hidrat và đóng rắn ximăng. Ngoài ra các chỉ tiêu cơ – lý của ximăng vẫn đánh giá bình thường như ximăng PC.

Ở nước ta có TCVN 6069 – 1995 phân chia ximăng tỏa nhiệt ít ra làm hai loại: loại tỏa nhiệt ít được ký hiệu PC_{LH} – 30A, và loại tỏa nhiệt vừa có hai mac là PC_{LH} – 30 và PC_{LH} – 40 với 12 chỉ tiêu ghi ở bảng 14:

Bảng 14

Các chỉ tiêu chất lượng của ximăng tỏa nhiệt ít (mức quy định) (theo TCVN 6064 – 1995)	Mức quy định		
	PC_{LH} – 30A	PC_{LH} – 30	PC_{LH} – 40
1. Hàm lượng khoáng C_3A(%), không lớn hơn	7	–	–
2. Hàm lượng khoáng C_3S (%), không lớn hơn	35	–	–
3. Hàm lượng khoáng C_2S (%), không lớn hơn	40	–	–
4. Hàm lượng khoáng C_4AF (%), không quy định	–	–	–
5. Hàm lượng MgO (%), không lớn hơn	5	5	5
6. Hàm lượng SO_3 (%), không lớn hơn	2,3	–	–
7. Lượng mất khi nung (MKN, %), không lớn hơn	2,5	–	–
8. Độ ổn định thể tích theo Chatelier (mm), không lớn hơn	10	10	10
9. Nhiệt lượng thủy hóa (hydrat) (Cal/gam), không lớn hơn:			
– Mẫu 7 ngày	60	70	70
– Mẫu 28 ngày	70	80	80
10. Cường độ nén (N/mm^2), không nhỏ hơn:			
– mẫu 7 ngày	18	21	28
– Mẫu 28 ngày	30	30	40
11. Thời gian đông kết:			
– Bắt đầu (phút), không sớm hơn	45	45	45
– Kết thúc (giờ), không muộn hơn	10	10	10
12. Độ mịn của ximăng:			
– % còn lại trên sàng 0,08 mm, không lớn hơn	15	15	15
– Tỷ diện (bề mặt riêng, blaine, cm^2/g), không nhỏ hơn	2500	2500	2500

6.4. Phạm vi sử dụng của ximăng tỏa nhiệt ít

- Ximăng Portland tỏa nhiệt ít được sử dụng cho bêtông khối lớn làm các đê, đập thủy điện, thủy lợi,...
- Ximăng tỏa nhiệt ít cũng có thể sử dụng như ximăng bền sunphat do thành phần khoáng của loại PC_{LH} – 30A tương tự như ximăng bền sunphat.

7. XIMĂNG PORTLAND MAC CAO

Ximăng Portland có cường độ kháng nén (R_{28}) của mẫu tiêu chuẩn đóng rắn 28 ngày đạt từ 60N/mm^2 trở lên được gọi là ximăng mac cao. Sở dĩ gọi như vậy là vì ximăng alumin cũng có thể đạt mac 60 và hơn nữa nhưng không ổn định theo thời gian.

7.1. Kỹ thuật sản xuất ximăng Portland mac cao

Theo các tài liệu của nước ngoài và kết quả nghiên cứu của Viện VLXD thuộc Bộ Xây dựng thì clinker ximăng Portland mac cao phải có các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker và thành phần khoáng như ở bảng 15.

Bảng 15

Chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker			Cường độ của ximăng (N/mm^2)		
LSF (%)	M_S	M_A	R_3	R_7	R_{28}
97 ± 1	2,6 ± 0,1	1,5 ± 0,2	≥ 35	≥ 50	> 60
Thành phần khoáng clinker (%)					
C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF	MgO	Cặn không tan
68 ± 2	10 ± 1	8 ± 1	10 ± 1	≤ 2	≤ 0,3

Từ thành phần khoáng nêu trên người ta tính ra được thành phần hóa của clinker bằng các phương trình sau đây:

$$\left.\begin{aligned}
&\%\ CaO = 0{,}7369.C_3S + 0{,}6512.C_2S + 0{,}6222.C_3A + 0{,}4609.C_4AF + fCaO\\
&\%\ SiO_2 = 0{,}2631.C_3S + 0{,}3490.C_2S + f.SiO_2;\\
&\%\ Al_2O_3 = 0{,}3779.C_3A + 0{,}2098.C_4AF,\\
&\%\ Fe_2O_3 = 0{,}3292.C_4AF,\\
&\text{trong đó}\quad f.CaO \le 0{,}5\%;\ f.SiO_2 \le 0{,}3\%
\end{aligned}\right\}\quad (12)$$

Thành phần hóa trung bình của clinker ximăng mac cao (%) có thể như bảng 16.

Bảng 16

CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	MgO	R_2O	SO_3	Σ
67,0	5,12	3,30	21,65	< 0,50	≤ 2	≤ 0,6	≤ 0,3	< 100,47

Từ thành phần clinker như ở bảng 16, người ta lại tính ra các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker theo các công thức 1, 2 và 3, như sau:

$$LSF\ (\%) = \frac{(CaO + f.CaO - 0,7SO_3).100}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} = 97,8\%$$

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \frac{21,65}{5,12 + 3,30} = 2,57$$

$$M_A = \frac{5,12}{3,30} = 1,55.$$

Từ các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo nhận được, chúng ta cho phạm vi sai số tính toán, áp dụng hệ phương trình tam thức bậc nhất (5) với số liệu phân tích tin cậy thành phần hóa của các nguyên liệu: đá vôi, đá sét hoặc hỗn hợp đá sét, quặng sắt hoặc hỗn hợp quặng sắt và tro than, chúng ta có thể dùng máy tính Casio fx – 500A hoặc sử dụng phần mềm có sẵn dành cho bài tính phối liệu clinker trong máy vi tính để tính thành phần (%) tỷ lệ của các nguyên liệu đưa vào nghiền bột sống phối liệu cho sản xuất clinker ximăng Portland mac cao.

Ở đây chúng tôi đưa thêm các công thức tính các hệ số a, b, c, d của hệ phương trình tam thức bậc nhất (5) để bạn đọc có thể sử dụng máy tính cầm tay tính toán kiểm tra khi không có máy vi tính xách tay có sẵn phần mềm dành cho tính phối liệu. Công thức tính các hệ số a, b, c, d như sau:

$$\left.\begin{aligned}
&a_1 = 2,8(LSF).S_1 + 1,18\ A_1 + 0,65\ F_1 - C_1;\\
&b_1 = 2,8.(LSF).S_2 + 1,18\ A_2 + 0,65\ F_2 - C_2;\\
&C_1 = 2,8.(LSF).S_3 + 1,18\ A_3 + 0,65\ F_3 - C_3;\\
&d_1 = q.[(C_q - (2,8.LSF.S_q + 1,18\ A_q + 0,65\ F_q)];\\
&a_2 = S_1 - M_S.(A_1 + F_1); \qquad a_3 = 1;
\end{aligned}\right\} \quad (13)$$

$$\left.\begin{aligned}
&b_2 = S_2 - M_S.(A_2 + F_2); \qquad b_3 = 1;\\
&c_2 = S_3 - M_S.(A_3 + F_3); \qquad c_3 = 1;\\
&d_2 = q.[S_q - M_S(A_q + F_q)]; \qquad d_3 = 100 - q,\\
&q = \frac{p.A_d.n}{100.100},
\end{aligned}\right\}$$

trong đó S_1, A_1, F_1, C_1 – thành phần hóa SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 và CaO của đá vôi;

S_2, A_2, F_2, C_2 – >> SiO_2, Al_2O_3, F_2O_3 và CaO của đá sét (hoặc hỗn hợp của đá sét);

S_3, A_3, F_3, C_3 – >> SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 và CaO của quặng sắt;

S_q, A_q, F_q, C_q – >> SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 và CaO của tro than đốt lò;

q – tỷ lệ (%) tro than cám tham gia tạo khoáng clinker;

p – tỷ lệ than (%) sử dụng để nung 1 kg clinker ở trên;

A_d – tỷ lệ tro của than (%) sử dụng để đốt lò;

n – % của tro than tham gia tạo khoáng clinker, thường n = 98% đối với lò quay khô sản xuất clinker, n = 96% đối với lò đứng hiện tại.

Nếu đặt x là tỷ lệ đá vôi (dạng nung, tức là MKN = 0), y là tỷ lệ sét (hoặc hỗn hợp sét), ở dạng nung (MKN = 0), z là tỷ lệ quặng sắt dạng nung (MKN = 0) và q là tỷ lệ tro than tham gia tạo khoáng clinker thì ta luôn luôn có phương trình

$$x + y + z + q = 100\% \tag{14}$$

Sau khi tính được tỷ lệ % cho các nguyên liệu ở dạng nung (MKN = 0) thì ta có thể dễ dàng chuyển về tỷ lệ các nguyên liệu (%) ở dạng tươi và khô (ẩm bằng 0) dựa vào các công thức sau đây:

$$\left.\begin{aligned}
&\text{– Phần trọng lượng đá vôi: } \frac{x}{100 - MKN_d} = T_1\\
&\text{– Phần trọng lượng đất sét: } \frac{y}{100 - MKN_S} = T_2\\
&\text{– Phần trọng lượng quặng sắt: } \frac{z}{100 - MKN_F} = T_3
\end{aligned}\right\} \tag{15}$$

Sau khi tìm được T_1, T_2, T_3 thì chúng ta có thể dễ dàng chuyển về tỷ lệ thành phần (%) của các nguyên liệu hoặc hỗn hợp các nguyên liệu cần cân đong phối liệu sản xuất bột sống như sau:

$$\left.\begin{aligned} \%\ \text{Đá vôi (khô)} &= \frac{T_1 \times 100}{T_1 + T_2 + T_3} = x \\ \%\ \text{Đất sét (khô)} &= \frac{T_2 \times 100}{T_1 + T_2 + T_3} = y \\ \%\ \text{Quặng sắt (khô)} &= \frac{T_3 \times 100}{T_1 + T_2 + T_3} = z \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

Từ các công thức (16) chúng ta có tính bù trừ cho độ ẩm cho từng nguyên liệu theo công thức

$$x_w = \frac{x_k \times 100}{100 - w}, \quad (17)$$

trong đó x_w thành phần đá vôi ẩm;

x_k – thành phần (%) đá vôi khô;

w – độ ẩm trung bình thực tế của đá vôi trong kho, v.v...

7.2. Yêu cầu chất lượng các nguyên liệu cho sản xuất ximăng Portland mac cao

Chất lượng các nguyên liệu bao gồm đá vôi, đá sét và quặng sắt,... thỏa mãn các yêu cầu cần thiết cho sản xuất ximăng Portland nói chung vẫn có thể chưa đủ yêu cầu chất lượng để sản xuất ximăng mac cao. Lý do là để tiết kiệm nguyên liệu, các tiêu chuẩn quy định chất lượng đã để khoảng dao động rất lớn và thường quy định tối thiểu mà không quy định giá trị trung bình cần đạt được và không quy định giá trị tối đa. Với giá trị tối thiểu thì chỉ có thể sản xuất được loại ximăng Portland với mac bình thường, ví dụ PC–40 chẳng hạn chứ PC–50 chưa hẳn đã đạt an toàn.

Vậy thì yêu cầu chất lượng các nguyên liệu cho sản xuất ximăng Portland mac cao là những gì?

1. Trước hết là yêu cầu kỹ thuật đối với đá vôi là hàm lượng CaO phải không nhỏ hơn 54% và hàm lượng MgO không vượt quá 2%, hàm lượng SiO_2 phải nhỏ hơn 1%, nhiệt độ phân hủy carbonat (giải phóng CO_2) phải ở trong phạm vi ≤ 900°C, độ cứng của đá < 5 Morth, là loại đá vôi kết tinh thô, xốp, dễ nghiền. Đạt yêu cầu này có nhiều núi đá vôi ở khu vực Tràng Kênh (Hải Phòng) Bỉm Sơn (Thanh Hóa) Hoàng Mai (Nghệ An), Phủ Lý (Hà Nam), Quảng Bình và Hà Tiên (Kiên Giang).

2. Đối với đá /đất sét hoặc hỗn hợp của hai loại sét: yêu cầu sét dễ tơi, mịn, hàm lượng TiO_2 thấp (< 0,5%), hàm lượng kiềm (Na_2O + 0,658 K_2O) < 2%, P_2O_5 < 0,3 %, hàm lượng SiO_2 trung bình ≥ 66% (66 – 72%), hàm lượng Al_2O_3 = 15 – 16%, hàm lượng Fe_2O_3 ≤ 8%. Độ hoạt tính tốt, không lẫn quăk (thạch anh) tự do bất cứ cỡ hạt nào, mođun silic (M_S) phải lớn hơn hoặc bằng 2,8. Độ cứng của sét ≤ 3 Morth, độ ẩm ≤ 18%. Đạt yêu cầu này có hỗn hợp sét sông cấm (Hải Phòng) và poka Quỳ Khê, Pháp Cổ (Hải Phòng), sét Hà Chanh, Yên Mỹ và Cao Vân (Quảng Ninh), sét bắc thị xã Đồng Hới (Quảng Bình), v.v...

3. Đối với quặng sắt các loại: yêu cầu độ cứng ≤ 4,5 Morth, hàm lượng Fe_2O_3 = 40 – 65%, hàm lượng P_2O_5 < 0,5%, SO_3 < 0,5%, MgO < 2%,...

Nói chung yêu cầu chất lượng các nguyên liệu khá cao và rất ít nơi nào, địa điểm nào hội tụ được đồng bộ các nguyên liệu thỏa mãn chất lượng như vậy. Do đó không phải nơi nào cũng có đủ điều kiện nguyên liệu để sản xuất ximăng mac cao.

7.3. Quá trình công nghệ sản xuất ximăng Portland mac cao

Dây chuyền thiết bị sản xuất an toàn ximăng mac cao là phải dây chuyền lò quay phương pháp khô hiện đại, tự động hóa cao, có đủ trang bị và phương tiện thực hiện kiểm tra, kiểm soát sản xuất tốt và đồng đều ở mọi công đoạn sản xuất, kể từ khai thác, đồng nhất sơ bộ và nhập kho các loại nguyên-nhiên liệu đến công đoạn nghiền ximăng. Vì vậy nội dung và khối lượng công việc kiểm tra, kiểm soát các nguyên liệu, bán thành phẩm từng công đoạn và ximăng thành phẩm cao hơn, nhiều hơn so với sản xuất ximăng PC thông thường.

Các yêu cầu công nghệ cụ thể như sau:

1. Hệ số (hoặc hiệu suất) đồng nhất các nguyên - nhiên liệu thô ở trong kho (silô) chứa phải đạt 10: 1 ở mọi giờ sản xuất. Yêu cầu này đòi hỏi có kho đồng nhất nguyên liệu tốt.
2. Độ mịn của liệu sống phải đạt ≤ 10% trên sàng 0,08 mm để tăng khả năng hoạt tính phản ứng tạo khoáng clinker; yêu cầu này đòi hỏi máy nghiền liệu tốt và phân ly hiệu suất cao.
3. Hệ số đồng nhất bột liệu sống phải đạt 10: 1 hay độ chênh lệch hàm lượng $CaCO_3$ trong mọi mẫu kiểm tra theo giờ không vượt quá 0,2%; yêu cầu này đòi hỏi phải chọn kho đồng nhất bột liệu hoạt động liên tục quá trình trộn và rút liệu theo model CF.
4. Hiệu suất phân hủy carbonat của tháp tiền nung (calciner) không dưới 92% và 5 tầng siclôn trao đổi nhiệt hiệu quả cao.
5. Yêu cầu nhiên liệu đốt lò phải đảm bảo ngọn lửa dài để đảm bảo chiều dài cần thiết của zôn nung (≥ 10 – 12 m).
6. Yêu cầu môi trường nung phải là môi trường oxy hóa nhẹ (tức là tỷ lệ CO trong khí thải bằng 0% và O_2 trong khí thải đảm bảo ≥ 0,2%.
7. Yêu cầu dung trọng clinker phải đạt 1400 ± 50 g/lit trong mọi ca sản xuất và hàm lượng f.CaO < 0,5%, RI < 0,3%.
8. Yêu cầu làm lạnh clinker đạt hiệu suất cao và nhiệt clinker ra lò không lớn hơn 65°C cộng nhiệt độ môi trường.
9. Yêu cầu về thành phần khoáng, thành phần hóa và các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker phải đạt như ở bảng 15 và bảng 16.
10. Yêu cầu độ mịn ximăng phải đạt 4000 ± 200 blaine hoặc 6% trên sàng 0,08 mm.
11. Yêu cầu hàm lượng SO_3 của ximăng phải đạt 3 ± 0,5%.

7.4. Phạm vi sử dụng ximăng mac cao

1. Ximăng Porlland mac cao được sử dụng để đúc rót các loại bêtông mac cao như các khung dầm cầu có trọng tải lớn, kết cấu khung nhà cao tầng

(30 tầng trở lên); các công trình đòi hỏi chịu lực cao (các hầm tàu điện ngầm, công trình quốc phòng, kết cấu chịu lực các sân vận động lớn, v.v. ..) Để bêtông đạt chỉ tiêu độ sụt và mức chống thấm cần thiết, người ta sử dụng các loại phụ gia dẻo hóa và tăng khả năng chống thấm của bêtông.

2. Không được sử dụng ximăng mac cao để đúc, đổ bêtông khối lớn và các công trình có tác nhân ăn mòn sunphat.

8. XIMĂNG PORTLAND ĐÓNG RẮN NHANH

8.1. Nguyên lý kỹ thuật sản xuất ximăng Portland đóng rắn nhanh

Một loại ximăng được gọi là ximăng đóng rắn nhanh là cường độ nén của mẫu đóng rắn trong 24 giờ không ít hơn 20 N/mm^2, và mẫu đóng rắn 3 ngày đêm (72 ± 1 giờ) phải đạt không ít hơn 40 N/mm^2. Thỏa mãn điều kiện này không những là ximăng Portland mac cao mà còn là ximăng alumin có hàm lượng khoáng CA và C_2A hợp lý.

Như vậy kỹ thuật sản xuất ximăng Portland đóng rắn nhanh có trùng hợp với kỹ thuật sản xuất ximăng Portland mac cao ở mức độ về cường độ chịu nén ban đầu. Nhưng xét thành phần khoáng thì không hoàn toàn giống nhau, bởi vì để đóng rắn nhanh, ngoài giải pháp tăng độ mịn của ximăng, người ta còn tăng hàm lượng khoáng C_3A đến ≥ 10%. Mặc dầu vậy, nếu chỉ sử dụng giải pháp tăng độ mịn và tăng thành phần khoáng C_3A và C_3S cũng chưa an toàn cho ximăng Portland đóng rắn nanh. Vì vậy người ta buộc phải sử dụng thêm phụ gia đóng rắn nhanh, tức là phụ gia kích thích hoạt tính hydrat các khoáng ximăng và kích thích mầm kết tinh và tạo gel nhanh hơn bình thường. Đó là các muối $AlCl_3$, $BaCl_2$, $MnCl_4$, NaCl, v.v... chọn lựa phụ gia đơn hoặc phụ gia hỗn hợp của hai loại muối kim loại trên với tỷ lệ hợp lý để thời gian bắt đầu đông kết của ximăng không được sớm hơn 45 phút và kết thúc đông kết không sớm hơn 3 giờ.

Cơ chế làm việc của các phụ gia kích thích đóng rắn nói trên có thể mô tả tóm tắt như sau: Khi đưa một hoặc hỗn hợp của hai loại muối clorua ($AlCl_3$, $BaCl_2$, $MnCl_4$, NaCl,...) với tỷ lệ phù hợp thì sau khi phân ly các muối này thành các ion Me^{n+} và Cl^-, ngay lập tức nồng độ pH của môi trường ximăng – nước bị giảm sút. Điều này kích thích trực tiếp quá trình hydrat các khoáng C_3S, C_2S để bổ sung phần thiếu hụt nồng độ pH của "môi trường" do hiện tượng thành tạo hợp chất HO – Ca – Cl ngay trên bề mặt các hạt khoáng silicat canxi, làm cho quá trình phản ứng bề mặt được xúc tiến hơn.

Chúng ta đã biết rằng, quá trình phản ứng hydrat các khoáng ximăng là quá trình phản ứng bề mặt theo nguyên lý "bóc dần từng lớp" sản phẩm phản ứng ra khỏi bề mặt các hạt khoáng ximăng – tức là quá trình "topo – chemystry" [6]. Tốc độ thực hiện phản ứng, tức là tốc độ "bóc tách" ra khỏi bề mặt những sản phẩm đóng rắn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như nhiệt độ môi trường, áp suất bề mặt, tỷ lệ nước/ximăng, v.v... nhưng trực tiếp nhất là nồng độ pH của môi trường, điều kiện sắp xếp và "định vị" không gian của chúng trong kết cấu đá ximăng và bêtông. Các ion Me^{n+} và Cl^- của một số muối clorua kim loại đưa vào hệ ximăng – nước làm được hai nhiệm vụ: thúc đẩy nhanh quá trình phản ứng bề mặt tạo ra nhiều sản phẩm đóng rắn so với không có mặt của chúng nhưng lại làm chậm quá trình kết tinh và liên kết giữa các tinh thể với những hạt keo – gel trong một chừng mực thời gian nhất định ban đầu, tạo điều kiện hợp lý về thời gian và không gian cho kết cấu độ bền của đá ximăng và bêtông. Cơ chế này của các phụ gia bằng muối clorua một số kim loại đã làm cho ximăng mac cao có cường độ nén ban đầu (R_1, R_3) cao. Vì vậy mà kỹ thuật sản xuất ximăng đóng rắn nhanh phải áp dụng đồng thời cả ba giải pháp: tăng hàm lượng khoáng C_3A, C_3S, tăng độ mịn và đưa thêm một tỷ lệ hợp lý phụ gia công nghệ.

8.2. Tính chất hai mặt của ximăng đóng rắn nhanh và phạm vi sử dụng nó

Ưu việt của ximăng đóng rắn nhanh là vừa có cường độ cao (mac cao) lại vừa đóng rắn nhanh để xử lý kịp thời các sự cố đê điều, sự rò rỉ thất thoát của các giếng dầu, khí, cứu hộ các nguy cơ sụp đổ hoặc nghiêng ngả các công trình, v.v...

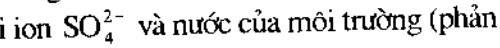
Nhưng nhược điểm của ximăng đóng rắn nhanh là có nhiều khuyết tật về cấu trúc, kết cấu của đá ximăng và bêtông do quá trình đóng rắn nhanh để lại, dù rằng các phụ gia đóng rắn nhanh có "phanh hãm" lại một bước như đã nói rõ tại phần cơ chế hoạt động của các phụ gia công nghệ này tại mục 8.1. Nhưng chỉ hãm một phần chứ không hãm tất cả (thả lỏng tự do) như ximăng thường. Vì vậy các khuyết tật về cấu trúc vẫn có nhiều, nhất là giai đoạn từ 1 đến 3 ngày. Nguyên lý cấu tạo của vật chất bao giờ cũng có xu thế ổn định

nhất về cấu trúc để có nội năng nhỏ nhất. Xu thế đó kéo theo quá trình tái sắp xếp, tái kết tinh khi mà đá ximăng và bêtông đã hóa cứng. Quá trình này thường làm giảm sút cường độ, tăng độ xốp, v.v... tạo điều kiện cho quá trình ăn mòn bêtông, ăn mòn cốt thép xẩy ra nhanh hơn.

Vì vậy ximăng đóng rắn nhanh không dùng để thi công các công trình bình thường mà chỉ dùng để xử lý các sự cố vết nứt rạn các đê đập, bít các rò rỉ nước, dầu khí, bít nhanh đột nhà, rò rỉ nước các khu vệ sinh của nhà nhiều tầng, chống đỡ tạm thời các sự cố nền, móng, v.v...

9. XIMĂNG PORTLAND GIÃN NỞ

– Nguyên lý kỹ thuật sản xuất ximăng Portland giãn nở là dựa vào hiện tượng trương nở thể tích mạnh của hợp chất etttringit (E.) – $C_3A.3CaSO_4.(31 – 32)H_2O$ là sản phẩm phản ứng của khoáng hydroaluminat canxi – C_3AH_6 với thạch cao (sunphat canxi) và nước. Thể tích của hợp chất E tăng hơn 3,17 lần so với thể tích của C_3AH_6:



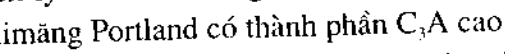
$$C_3AH_6 + 3CaSO_4.2H_2O + 20H_2O = C_3A.3CaSO_4.32H_2O$$

Vì khối lượng phân tử của C_3AH_6 chỉ là 378 g mà khối lượng phân tử của E đến 1254 g, tức là tăng 4,174 lần.

Hợp chất E cũng có thể tạo thành do phản ứng của C_3AH_6 với $Ca(OH)_2$ của đá ximăng với ion SO_4^{2-} và nước của môi trường (phản ứng ăn mòn ximăng):

$$C_3AH_6 + 3\,SO_4^{2-} + 3Ca(OH)_2 + 23H_2O = C_3A.3CaSO_4.32H_2O.$$

Hoặc E được tạo thành do phản của C_2AH_8 với $Al(OH)_3$ và SO_4^{2-}, nước của môi trường:



$$C_2AH_8 + 2Al(OH)_3 + 3\,SO_4^{2-} + 21H_2O = C_3A.3CaSO_4.32H_2O.$$

– Từ nguyên lý nêu trên chúng ta có thể sản xuất ximăng giãn nở bằng hai cách: trộn ximăng Portland có thành phần C_3A cao (≥ 10%) với thạch cao và phụ gia giãn nở hoặc trộn ximăng alumin với phụ gia thạch cao.

Tùy thuộc vào yêu cầu về mức độ giãn nở (%) tăng thể tích có thể điều chỉnh tỷ lệ % của 1 hoặc 2 trong 3 thành phần nêu trên để được ba loại ximăng giãn nở sau đây:

1. Loại ximăng không co, tức là loại ximăng giãn nở yếu, thể tích giãn nở vừa đủ để trừ khử được độ xốp tạo ra trong quá trình đóng rắn 28 ngày và còn thừa hệ số nở 0,1% so với ximăng Portland bình thường (PC);

2. Loại ximăng giãn nở vừa, có hệ số giãn nở sau 28 ngày đạt 0,2 – 1% thể tích tăng. Thành phần của ximăng giãn nở loại này gồm: 75 – 80% clinker Portland cao C_3A và 20 – 25% phụ gia giãn nở;

3. Loại ximăng giãn nở mạnh, còn gọi là ximăng "cường lực", có hệ số giãn nở sau 24 giờ đóng rắn đạt ≥ 0,15% và sau 28 ngày đạt hơn 1% thể tích tăng.

Phụ gia giãn nở thường là hỗn hợp ximăng alumin và thạch cao hoặc hỗn hợp vôi sống với thạch cao, hoặc hỗn hợp khoáng alunit $(K_2Al_6(OH)_{12}.(SO_4)_4$ nung với thạch cao [4].

Ximăng giãn nở có độ mịn rất cao (≥ 4500 blaine) để phản ứng tạo hợp chất E được thực hiện toàn phần.

Ở các nước SNG có ba mac ximăng giãn nở theo điều kiện kỹ thuật MPTY 21–42–69 là PC_N–40, PC_N–50 và PC_N–60. Thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 30 phút và kết thúc đông kết không chậm hơn 12 giờ [18].

– *Phạm vi sử dụng ximăng giãn nở:* ximăng Portland giãn nở dùng để:

1. Gia cố nền đất yếu bằng bêtông cọc nhồi với ximăng giãn nở;
2. Xử lý những lỗ hang hốc hoặc bưng bít kịp thời mạch nước ngầm dọc theo đê điều;
3. Hàn gắn các vết nứt bêtông sàn, trần, tường nhà ở;
4. Bơm trám sửa chữa các giếng khoan để kịp thời bít các lỗ thoát nước, hay dầu khí;
5. Có thể sử dụng ximăng giãn nở mạnh để phá đổ các móng, tường nhà kho, hàng rào chắn xây sai kỹ thuật hoặc không đúng thiết kế, v.v...

10. XIMĂNG TRẮNG VÀ XIMĂNG MÀU

– Ximăng trắng là ximăng hỗn hợp đặc biệt được nghiền mịn từ clinker Portland trắng với phụ gia tăng độ trắng như đá vôi trắng, quặng barit sạch, v.v...

Clinker Portland trắng là loại chinker Portland không có, hoặc có rất ít (≤ 1%) khoáng chảy có màu C_4AF và các tạp chất màu như MnO, MnO_2, Co, Cr_2O_3, v.v...

– Ximăng màu là hỗn hợp của ximăng trắng với một tỷ lệ nhỏ phù hợp (1 – 10%) các oxit hoặc muối của những kim loại màu như MnO_2, Fe_2O_3 – màu đỏ, Cr_2O_3 – màu xanh lá cây, K_2CrO_4 + $CuCl_2$ – màu vàng, MnO + $CuSO_4$ – màu xanh da trời, $TiCl_4$ – màu tím, $TiBr_4$ – da cam, v.v...

10.1. Yêu cầu về chất lượng các nguyên liệu sản xuất ximăng trắng và ximăng màu

1. Đá vôi để sản xuất ximăng trắng là loại đá vôi sạch, hàm lượng CaO ≥ 54%, hàm lượng MgO < 2% và không nhiễm các oxit màu như Fe_2O_3, MnO, Cr_2O_3, P_2O_5, v.v...

2. Đất/đá sét để sản xuất ximăng trắng phải là caolin trắng, mịn, hàm lượng Fe_2O_3 và các oxit màu < 2%, mica ít, độ trắng của caolin nguyên khai phải đạt ≥ 75%;

3. Đá vôi trắng làm phụ gia tăng độ trắng phải đạt độ trắng 80% (bột mịn ≥ 2500 blaine) so với bari sunphat tinh khiết ($BaSO_4$);

4. Thạch cao cũng phải là thạch cao sạch, không nhiễm bẩn sét và các tạp chất màu, hàm lượng SO_3 ≥ 42% và độ trắng không ít hơn 70%;

5. Các phụ gia khoáng bổ sung hàm chảy clinker như CaF_2, $NaSiF_6$, $BaSO_4$ cũng phải là các muối sạch, không lẫn các oxit hoặc các muối kim loại màu.

Sở dĩ phải sử dụng một hàm lượng nhỏ (0,2 – 1%) các phụ gia đơn hoặc hỗn hợp hai phụ gia khoáng hóa là để vừa hạ thấp độ nhớt của các khoáng chảy C_3A, C_2A, CMA, CA,... và bổ sung thêm một lượng khoáng chảy cần thiết để tạo được khoáng alít C_3S được thuận lợi khi không có hoặc có rất ít khoáng chảy có màu C_4AF,...

6. Nhiên liệu đốt lò để nung luyện clinker Portland trắng phải là các nhiên liệu ít tro như dầu MFO, DO, mazut, khí đốt tự nhiên mà ít lưu huỳnh (S < 1%).

10.2. Đặc điểm công nghệ sản xuất ximăng trắng

– Ximăng trắng kỵ các tạp chất màu nên công nghệ nghiền liệu sống, nghiền ximăng, thu nhận và pha chế các nguyên liệu phải sạch, hạn chế hết sức sự mài mòn sắt thép như bi đạn nghiền, tấm lót hoặc bề mặt bàn nghiền,... Độ mài mòn các phụ kiện của các thiết bị nghiền, đập phải đạt dưới 40 gam cho một tấn bột liệu và một tấn ximăng trắng.

Kho silô chứa các nguyên liệu và sản phẩm trung gian phải được che kín để tránh nhiễm bụi bẩn.

– Clinker Portland ximăng trắng phải được nung trong lò quay với môi trường khử yếu, tức là có thừa khí CO (≤ 0,5%) để ngăn chặn sự chuyển hóa trị 2 của oxit sắt (FeO) về hóa trị 3 (Fe_2O_3) màu nâu đen, tức là để khí CO khử oxit sắt hóa trị 3: $Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2\uparrow$. Oxit sắt FeO lại kết hợp với CaO thành khoáng 2CaO.FeO (failit) màu trắng.

– Công nghệ làm nguội clinker trắng phải đạt hiệu suất cao và nhanh hơn công nghệ làm nguội clinker của ximăng đen với mục đích ngăn chặn sự chuyển hóa của khoáng failit màu trắng về khoáng C_2F ($2CaOFe_2O_3$) màu đen nâu. Vì vậy phải phun nước áp suất lớn để làm nguội clinker trắng, thậm chí có cả khí khử.

– Độ mịn của ximăng trắng cũng phải cao hơn độ mịn của ximăng đen vì sóng hấp thụ ánh sáng (máy đo độ trắng của ximăng trắng) tỷ lệ thuận với độ mịn của ximăng. Tất cả những đặc điểm công nghệ nêu trên đã giải thích tại sao giá thành và giá bán của ximăng trắng phải gấp đôi hoặc hơn gấp đôi giá thành và giá bán của ximăng đen.

10.3. Chất lượng và phạm vi sử dụng ximăng trắng và ximăng màu

Chất lượng của ximăng trắng được đặc trưng bằng hai chỉ tiêu chủ yếu là cường độ nén và độ trắng.

- Độ trắng được đo bằng máy quang phổ hấp thụ ánh sáng hoặc so sánh với độ trắng của bari sunphat tinh khiết ($BaSO_4$). Nếu độ trắng của $BaSO_4$ tinh khiết là 100% thì theo TCVN 5691–1992 ximăng trắng được chia làm ba loại:

  – Loại 1 có độ trắng ≥ 80%;

  – Loại 2 có độ trắng 75–79%,

  – Loại 3 có độ trắng 68–74%

- Về cường độ, tiêu chuẩn này được chia làm ba mac: PC_w – 25, PC_w – 30 và PC_w – 40.

Các chỉ tiêu cơ - lý khác được quy định như ximăng Portland thông dụng PC, trừ chỉ tiêu lượng mất khi nung được quy định chung cho cả ba mac là ≤ 9% vì phụ gia của ximăng trắng là đá vôi màu trắng.

– Phạm vi sử dụng của ximăng trắng và ximăng màu: Ximăng trắng và ximăng màu được sử dụng để:

1. Trang trí, hoàn thiện các công trình nhà ở, khách sạn, trụ sở, cơ quan làm việc, nhà hàng, các công trình văn hóa – xã hội,...
2. Để sản xuất các bã mattit trắng và mattit màu, láng trát tường, trần nhà;
3. Để hàn mạch ốp lát gạch men cùng màu;
4. Ximăng trắng có thể dùng để kẻ đường phân luồng giao thông đường bộ, đường bay,...

11. XIMĂNG PORTLAND DÀNH CHO XEO TẤM LỢP UỐN SÓNG AMIĂNG - XIMĂNG

– Công nghệ xeo ngói fibro đòi hỏi dung dịch amiăng – ximăng đủ độ nhớt để dễ xeo, nhưng lại phải để lọc qua lưới thép hoặc lưới đồng, không mất nhiều ximăng, chậm đông kết nhưng lại kết thúc đông kết nhanh và có cường độ nén, uốn cao. Theo tiêu chuẩn của các nước SNG (GOCT 9835–77) thì ximăng dành cho xeo tấm lợp amiăng – ximăng có hai mac là PC_A – 40 và PC_A – 50. Độ mịn của ximăng nằm trong giới hạn 2500 – 3200 cm^2/g, trung bình là 2900 ± 100 cm^2/g [4]. Còn theo TCXD 167–1985 [1] thì độ mịn ximăng loại này không nhỏ hơn 2800 nhưng không vượt quá 3400 cm^2/g. Hàm lượng SO_3 nằm trong giới hạn 1,5 – 3,5%, độ ổn định thể tích theo Chatelier ≤ 10 mm, thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 90 phút nhưng kết thúc không muộn hơn 5 giờ. Để đáp ứng các yêu cầu nêu trên cần phải chọn clinker Portland có thành phần khoáng $C_3S \geq 52\%$ và $C_3A = 4–7\%$ [4].

– Công nghệ sản xuất loại ximăng này không khác gì công nghệ sản xuất loại ximăng Portland thường (PC), chỉ cần đảm bảo thành phần khoáng và độ mịn như ở trên.

12. XIMĂNG PORTLAND CHO BÊTÔNG MẶT ĐƯỜNG BỘ VÀ SÂN BAY

– Đây là loại ximăng tăng cường độ chống mài mòn cao nhất do lực chà xát của các loại bánh lốp xe ôtô, xe máy, bánh lốp máy bay trên đường cất cánh và hạ cánh. Thực chất hóa học của loại ximăng này vẫn là loại ximăng Portland thông thường, mac cao và có tăng hàm lượng khoáng C_4AF là khoáng có khả năng chống mài mòn cao nhất so với các khoáng khác.

– Thành phần khoáng của loại ximăng này là: $C_3A = 5 \div 8\%$, $C_4AF \geq 15\%$ và $C_3S \geq 60\%$.

Phụ gia tăng khả năng chống mài mòn là xỉ lò cao gang thép có trị số modun $M_n \leq 1$.

Các nghiên cứu của những nhà kỹ thuật xây dựng các công trình giao thông cho thấy rằng, giới hạn "mỏi mệt" hoặc sức chịu đựng của bêtông mặt cầu, đường bộ, đường cất cánh, hạ cánh máy bay đạt tới 55 – 65% cường độ chịu nén và tới 70% cường độ chịu uốn của ximăng. Các nghiên cứu thực nghiệm cho kết quả là tăng hàm lượng hai khoáng C_3S và C_4AF thì bêtông mac cao (M-40, M-45) của nó có sức chịu đựng độ mài mòn tốt hơn ximăng Portland thông thường. Pha vào ximăng này 20 – 25% xỉ lò cao ($M_n \leq 1$) cũng tăng khả năng chống mài mòn của ximăng và bêtông.

– Để tăng tỷ lệ ximăng trong cấp phối bêtông mac cao khi làm mặt đường bay, mặt cầu người ta pha phụ gia dẻo hóa với tỷ lệ hợp lý như SDB, GKJ–11, v.v... [4].

– Chất lượng của ximăng cầu đường: Đặc điểm của chất lượng ximăng cầu đường là tỷ lệ cỡ hạt 30–70 μk phải lớn nhất, tỷ diện 2600 ± 100 blaine và thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 2 giờ để ximăng và bêtông có kết cấu chắc đặc và có độ xốp nhỏ nhất.

Tóm lại, đặc điểm chất lượng của ximăng cầu đường là thành phần khoáng ($C_3S \geq 60\%$, $C_4AF \geq 15\%$), là thời gian bắt đầu đông kết (không sớm hơn 2 giờ), là tỷ lệ cỡ hạt và độ mịn ximăng, là phụ gia xỉ hạt lò cao axit tính (với tỷ lệ 20 – 25%). Yêu cầu tổng thể nhất là tăng cường độ chống mài mòn cơ học của ximăng.

Các nhà thi công cầu đường, sân bay (đường cất cánh, hạ cánh) có thể căn cứ vào các yêu cầu nêu trên để đặt hàng chủng loại riêng cho mình.

13. XIMĂNG ALUMIN (C_A)

Ximăng alumin có thành phần khoáng chủ yếu là CA, $C_{12}A_7$, CA_2 và một tỷ lệ nhỏ các khoáng C_2S, C_2AS, CF và dung dịch rắn của dãy CA – CF.

– Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất ximăng alumin là quặng boxit ít sắt oxit và đá vôi.

Người ta chia ximăng alumin ra làm hai loại: loại nhiều nhôm (Al_2O_3) và loại thấp canxi (CaO).

– Thành phần hóa trung bình (%) của ximăng alumin có thể như ở bảng 17.

Bảng 17

CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	MgO	R_2O	SO_3	Σ
40±5	50±5	4–6	3–6	1–2	0,5–1	0–1	0–1	100

Tỷ lệ (%) giữa hai nguyên liệu đá vôi và boxit trong phối liệu ximăng alumin được tính theo công thức thực nghiệm như sau [4]:

$$\frac{\text{Đá vôi}}{\text{Boxit}} = \frac{1{,}857\,SiO_2 + 0{,}55\,Al_2O_3 + 0{,}5\,Fe_2O_3 - CaO}{CaO - [1{,}857\,SiO_2 + 0{,}55\,Al_2O_3 + 0{,}75\,Fe_2O_3]}. \qquad (18)$$

Tuy nhiên công thức (18) chỉ có thể phù hợp với quặng boxit của Liên Xô trước đây. Đối với quặng boxit của Việt Nam (Lạng Sơn, Lâm Đồng) đều rất nhiều sắt oxit (22 – 28%) nên muốn sản xuất ximăng alumin từ quặng boxit thì phải có công nghệ tách lọc bớt 65 – 70% sắt thì mới dùng được.

Nếu sau khi tách bớt (Fe_2O_3) mà thành phần của boxit đạt được như ghi ở bảng 18 thì không cần sử dụng công thức (18) mà có thể sử dụng cách tính tỷ lệ (%) đá vôi và quặng boxit (đã được tách lọc bớt sắt).

Bảng 18

Thành phần hóa (%) của đá vôi và quặng boxit (sau tách lọc)

	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	MgO	MKN	Σ
Đá vôi	53,90	0,50	0,35	0,30	–	1,40	43,90	99,95
Boxit	2,60	67 ± 1	8 ± 1	6 ± 1	1 ± 0,5	1 ± 0,5	13 ± 1	98,6±1

– Tính tỷ lệ phối liệu (%) để sản xuất ximăng alimin từ thành phần hóa của hai nguyên liệu nêu ở bảng 18.

Chúng ta có thể chọn thành phần hóa trung bình của ximăng alumin nêu ở bảng 17. Nếu chấp nhận phương án ấy thì chúng ta thấy hàm lượng CaO và Al_2O_3 chiếm từ 90 đến 100%, các thành phần khác chỉ chiếm tỷ lệ rất ít (0 – 10%). Đúng như vậy, nếu xem lại thành phần khoáng chủ yếu của ximăng alumin thì các khoáng dãy C_nA_m chiếm phần lớn như CA, C_2A, CA_2, $C_{12}A_7$, v.v. .. còn các khoáng C_2S, CF, C_2F_1... chiếm tỷ lệ rất ít (≤ 10%). Vì vậy chúng ta có thể chọn phương án phối liệu gần đúng tính theo công thức:

$$\frac{\text{Đá vôi}}{\text{Boxit}} = \frac{CaO}{Al_2O_3} \approx \frac{40}{50}\ \%$$

Lúc này tỷ lệ (%) đá vôi và boxit (sau tách lọc bớt sắt) được tính như sau:

– Phần khối lượng đá vôi = 40/53,9 = 0,7421 ở đây 53,9 là % CaO của đá vôi;

– Phần khối lượng boxit = 50/67 = 0,7463 ở đây 67 là % Al_2O_3 của quặng boxit sau khi tách lọc bớt sắt.

Từ đó ta suy ra tỷ lệ (%) của đá vôi là:

$$0{,}7421 \times \frac{100}{0{,}7421 + 0{,}7463} \cong 49{,}86\%$$

Tỷ lệ (%) của boxit là 100 – 49,86 = 50,14% và thành phần hóa (%) của liệu sống phối liệu và clinker ximăng như bảng 19.

Bảng 19

Thành phần hóa (%)	Đá vôi	Boxit (sau xử lý)	Tỷ lệ đá vôi (%)	Tỷ lệ boxit (%)	Liệu sống	Clinker
1. CaO	53,9	2,60	49,86	50,14	28,18	39,36
2. Al_2O_3	0,30	67,0	"	"	33,74	47,12
3. Fe_2O_3	0,15	8,0	"	"	4,08	5,70
4. SiO_2	0,30	6,5	"	"	3,41	4,76
5. MgO	1,40	1,0	"	"	1,20	1,67
6. TiO_2	–	1,0	"	"	0,5014	0,70
7. MKN	43,9	13,0	"	"	28,40	0,00
Tổng	99,95	99,10	"	"	99,51	99,31

Từ thành phần hóa của clinker ximăng alumin nhận được ở bảng 19 chúng ta thấy nằm trong khung giới hạn của thành phần hóa trung bình của ximăng alumin đã cho ở bảng 17 của các nước SNG. Như vậy với phương pháp gần đúng như trên, chúng ta cũng tính được thành phần hóa của liệu sống và clinker ximăng alumin trung bình trên cơ sơ hai nguyên liệu là đá vôi và quặng boxit Việt Nam sau xử lý tách lọc bớt sắt.

– Phương pháp công nghệ sản xuất ximăng alumin: Có hai phương pháp công nghệ sản xuất ximăng alumin là phương pháp nấu chảy và phương pháp kết luyện.

Phương pháp nấu chảy được nấu trong lò điện hoặc lò cao luyện gang, sử dụng than cốc ở nhiệt độ 1600 – 1650°C. Sản phẩm nấu trong lò cao có hai loại: clinker ximăng alumin nhẹ ở trên và gang nặng ở dưới.

Phương pháp kết luyện được nung trong lò quay hoặc lò đứng ở nhiệt độ 1200 – 1250°C. Nhiên liệu đốt lò là dầu nặng ít tro như mazut, DO,... hoặc khí đốt tự nhiên. Bột sống phối liệu được vê viên sẵn cấp cho lò quay hoặc lò đứng.

Để tăng khả năng phản ứng người ta cho vào phối liệu một tỷ lệ nhỏ phụ gia khoáng hóa dưới dạng thạch cao hoặc K_2SO_4, CaF_2, $CaCl_2$, v.v...

Phương pháp nấu chảy cho chất lượng ximăng alumin tốt hơn phương pháp kết luyện, nhưng giá thành đắt hơn.

– Đặc điểm chất lượng ximăng alumin: Ximăng alumin là loại ximăng mac cao, bền trong môi trường sunphat, nhưng đóng rắn nhanh. Thời gian bắt đầu đông kết trong 30–40 phút và kết thúc thường sớm hơn 10 giờ. Cường độ kháng nén của mẫu 24 giờ đóng rắn đạt giá trị 60% và mẫu 3 ngày (R_3) đã đạt mac.

Theo tiêu chuẩn của các nước SNG (GOCT 969–77) ximăng alumin có ba mac là: C_A–40, C_A–50 và C_A–60. Tuy nhiên, vì đặc điểm đóng rắn nhanh nên thường có nhiều khuyết tật về cấu trúc đá ximăng và bêtông, do nhiệt hydrat lớn và quá trình kết tinh vội vã nên không kịp sắp xếp hợp lý giữa các loại sản phẩm đóng rắn, nhất là ở nhiệt độ môi trường cao hơn 25°C. Hiện tượng này gây ứng suất nội bộ lớn và xu thế tái kết tinh để giảm nội năng và kèm theo giảm sút cường độ.

– Phạm vi sử dụng ximăng alumin:

1. Dùng để hàn gắn vết nứt của công trình;
2. Làm chất dính kết cho bêtông chịu nhiệt và chịu lửa tùy theo thể loại cốt liệu;
3. Bít nhanh các giếng khoan rò rỉ dầu, khí, nước, nhưng phải chọn giải pháp tốt cho thi công để phù hợp với thời gian đông kết nhanh;
4. Dùng với thạch cao làm phụ gia giãn nở cho ximăng giãn nở các loại.

14. XIMĂNG CHỐNG PHÓNG XẠ

Ximăng chống phóng xạ là loại ximăng có chứa bari oxit hoặc bari sunphat mà sản phẩm đóng rắn của nó có nhiều nước [4] để bêtông của chúng ngăn cản hoặc hấp thụ được các tia γ, α, tia Rơnghen, phóng xạ của urany, coban và các chất đồng vỵ, ngăn chặn và hấp thu được các sóng radio, v. v... Bêtông chống phóng xạ của các loại ximăng này phải có độ chắc đặc cao, tỷ trọng lớn, chứa nhiều nước liên kết và có độ chịu nhiệt nhất định, vì khi hấp thu các tia phóng xạ thì nhiệt độ của bêtông có thể lên tới 700°C.

– Các hợp chất chứa nhiều nước liên kết là okxyclorit và okxysunphat manhê ($3MgO.MgCl_2.6H_2O$, $5MgO$, $MgCl_2.11H_2O$, $MgSO_4.13H_2O$, C_2AH_8, $C_3A.\ 3CaSO_4.32H_2O$ v.v...)

– Như vậy các thể loại ximăng chống phóng xạ là:

a) Ximăng Portland chứa tới 10% BaO trong clinker và tới 15–20% $BaSO_4$ trong phụ gia ximăng;

b) Ximăng alumin chứa 15–20% $BaSO_4$ trong phụ gia ximăng;

c) Ximăng okxyclorit và okxysunphat manhê.

Khi đưa BaO hoặc $BaSO_4$ vào phối liệu clinker, trong điều kiện nhiệt độ cao sẽ xẩy ra quá trình trao đổi (thay thế) giữa hai ion có cùng hóa trị là $Ca^{2+} \rightleftarrows Ba^{2+}$. Vì thế mà hàm lượng khoáng alit (C_3S) bị giảm sút, nhưng hàm lượng khoáng belit (C_2S) hoạt tính cao dạng $\alpha - C_2S$ và $\alpha' - C_2S$ được tăng lên rõ rệt nên cuối cùng cường độ của ximăng vẫn không bị giảm sút.

Bêtông chống phóng xạ có tỷ trọng cao, tới 4000 – 5000 kg/m^3 nhờ cốt liệu tỷ trọng lớn như $BaSO_4$, quặng sắt, chì hạt với nhiều kích cỡ khác nhau.

– Phạm vi sử dụng ximăng và bêtông chống phóng xạ:

1. Dùng làm tường che chắn các phòng phân tích, thí nghiệm và chiếu chụp Rơnghen;
2. Dùng che chắn hoặc hấp thụ thiết bị phát xạ coban và các tia γ, α,... trong công nghiệp đo mức nguyên liệu,... trong công nghiệp hóa chất, ximăng, v.v...
3. Dùng đúc bêtông nặng bảo vệ các lò phản ứng hạt nhân, tường che chắn các lò của các nhà máy điện nguyên tử, v.v...

15. XIMĂNG GIẾNG KHOAN DẦU KHÍ

15.1. Mô tả sơ bộ quá trình khoan và bơm trám ximăng

Trong kỹ thuật khoan thăm dò và khai thác dầu khí, tùy thuộc vào điều kiện địa chất, vật lý, người ta không thể khoan đến độ sâu bao nhiêu cũng được, mà đến một độ sâu nào đấy (theo dõi mẫu lõi khoan và đo địa chấn), ví dụ đến độ sâu H_1 chẳng hạn (xem hình 14) thì bắt buộc phải dừng lại để chống ống thép. Để ống thép đứng vững chắc, tránh hiện tượng áp suất tầng vỉa nống ép đất đá lấp bít lỗ khoan và để khoan tiếp theo được, người ta phải bơm trám dung dịch ximăng bít chặt khoảng không gian giữa thành đất đá của lỗ khoan và thành vỏ bên ngoài của ống chống.

Trước khi lắp đặt ống chống, phải dùng mũi khoan to hơn một ít để "roa" lại giếng khoan cho thẳng, tròn rồi dùng dung dịch khoan bơm rửa sạch các mảnh vụn đất đá. Lắp thả xong ống chống hết chiều cao (chiều sâu) của giếng khoan H_1, dùng xe trộn hồ ximăng với tỷ lệ nước/ximăng đã được làm thí nghiệm trước cho phù hợp với lực nén và yêu cầu kỹ thuật bơm trám (thông thường N/XM = 0,5) ximăng qua van một chiều bằng cao su cứng hoặc hợp kim mềm xuống bít hết chiều sâu bên ngoài cột ống chống bằng thép chịu lực. Lực nén của máy bơm trám dung dịch ximăng đã được tính toán trước sao cho đẩy được cột dung dịch ximăng xuống hết độ sâu rồi lên đến miệng giếng khoan, tức là đẩy hết cột dung dịch khoan lên mặt đất và thay thế nó bằng cột dung dịch ximăng. Để tiết kiệm ximăng, người ta bơm trước một chiều nhất định (khoảng 30 m) "dung dịch đệm" có màu sắc hoặc dấu vết để nhận biết đã đẩy hết ra ngoài giếng dung dịch khoan chưa. Thời gian bắt đầu đông kết (hay đông quánh) phải được làm thí nghiệm với phụ gia làm chậm đông kết ximăng để đủ thời gian bơm trám mà không bị ách tắc dọc đường với áp lực bơm nén đã được ấn định. Sau khi nhận biết hết dung dịch đệm đi trước và đã xuất hiện dung dịch ximăng lên mặt đất thì người ta khóa van áp lực bơm (bằng hai van V_1 và V_2) lại và để yên trong 24 giờ hoặc 48 giờ cho dung dịch ximăng đông cứng (tùy thuộc cường độ 24 giờ của dung dịch ximăng). Sau 24 giờ hoặc 48 giờ, người ta kiểm tra áp lực của van V_2 đã giảm hẳn, tức là ximăng đã đông cứng. Người ta kiểm tra chuẩn bị cần khoan và mũi khoan bé hơn để thả vào ống chống và khoan tiếp. Và

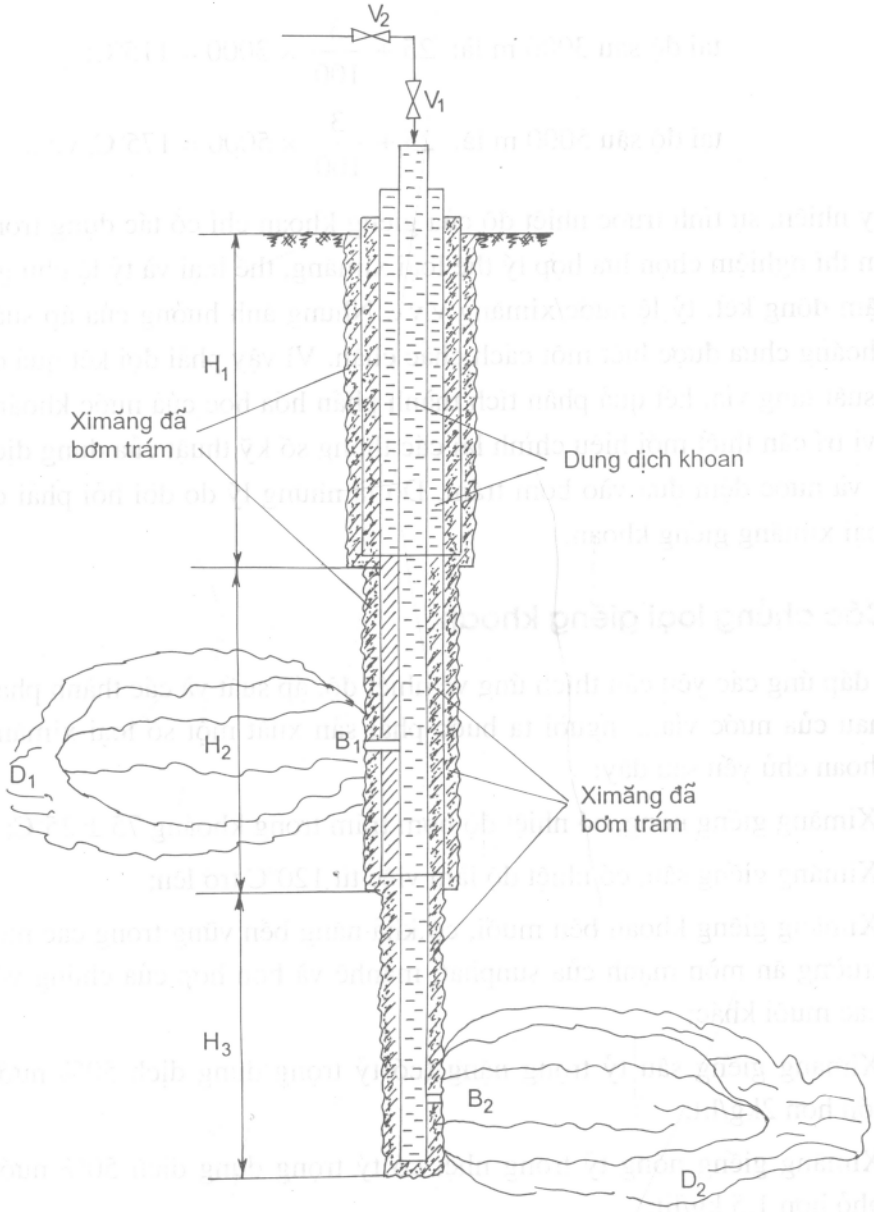
cũng vì điều kiện vật lý-địa chất, người ta phải dừng lại ở độ sâu H_2 để lắp thả ống chống cấp 2 và bơm trám ximăng để giữ ống chống và giếng khoan. Theo mẫu đá khoan và các kết quả đo đạc vật lý – địa chất người ta có thể phán đoán được vỉa túi dầu hoặc khí tại độ sâu H_2 (D_1) nhưng không trúng vào chỏm túi mà giếng khoan đi một bên (ví dụ bên trái như hình 14), người ta vẫn chưa "bắn đạn" vội mà lại khoan tiếp đến độ sâu H_3. Tại đây người ta lại nghi ngờ có một túi dầu/khí nữa (D_2) lại nằm bên phải giếng khoan. Sau khi lắp thả ống chống cấp 3 và bơm trám ximăng xong người mới bắn thủng B_1 và B_2 để khẳng định dầu, khí và mức độ áp lực (trữ lượng) để khai thác. Nếu các túi ấy không đủ trữ lượng (áp lực phun lên) khai thác công nghiệp thì người ta có thể bỏ đi hoặc quyết định khoan một giếng bên cạnh để đúng vào chỏm của túi dầu, khí.

Như vậy ximăng giếng khoan là loại vật tư kỹ thuật không thể thiếu trong khoan thăm dò và khoan khai thác dầu, khí.

15.2. Lý do cần có nhiều loại ximăng giếng khoan

Như đã mô tả ở hình 14, chúng ta thấy, chỉ trong một giếng khoan cũng đã có ba chiều sâu bơm trám ximăng, mỗi chiều sâu có một giá trị trung bình về nhiệt độ, áp suất tầng vỉa của nó. Đó là chưa kể đến đặc điểm của nước vỉa và muối khoáng có thể có. Trừ các vùng ở gần Bắc Cực và Nam Cực, mức biến thiên nhiệt độ trung bình theo chiều sâu của các giếng khoan khoảng 2,8 – 3°C cho 100 m chiều sâu. Còn độ tăng tiến áp suất theo chiều sâu của giếng khoan thì không có quy luật mà tùy thuộc vào điều kiện địa chất của từng vùng, trạng thái của vỏ Trái Đất và áp lực thực tế của các vỉa dầu, khí, nước. Nói chung, ximăng giếng khoan làm việc trong điều kiện khắc nghiệt như áp suất, nhiệt độ và độ ăn mòn của các muối khoáng của nước vỉa. Cả ba thông số kỹ thuật này đều ảnh hưởng trực tiếp đến sự phát triển cường độ nén, uốn của ximăng, thời gian đông kết, cô quánh và khả năng chống ăn mòn của nó đối với môi trường nước vỉa của giếng khoan. Vì vậy người ta phải đo đạc đúng cả ba thông số này mới chọn lựa thể loại dung dịch ximăng bơm trám. Riêng thông số nhiệt độ làm việc của ximăng người ta có thể tính trước được theo công thức:

$$T(^{o}C) = 25^{o} + \frac{\Delta t}{100} \times h(m). \qquad (19)$$



Hình 14. **Sơ đồ cấu trúc một giếng khoan dầu khí có ba cấp chống ống:**
cấp 1 có chiều sâu H_1,
cấp 2 có chiều sâu $H_1 + H_2$,
cấp 3 có chiều sâu $H_1 + H_2 + H_3$.

Ví dụ nhiệt độ tại độ sâu 1000 m là: $25 + \frac{3}{100} \times 1000 = 55^{o}C$;

tại độ sâu 3000 m là: $25 + \frac{3}{100} \times 3000 = 115^{o}C$;

tại độ sâu 5000 m là: $25 + \frac{3}{100} \times 5000 = 175^{o}C$, v.v...

Tuy nhiên, sự tính trước nhiệt độ của giếng khoan chỉ có tác dụng trong việc làm thí nghiệm chọn lựa hợp lý thể loại ximăng, thể loại và tỷ lệ phụ gia làm chậm đông kết, tỷ lệ nước/ximăng v.v... Nhưng ảnh hưởng của áp suất, muối khoáng chưa được biết một cách chắc chắn. Vì vậy phải đợi kết quả đo đạc áp suất tầng vỉa, kết quả phân tích thành phần hóa học của nước khoáng tại các vị trí cần thiết mới hiệu chỉnh lại các thông số kỹ thuật của dung dịch ximăng và nước đệm đưa vào bơm trám. Đó là những lý do đòi hỏi phải có nhiều loại ximăng giếng khoan.

15.3. Các chủng loại giếng khoan

Để đáp ứng các yêu cầu thích ứng về nhiệt độ, áp suất và các thành phần khác nhau của nước vỉa,... người ta buộc phải sản xuất một số loại ximăng giếng khoan chủ yếu sau đây:

1. Ximăng giếng nóng, có nhiệt độ bơm trám trong khoảng $75 \pm 25^{o}C$;
2. Ximăng giếng sâu, có nhiệt độ làm việc từ $120^{o}C$ trở lên;
3. Ximăng giếng khoan bền muối, có khả năng bền vững trong các môi trường ăn mòn mạnh của sunphat, manhê và hỗn hợp của chúng với các muối khác;
4. Ximăng giếng sâu tỷ trọng nặng (có tỷ trọng dung dịch 50% nước lớn hơn 2kg/lit;
5. Ximăng giếng nóng tỷ trọng nhẹ, có tỷ trọng dung dịch 50% nước nhỏ hơn 1,5 kg/lit;
6. Ximăng giếng nóng đóng rắn nhanh có thời gian bắt đầu đông kết 40 ± 5 phút và cường độ 12 giờ đóng rắn không thấp hơn 12 N/mm^2, v.v...

Tuy nhiên, tại các nhà máy ximăng không có điều kiện đáp ứng đủ được tất cả 6 loại ximăng giếng khoan nêu trên vì tỷ trọng tiêu dùng quá ít nên sản

xuất rất khó và giá thành cao. Vì vậy các công ty dầu khí thường đặt mua một loại clinker rồi đưa về chế biến ra nhiều loại nhờ các loại phụ gia khoáng (xỉ lò cao, tro xỉ nhiệt điện, puzolan, sét bentonit, trepel, quặng barit, v.v...)và phụ gia công nghệ để làm chậm thời gian đông kết.

15.4. Kỹ thuật sản xuất ximăng giếng nóng

Ximăng có tỷ lệ sử dụng nhiều nhất trong các loại ximăng giếng khoan là loại ximăng giếng nóng, có nhiệt độ bơm trám từ 50 đến 100°C (loại 75 ± 25°C) sản xuất theo "GOCT–1581 – 1985 của Liên Xô trước đây hay theo tiêu chuẩn của Viện Dầu khí Mỹ (API) gọi là chủng loại ximăng "G". Như vậy ximăng "G" hay ximăng giếng nóng tuy khác nhau về tên gọi nhưng đều có chung thành phần khoáng, các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo và những chỉ tiêu về chất lượng. Đây là loại ximăng Portland có hạn chế thành phần khoáng C_3A và độ mịn của ximăng nhằm tăng cường độ uốn và kéo dài thời gian bắt đầu đông kết để đáp ứng được thời gian bơm trám cũng như đủ tăng độ bền chịu ăn mòn muối khoáng của ximăng.

Thành phần khoáng hợp lý của clinker cho chủng loại ximăng này, theo kết quả nghiên cứu của Viện Vật liệu xây dựng và nghiên cứu của chúng tôi như sau:

$C_3S = 60 \pm 2\%$, $C_2S = 15 \pm 3\%$, $C_3A = 3 \pm 1\%$ và $C_4AF = 17 \pm 2\%$

Tổng kiềm $Na_2O + 0{,}658\ K_2O < 0{,}7\%$; $MgO \leq 3\%$; $f.CaO \leq 0{,}5\%$.

Từ thành phần khoáng nêu trên chúng ta có thể dễ dàng chuyển qua các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker theo các công thức (1), (2), (3) và (12).

Vì yêu cầu kéo dài thời gian đông kết nhưng phải đảm bảo độ tách nước ít (< 3%) nên độ mịn của ximăng phải có tỷ lệ cỡ hạt 30 – 70 μK rất cao.

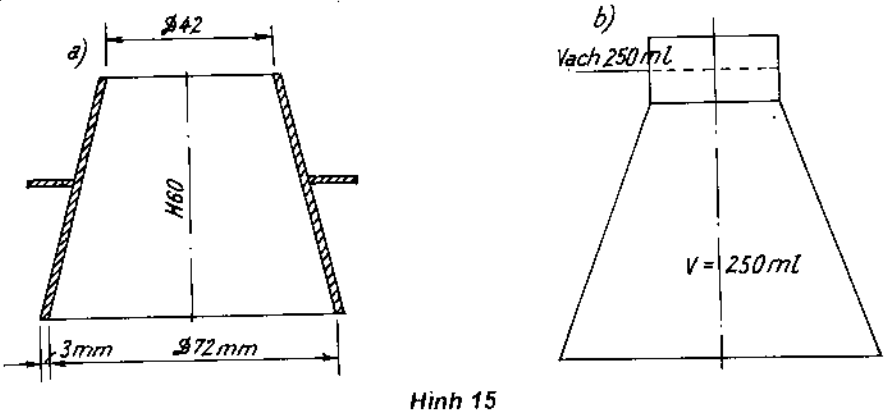
Như vậy yêu cầu công nghệ sản xuất ximăng giếng nóng (hay là ximăng giếng khoan chủng loại G) là phải có điều kiện và phương tiện đủ để kiểm soát tốt phối liệu bột sống nung clinker để đảm bảo thành phần khoáng và độ mịn của ximăng với tỷ lệ cỡ hạt 30 – 70 μK là chủ yếu; đồng thời cũng có đủ các thiết bị chuyên ngành để thử nghiệm và đánh giá các chỉ tiêu chất lượng ximăng.

15.5. Chất lượng của ximăng giếng khoan

Khác với các chủng loại ximăng Portland sử dụng rộng rãi trong xây dựng, ximăng giếng khoan có các chỉ tiêu chất lượng đặc trưng riêng của nó. Đó là các chỉ tiêu sau đây:

15.5.1. Độ chảy của hồ ximăng giếng khoan: Chỉ tiêu này đánh giá tính linh động của hồ ximăng giếng khoan.

Cách thử: Lấy 200 gam ximăng trộn đều với nước (50%) trong thời gian 3 phút rồi rót nhanh vào cốc thử hình côn bằng thép được lau sạch bằng khăn ẩm và đặt sẵn trên mặt kính hình vuông 300 × 300 mm (cũng được lau sạch bằng khăn ẩm). Kích thước hình côn được ghi ở hình 15a.



Hình 15

Bên dưới tấm kính có đặt một miếng giấy có vẽ những đường tròn đồng tâm đường kính 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 và 24 cm. Kính và giấy có nhiều đường tròn đặt trên bàn phẳng ngang. Hình côn bằng thép đặt giữa tâm. Đổ đầy cốc hình côn hồ ximăng giếng khoan, lấy dao hoặc đũa thủy tinh gạt phẳng bề mặt. Ngay sau đó lấy tay nắm vào tấm đỡ hai bên hông của cốc A - A nhấc nhanh lên phía trên theo chiều thẳng đứng. Vữa hồ ximăng chảy loang ra theo hình tròn. Đọc trung bình hai đường kính vuông góc nhau của đường tròn chảy loang của hồ ximăng. Giá trị trung bình của hai đường kính đó là độ chảy (độ linh động) của hồ ximăng giếng khoan.

Ximăng giếng khoan có độ chảy 21 - 23 cm là ximang có tính linh động tốt. Nếu đường tròn loang của hồ ximăng không được tròn lắm thì lặp lại thí nghiệm. Thường lặp lại 1 - 2 lần để lấy giá trị trung bình.

15.5.2. Độ tách nước của hồ ximăng giếng khoan: Vẫn là hồ ximăng tỷ lệ nước/ximăng là 0,5. Độ tách nước của hồ ximăng là tỷ lệ (%) nước bị tách ra trên bề mặt dung dịch hồ ximăng được đựng trong hình tam giác dung tích 250 ml và để yên tĩnh trên bàn phẳng trong 2 giờ (không có chấn động).

Cách thử: Lấy 500 g ximăng giếng khoan trộn đều với nước (50%) trong 3 phút. Hồ ximăng lấy ra khỏi cánh khuấy trộn được rót nhanh vào bình tam giác (xem hình 15b) cho đến vạch 250 ml. Lấy giấy lọc tẩm ướt đậy lại và để bình yên tĩnh trong 2 giờ. Sau đúng 2 giờ, lấy ống hút "Buret" cẩn thận hút hết lượng nước tách ra trên bình rót vào ống đong 10 ml để tính tỷ lệ % lượng nước tách ra khỏi dung dịch hồ ximăng. Ximăng giếng khoan tốt có độ tách nước < 2%. Độ tách nước phục vụ cho tính bù trừ cột ximăng cần bơm trám.

15.5.3. Tỷ trọng của hồ ximăng giếng khoan: Chỉ tiêu này cần đánh giá để xem tính độ cao bơm trám ximăng có trọng lực bao nhiêu để cân đối áp suất tầng vỉa bằng lực nén bổ sung của máy bơm. Nếu gặp trường hợp áp suất tầng vỉa thấp thì phải sử dụng loại ximăng giếng khoan tỷ trọng nhẹ hoặc phải dùng phụ gia giảm tỷ trọng. Ngược lại, nếu gặp áp suất tầng vỉa lớn thì phải sử dụng ximăng giếng khoan tỷ trọng nặng hoặc dùng các phụ gia tỷ trọng cao như quặng sắt, quặng barit, ... để pha chế dung dịch ximăng bơm trám. Chỉ tiêu tỷ trọng của hồ ximăng có thể xác định dễ dàng bằng cách kết hợp với đo độ tách nước ở trên. Cân bình không và nhanh chóng cân bình chứa hồ ximăng trước khi đặt yên tĩnh 2 giờ. Ximăng giếng nóng thường có tỷ trọng (với nước 50%) 1,80 – 1,90 g/cm^3.

15.5.4. Thời gian bắt đầu đông kết của ximăng giếng khoan: Chỉ tiêu này được thử ở nhiệt độ 75 ± 2°C và trong môi trường nước. Để có điều kiện này, người ta thường dùng bình giữ nhiệt tự động ngắt và đóng bộ đốt nóng nước gọi là termostat. Thiết bị này của Đức, được chế tạo rất tốt, giữ được nhiệt đến mức chênh lệch ±1°C vì có hai bộ đốt: bộ đốt lên nhiệt 75°C (có thể đốt đến 90°C) và bộ đốt nhẹ để giữ nhiệt. Mỗi bộ đốt có 1 công tắc riêng nhưng tự động chuyển qua lại theo yêu cầu của người sử dụng.

Khuôn thử và kích thước của nó giống như khuôn hình côn thử thời gian đông kết của các loại ximăng xây dựng. Chỉ khác là đế đáy của khuôn không

phải là kính mà là một miếng thép không gỉ hình tròn hai bên có 2 móc xách để vào thùng termostat và xách ra để vào đế kim "Vica". Bật kim Vica xong, nếu chưa đạt được mốc kim bắt đầu hoặc kết thúc đông kết thì lại nhanh chóng đặt lại vào thùng giữ nhiệt.

Đối với ximăng giếng nóng, thời gian bắt đầu đông kết thử trong điều kiện 75 ± 2°C, áp suất thường,phải đạt được ≥ 100 phút là đạt yêu cầu. Mẫu hồ ximăng để thử là mẫu hồ ximăng tỷ lệ nước/ximăng là 0,5 như các mẫu thử các chỉ tiêu nêu trên.

15.5.5. Thời gian quánh đặc của hồ ximăng giếng khoan: Chỉ tiêu này được thử trong điều kiện nhiệt độ và áp suất dự kiến bơm trám giếng khoan. Để thu nhỏ và có được điều kiện ấy người ta phải thử trong thiết bị đặc trưng là consistomet (ở Liên Xô trước đây gọi tắt là máy KC – 3). Consistomet do Viện Dầu khí Mỹ (API) chế tạo tốt hơn máy KC–3 ở chỗ hệ thống tự động vận hành và ghi thời gian, giản đồ cơ – lý mẫu thử được tiện lợi hơn và máy ổn định hơn.

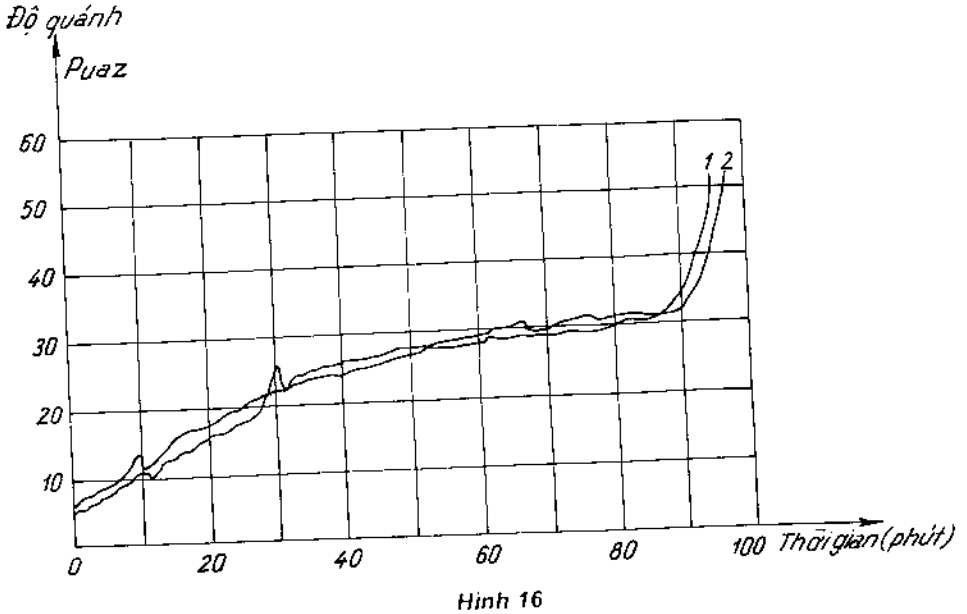
Hồ ximăng được trộn đều trong cánh khuấy 3 phút với tỷ lệ nước/ximăng là 0,5 rồi rót vào cốc thép dung tích 600 ml. Cốc thử này được chế tạo phần đáy để cài vào bộ phận quay xung quay trụ với tốc độ của máy.Cánh khuấy của cốc thử được cài vào trục đứng của máy. Để tạo nhiệt độ và áp suất thử, consistomet được đổ đầy dầu hoặc nước và có bộ đốt nóng. Nắp đậy có van an toàn giữ áp suất.

Nguyên tắc làm việc của máy là cánh khuấy (nhúng sâu vào cốc thử hồ ximăng) quay liên tục với tốc độ ban đầu cố định. Cánh khuấy quay chậm dần theo độ quánh đặc tăng dần của hồ ximăng. Đến khi tốc độ của cánh khuấy chậm đến mức tối thiểu (được cài đặt trước) thì máy tự động ngắt mạch điện của động cơ cánh khuấy. Quá trình quánh đặc hồ ximăng được kim mực tự động vẽ lên giấy milimetr – gọi là giản đồ cơ – lý quánh đặc của ximăng giếng khoan đã thử.

Thông số nhiệt độ và áp suất để thử độ quánh được lấy từ áp suất và nhiệt độ của tầng vỉa giếng khoan (tại vị trí cao nhất) đo đạc được.

Thời gian quánh đặc phải dài hơn thời gian bơm trám ximăng dự tính. Thời gian quánh đặc của hồ ximăng là thời gian từ lúc máy vận hành đến khi

độ nhớt (độ quánh) của hồ ximang đạt 30 puaz. Yêu cầu tối thiểu này không ít hơn 90 phút trong điều kiện thử như vậy. Giản đồ cơ - lý biến thiên của độ quánh ximăng giếng khoan có thể hình dung như ở hình 16, trên đó giản đồ ximăng mẫu 2 tốt hơn mẫu 1.



Hình 16

15.5.6. Cường độ kháng nén và kháng uốn: Ximăng giếng khoan sau khi bơm trám xong, nó bao bọc xung quanh cột ống chống bằng thép để vừa giữ chắc ống chống vừa có tác dụng giữ chặt các vỉa nước, dầu, khí (nếu có) không để chúng thất thoát theo khe hở của ống chống. Vì vậy vai trò của ximăng giếng khoan rất quan trọng trong ngành Dầu khí. Vì vành khăn ximăng mỏng (chỉ 5 - 15 cm) theo chiều ngang nhưng dài theo chiều dọc, mà áp suất tầng vỉa thì tác dụng vào cột ximăng và ống chống theo phương nằm ngang. Vì vậy cả cột ximăng (vành khăn) và ống đều làm việc theo lực uốn là chủ yếu.

Từ đặc điểm đó chất lượng ximăng của giếng khoan, ngoài 5 chỉ tiêu nêu trên, phải được đánh giá cường độ uốn và cường độ nén của nó.

- Vữa hồ ximăng giếng khoan để thử cường độ nén và uốn là vữa 1/0, tức không có cát tiêu chuẩn.

– Mẫu thử được trộn với 50% nước rồi được rót vào khuôn 4 × 4 × 16 cm rồi đưa khuôn vào thiết bị áp lực được gia nhiệt và gia áp (aptoclav) đạt các chỉ số nhiệt độ và áp suất như ở điều kiện giếng khoan cần phải bơm trám ximăng.

– Điều kiện thử của ximăng giếng nóng là nhiệt độ 75 ± 2°C (và áp suất 400 – 500 atm. Sau khi gia nhiệt và gia áp đạt thông số dự tính trên (thường sau 2 – 4 giờ cấp nhiệt) thì tiếp tục giữ nhiệt độ và áp suất trong thời gian đủ 24 giờ kể từ lúc gia nhiệt.

– Tháo khuôn và thử cường độ: Tắt điện sau khi đạt 24 giờ, để nhiệt độ và áp suất tự tụt dần cho đến khi áp suất bằng 0, tức là bằng áp suất khí quyển thì mở nắp aptoclav, lấy các khuôn mẫu ra, để nguội hẳn trong không khí, tháo khuôn lấy mẫu ra khỏi khuôn rồi thử cường độ uốn trước. Sau đó thử cường độ nén.

Cường độ thử trong điều kiện như thế với loại ximăng giếng nóng phải đạt được không thấp hơn 15 kG/cm^2 đối với cường độ uốn và không ít hơn 160kG/cm^2 đối với cường độ nén.

Ngoài 6 chỉ tiêu cơ bản nêu trên, người ta còn thử thêm lượng truyền nước của hồ ximăng giếng khoan qua lớp giấy lọc được thấm ướt và dưới tác dụng của áp suất nén là 2 kG/cm^2. Dụng cụ thử nghiệm chỉ tiêu này ở các nước SNG là dụng cụ BM–6. Nhưng chỉ tiêu này ít được sử dụng trong thực tế, bởi vì không bao giờ bơm trám ximăng mà trước nó không có dung dịch khoan đi qua, thấm và đã lưu giữ một thời gian khá lâu ở bên trong và bên ngoài ống chống. Vì vậy nền đất đá bên ngoài ống chống đã trực tiếp hút nước từ dung dịch khoan. Trước khi bơm trám ximăng lại dùng dung dịch khoan để rửa sạch vụn đất, cát của thành giếng khoan. Nên dung dịch ximăng bơm trám cũng không còn mất nước bao nhiêu.

16. XIMĂNG SUNPHUA BELIT NHÔM

Ximăng sunphua belit nhôm là loại ximăng có hàm lượng khoáng belit cao (≥ 50%) được kích thích bởi sự thay thế một phần ion SiO_4^{4-} bằng ion SO_4^{2-} trong quá trình trao đổi đồng hình anion dạng $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons SO_4^{2}$ ở nhiệt độ 1250 – 1350°C. Ngoài khoáng belit được kích hoạt, phần dư thừa ion SO_4^{2-} tham gia tạo các khoáng sunphua alumirat 3(CA). $CaSO_4$ và sunphua alumoferit 3(CF).$CaSO_4$. Trong thành phần khoáng clinker loại này còn có một ít khoáng C_3A và C_3S.

– Từ thành phần khoáng như trên chúng ta có thể đoán biết rằng, ximăng sunphua belit nhôm có các tính chất đặc trưng là: đóng rắn nhanh, giãn nở nhẹ hoặc giãn nở, tùy thuộc vào hàm lượng (%) tổng các khoáng 3(CA).$CaSO_4$ và 3(CF).$CaSO_4$ trong clinker. Ximăng này có hệ số kiềm thấp (C/S < 2,5) và trung tính.

– Cơ chế hoạt hóa (kích hoạt) khoáng belit được thực hiện là do khoáng sunphua bekit 2(C_2S).$CaSO_4$ chỉ tồn tại đến 1250°C [4]. Cao hơn nhiệt độ này thì khoáng đó bị phân hủy thành α – C_2S và $CaSO_4$ khan theo phản ứng sau đây:

$$2(C_2S).CaSO_4 \xrightarrow{T > 1250^oC} 2(\alpha - C_2S) + CaSO_4. \qquad (20)$$

$CaSO_4$ khan lại tiếp tục phản ứng với các khoáng CA và CF để thành các khoáng 3(CA).$CaSO_4$ và 3(CF).$CaSO_4$, tức là khoáng $C_4A_3\overline{S}$ và $C_4F_3\overline{S}$, ở đây $\overline{S}$ là SO_3. Các khoáng cuối cùng này được thành tạo ở nhiệt độ 1280 – 1320°C.

Lý do hay là nguyên nhân belit được kích hoạt (tăng khả năng hoạt tính) chúng tôi sẽ giải trình tại mục 21.

– Công thức tính hệ số bão hòa vôi và bão hòa sunphua trong kỹ thuật sản xuất ximăng sunphua belit nhôm:

Như trên đã nói, các khoáng được sunphua hóa có khoáng belit C_2S – $2(C_2S).CaSO_4$, CA – $3(CA).CaSO_4$ và khoáng CF – $3(CF).CaSO_4$. Nhưng tùy theo khoảng nhiệt độ nung clinker mà các khoáng trên có thể được sunphua hóa toàn phần (100%) hay chỉ có sunphua được một tỷ lệ nào đấy.

Vì khoáng sunphua belit $2(C_2S).CaSO_4$ cho cường độ thấp hơn belit được kích hoạt $\beta C_2S \xrightarrow{SO_3\ T \geq 1280^oC} \alpha - C_2S$ ở dạng đồng hình α – và α' – C_2S, nên người ta chọn nhiệt độ nung clinker sunphua belit nhôm ở nhiệt độ 1300 ± 20°C, tức là 1280 – 1320°C. Nung tại nhiệt độ đó thành phần của clinker ximăng này gồm có α – C_2S, $C_4A_3\overline{S}$ và $C_4F_3\overline{S}$ (ở đây $\overline{S}$ là SO_3) và một phần khoáng C_3A và C_4AF, do[1] thiếu $CaSO_4$. Cũng không loại trừ có một ít khoáng alit ($C_3S \leq 10\%$) được thành tạo trong clinker loại này, nhưng khoáng alit không tạo với $CaSO_4$ thành khoáng sunphua alit mà chỉ có hấp thụ dưới dạng trao đổi đồng hình $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ tối đa là 3% [16]. Còn khoáng belit, tuy có tạo với $CaSO_4$ để thành khoáng sunphua belit lúc đầu $2(C_2S).CaSO_4$, nhưng đến nhiệt độ ≥ 1250°C thì nó bị phân hủy thành belit hoạt tính cao dạng α–, α' – C_2S và $CaSO_4$ khan. Trong mạng tinh thể α – C_2S và α' – C_2S có chứa đến 2 – 3% ion SO_4^{2-} [4]. Như vậy ở khoảng nhiệt độ 1250 – 1320°C các khoáng sunphua được thành tạo và tồn tại là hai khoáng $C_4F_3\overline{S}$ và $C_4A_3\overline{S}$ (ở đây $\overline{S}$ là SO_3) [4]. Lúc này hàm lượng $CaSO_4$ hay là SO_3 cần thiết để tạo các khoáng sunphua và hấp thu, trao đổi đồng hình là:

$$\overline{S}_o = 0{,}1667\ Fe_2O_3 + 0{,}2614\ Al_2O_3 + 0{,}03SiO_2,\ (\%) \qquad (21)$$

trong đó 0,1667 và 0,2614 - tỷ lệ SO_3 trong khoáng $C_4F_3\overline{S}$ và khoáng $C_4A_3\overline{S}$ tương ứng.

Từ công thức (21) chúng ta có thể lập công thức bão hòa sunphua như sau:

$K_{\overline{S}} = \dfrac{SO_3}{\overline{S}_o}$ và có thể có ba trường hợp thành phần khoáng sunphua như sau:

---

[1] Nghiên cứu của chúng tôi tại Trường Bách khoa Kiev (1985 – 1986) cho thấy rằng không nên sunphua hóa toàn phần vì độ nở của ximăng lớn quá khó nhận được ổn định thể tích.

a) $K_S = 1$. Trường hợp này đủ hàm lượng SO_3 (hay $CaSO_4$) để tạo hết với các oxit Fe_2O_3 và Al_2O_3 để thành các khoáng $C_4F_3\bar{S}$ và $C_4A_3\bar{S}$ và belit hoạt tính (α, α' – C_2S).

b) $K_{\bar{S}} > 1$. Trường hợp này xuất hiện thạch cao khan ở thế tự do (được phát hiện bằng phương pháp Rơnghen pha và quang phổ hồng ngoại (IKS).

c) $K_S < 1$. Trường hợp này có thể phân ra thành bốn trường hợp nhỏ sau đây:

c1) SO_3 (%) $\leq 0,03\ SiO_2$ thì sẽ vắng mặt các khoáng $C_4F_3\bar{S}$ và $C_4A_3\bar{S}$ mà chỉ có α – và α' – C_2S;

c2) % $SO_3 = 0,1667\ Fe_2O_3 + 0,03\ SiO_2$ thì chỉ có khoáng $C_4F_3\bar{S}$ và α –. α' – C_2S, không có khoáng $C_4A_3\bar{S}$, vì khoáng $C_4F_3\bar{S}$ dễ thành tạo hơn ở nhiệt độ thấp hơn nhiệt độ tạo khoáng $C_4A_3\bar{S}$.

c3) % $SO_3 < 0,1667\ Fe_2O_3 + 0,03\ SiO_2$ thì chỉ có một phần khoáng $C_4F_3\bar{S}$ và các khoáng C_4AF, C_3A, α–, α' – C_2S.

c4) % $SO_3 > 0,1667\ Fe_2O_3 + 0,03\ SiO_2$ nhưng $K_S < 1$ thì có các khoáng sunphua $C_4F_3\bar{S}$, một phần $C_4A_3\bar{S}$, còn lại là C_3A, α–, α'– C_2S.

Tất nhiên tùy thuộc vào hệ số bão hòa vôi sau đây, ở tất cả các trường hợp nêu trên vẫn có thể có ít nhiều khoáng alit:

– Công thức tính hệ số bão hòa vôi áp dụng trong kỹ thuật sản xuất ximăng sunphua belit nhôm:

$$KH = \frac{CaO - 0,7320\,Al_2O_3 - 0,4667\,Fe_2O_3 - 0,7\,SO_3}{2,8.SiO_2} \qquad (22)$$

trong đó 0,7320 – tỷ phần CaO/Al_2O_3 của khoáng $C_4A_3\bar{S}$;
0,4667 – tỷ phần CaO/Fe_2O_3 của khoáng $C_4F_3\bar{S}$;
0,70 – tỷ phần CaO của khoáng $CaSO_4$ khan.

– Các công thức tính trị số các modun silicat và modun alumin vẫn không thay đổi.

– Các công thức tính thành phần khoáng và thành phần hóa của clinker:

$$\left.\begin{aligned} &\% \text{ khoáng } C_3S = 3{,}8(3KH - 2).SiO_2; \\ &\% \text{ khoáng } C_2S = 8{,}6(1 - KH).SiO_2; \\ &\% \text{ khoáng } C_4A_3\overline{S} = 1{,}9934.Al_2O_3; \\ &\% \text{ khoáng } C_4F_3\overline{S} = 1{,}6333.Fe_2O_3; \end{aligned}\right\} \quad (23)$$

trong đó $SiO_2 = \sum SiO_2 - f.SiO_2$;

1,9934 và 1,6333 – hệ số tỷ lệ khối lượng phân tử các khoáng $C_4A_3\overline{S}/Al_2O_3$ và $C_4F_3\overline{S}/Fe_2O_3$.

Các công thức ở (23) chỉ áp dụng cho trường hợp hệ số bão hòa sunphua $K_{\overline{S}} = 1$.

Các trường hợp $K_{\overline{S}} < 1$ thì các sunphua được tính như sau:

- Trường hợp c_3), tức là $K_{\overline{S}} < 0{,}1667\ Fe_2O_3 + 0{,}03\ SiO_2$ nhưng $K_S > 0{,}03\ SiO_2$, tức là $0{,}1667\ Fe_2O_3 + 0{,}03\ SiO_2 < K_S > 0{,}03\ SiO_2$ thì hoàn toàn không có khoáng $C_4A_3\overline{S}$ và còn lại là C_3S, C_2S (dạng α, α' – C_2S), C_3A, C_4AF và một phần khoáng $C_4F\overline{S}$ được tính như sau:

$$\% C_4F_3\overline{S} = \frac{SO_3 - 0{,}03SiO_2}{0{,}1667} \quad (24)$$

- Trường hợp c_4), tức là $0{,}1667\ Fe_2O_3 + 0{,}03SiO_2 < K_S < 1$ thì các khoáng là C_3S, C_2S (dạng α–, α'– C_2S), khoáng $C_4F_3\overline{S} = 1{,}6333\ Fe_2O_3$, khoáng C_3A và một phần khoáng $C_4A_3\overline{S}$ được tính như sau:

$$\% C_4A_3\overline{S} = \frac{SO_3 - 0{,}1667Fe_2O_3 - 0{,}03SiO_2}{0{,}2614} \quad (25)$$

– Ví dụ tính thành phần hóa và thành phần khoáng của ximăng sunphua belit nhôm:

a) *Trường hợp 1:* Cho (thiết kế) những thành phần khoáng của clinker sunphua belit nhôm, cần tính thành phần hóa và các chỉ tiêu kỹ thuật chế tạo clinker để đảm bảo được clinker sản xuất ra có được các thành phần khoáng như vậy:

+ Thành phần khoáng thiết kế (dự định sản xuất) clinker là (%) như ở bảng 20.

Bảng 20

C_3S^*	C_2S^*	$C_4A_3\overline{S}$	$C_4F_3\overline{S}$	MgO	f.CaO	Σ
20	58	12	5	2	0,5	97,5

+ Tính thành phần hóa[1] của clinker đã thiết kế sản xuất:

$$\left.\begin{aligned}
&\%CaO = 0{,}7369.C_3S^* + 0{,}6512.C_2S^* + 0{,}3672.C_4A_3\overline{S} + 0{,}2857.C_4F_3\overline{S} \\
&\qquad + f.CaO + 0{,}7.SO_3 \\
&\%\ SiO_2 = 0{,}2631.C_3S^* + 0{,}3488.C_2S^* \\
&\%\ Fe_2O_3 = 0{,}6122.C_4F_3\overline{S}\ \text{(đối với hệ số bão hòa sunphua } K_{\overline{S}} = 1{,}00) \\
&\%Al_2O_3 = 0{,}5016.C_4A_3\overline{S}\ \text{(đối với hệ số bão hòa sunphua } K_{\overline{S}} = 1{,}00) \\
&\%SO_3 = 0{,}1667.Fe_2O_3 + 0{,}2614.Al_2O_3 + 0{,}03\ SiO_2\ \text{(đối với } K_{\overline{S}} = 1{,}00)
\end{aligned}\right\} (26)$$

Trong khi tính thành phần hóa clinker được thiết kế theo các công thức ở (26) nên tính % SO_3 trước để tính tiếp % CaO vì trong tổng % CaO có số hạng $0{,}7.SO_3$. Sau khi tính xong, chúng ta thu được kết quả thành phần hóa clinker thiết kế như ở bảng 21:

Bảng 21

CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	SO_3	TP.khác	Σ
60,84	2,0	6,02	3,06	25,49	2,85	0,00	100,26

Vì theo thành phần khoáng clinker thiết kế không có các thành phần khoáng C_3A và C_4AF nên ở đây hệ số bão hòa sunphua $K_{\overline{S}} = 1{,}00$.

+ Tính hệ số bão hòa vôi KH và các trị số modun M_S, M_A:

$$KH = \frac{CaO - 0{,}732\,Al_2O_3 - 0{,}4667\,Fe_2O_3 - 0{,}7.SO_3}{2{,}8.SiO_2} \cong 0{,}743;$$

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = \frac{25{,}49}{6{,}02 + 3{,}06} = 2{,}807;$$

---

(1) C_3S^*, C_2S^* là khoáng alit, belit được kích hoạt bởi 3% SO_4^{2-} theo [16] và nghiên cứu kiểm chứng của chúng tôi.

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = \frac{6,02}{3,06} = 1,967.$$

+ Tính tỷ lệ các khoáng chảy (Lq):

$$Lq = C_4A_3\overline{S} + C_4F_3\overline{S} + MgO = 12 + 5 + 2 = 19\%$$

Với tỷ lệ các khoáng chảy (Lq = 19%) và đây là clinker sunphua belit nhôm có khoáng hóa là $CaSO_4$ nên 20% khoáng alit (C_3S) ở nhiệt độ nung 1350°C chắc chắn sẽ thành tạo được. Vì vậy chúng ta có thể kiểm tra lại tỷ lệ (%) thành phần khoáng của clinker thiết kế có nhận được không, như sau:

$$\% C_3S^* = 3,8(3KH - 2).SiO_2 = 3,8(3.0,743 - 2).25,49 = 22,18$$

$$\% C_2S^* = 8,6(1 - KH).SiO_2 = 8,6(1 - 0,743).25,49 = 56,34$$

$$\% C_4A_3\overline{S} = 1,9934.Al_2O_3 = 1,9934.6,02 = 12,00$$

$$\% C_4F_3\overline{S} = 1,6333.Fe_2O_3 = 1,6333.3,06 = 4,998$$

$$\sum\left(C_3S^* + C_2S^* + C_4A_3 + C_4F_3\overline{S} + MgO\right) = 97,52\%$$

Chúng ta thấy những sai số tính toán thành phần khoáng của loại clinker này so với số liệu thiết kế ở bảng 20 là không đáng kể. Điều này chứng tỏ các công thức tính thành phần khoáng đã cho là đúng. Trong thực tế sản xuất tỷ lệ (%) khoáng C_3S có thể ít hơn.

b) *Trường hợp 2:* Cho thành phần hóa của clinker (tức là thiết kế clinker theo thành phần hóa), chúng ta tính xem thành phần khoáng của clinker như thế nào. Việc này không có gì khó. Điều cơ bản là xem bài tính phối liệu bột sống có gì khác với bài tính phối liệu bột sống phối liệu sản xuất clinker Portland thông thường (PC) không? Ở đây chúng tôi nói rằng không có gì khác. Chỉ có điểm lưu ý là tính hàm lượng phụ gia sunphua bằng thạch cao thế hệ số bão hòa sunphua $K_{\overline{S}}$ theo thành phần các khoáng $C_4A_3\overline{S}$ và $C_4F_3\overline{S}$ thiết kế.

Như đã nói ở trên, đây là loại clinker belit nhôm được hoạt hóa bằng phương pháp sunphua mà chủ yếu là quá trình trao đổi đồng hình $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$. Do đó các khoáng silicat mà chủ yếu là khoáng belit đã

được kích hoạt từ dạng β -- C_2S lên các dạng đồng hình α – và α' – C_2S nên chúng có độ hoạt tính hydrat cao. Vì vậy mà cường độ của loại ximăng Portland này có khả năng đạt mac M.40 và M.50 với độ mịn ≥ 3200 blaine. Đây cũng là loại ximăng tiết kiệm năng lượng (nhiên liệu) sản xuất và tiết kiệm cả đá vôi vì chỉ nung ở nhiệt độ 1320 – 1350°C và hệ số bão hòa vôi chỉ dao động 0,72 – 0,75 mà ximăng đạt mac cao. Cơ chế kích hoạt các khoáng silicat của clinker, chúng tôi sẽ trình bày ở mục 21.

– Đặc điểm chất lượng và phạm vi sử dụng ximăng sunphua belit nhôm: Ximăng sunphua belit nhôm là loại ximăng có hệ số kiềm thấp (C/S = 2 – 2,2), lại được bão hòa hoặc gần bão hòa (tùy thuộc vào $K_{\bar{S}}$) sunphat (SO_3) nên rất bền ở môi trường sunphat, không co thể tích, thậm chí còn giãn nở nhẹ và đóng rắn tương đối nhanh do có tổng các khoáng $C_4A_3\bar{S}$ ($3CA.CaSO_4$) và $C_4F_3\bar{S}$ ($3CF.CaSO_4$) 15 – 17% là những khoáng rất hoạt tính, hydrat nhanh. Mặt khác, các khoáng silicat (C_3S^*, C_2S^*) cũng được kích hoạt nên cũng rất hoạt tính hydrat.

Từ những đặc điểm chất lượng nêu trên, ximăng sunphua belit nhôm có thể sử dụng để:

1. Thi công các công trình có tác nhân ăn mòn sunphat;

2. Đúc bêtông cọc nhồi xử lý nền đất yếu mà có môi trường sunphat;

3. Bơm trám các hang hốc catster các mặt bằng xây dựng công nghiệp;

4. Có thể sử dụng cho bêtông khối lớn với ximăng có hệ số $K_{\bar{S}} < 1$ tức là có hạn chế khoáng $C_4A_3\bar{S}$ và C_3A, và có phụ gia điều chỉnh đông kết, v.v. ..

17. XIMĂNG CHỊU AXIT

Ximăng chịu axit là loại ximăng mà thành phần của nó gồm có bột mịn oxit silic SiO_2 được chọn từ cát thạch anh sạch tạp chất hữu cơ (hàm lượng $SiO_2 \geq 96\%$) hoặc đá quakzit sạch (có hàm lượng $SiO_2 \geq 93\%$) và các phụ gia Na_2SiF_6, NaF và kali silicat có trị số modun n = 2,8 – 3 trong $K_2O.nSiO_2$. Các phụ gia nêu trên, đặc biệt là $K_2O.nSiO_2$ và Na_2SiF_6 làm chất dính kết cho bột mịn oxit silic.

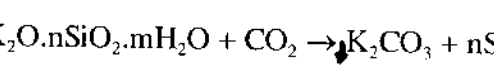
Trường hợp kali silicat đã được mấu chảy thành keo thì dung dịch keo này phải đạt tỷ trọng $\gamma = 1,25 - 1,35$ g/cm^3.

Vữa cát mịn thạch anh hoặc quakzit với các phụ gia và keo kali silicat là vữa ximăng chịu axit. Như vậy có thể nói rằng, vữa ximăng chịu axit là vữa bêtông mà chất dính kết là keo kali silicat và cốt liệu vi mịn là bột cát thạch anh.

– Công nghệ sản xuất ximăng chịu axit gồm hai giai đoạn:

- Giai đoạn mua, rửa, sấy khô cát thạch anh để nghiền mịn đến độ mịn 2000 blaine hay 10% trên sàng 0,1 mm với 1–2% Na_2SiF_6, tùy thuộc vào yêu cầu thời gian đông kết. Bột mịn oxit silic với phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết được đóng gói thành từng bao riêng theo nhiều loại bao: 10, 20, 30 và 50 kg/bao.
- Công đoạn nấu (hòa tan bằng nước sôi) kali silicat theo yêu cầu của trị số modun và tỷ trọng của dung dịch. Công đoạn này có thể đặt hàng cho một cơ sở nấu thủy tinh chai lọ có nồi nấu thủy tinh loại nhỏ. Kali silicat được đập nhỏ đến cỡ cục ≤ 70 mm và được đóng thành bao PP theo 20 kg/bao. Từ các cục kali silicat này người ta nấu thành dung dịch $\gamma = 1,25 - 1,30$ g/cm^3. Keo này được chứa trong các thùng nhựa cứng hoặc thùng tôn mạ kẽm hoặc thùng gỗ. Dung tích mỗi thùng 15 – 30 lít. Trên thùng đề trọng lượng, ngày sản xuất (ngày nấu), tỷ trọng và hướng dẫn tỷ lệ pha trộn vữa ximăng chịu axit.

Các thùng keo kali silicat có nắp đậy kín, không cho không khí lọt vào để keo không bị hấp phụ CO_2 làm giảm sút độ nhớt do phản ứng phân hủy sau đây:



$$K_2O.nSiO_2.mH_2O + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + nSiO_2.mH_2O.$$

Kali carbonat và silic ngậm nước dễ dàng kết tinh rồi vón cục và mất tính dính kết của keo.

– Chất lượng ximăng chịu axit chỉ có hai chỉ tiêu là thời gian đông kết và mac vữa ximăng. Tùy theo tỷ lệ phụ gia Na_2SiF_6 và tỷ lệ keo kali silicat (% hay g/kg) so với bột khô oxit silic mà thời gian đông kết có thể đạt được như sau:

- Bắt đầu đông kết: 45 – 100 phút;
- Kết thúc đông kết: 4 – 6 giờ.

Tùy theo mục đích sử dụng, người ta có thể pha tỷ lệ keo kali silicat để vữa ximăng chịu axit có thể đạt mac 50, 70 và 100 sau 48 giờ đóng rắn.

– Phạm vi sử dụng ximăng chịu axit:

1. Dùng để xây lát bể chứa axit photphoric, bể chứa các loại hóa chất, thực phẩm (mazi, xì dầu, nước mắm, sữa, v.v...) bằng gạch gốm chịu axit;
2. Dùng để tráng, lát các nền nhà, sân các xưởng sản xuất bia, rượu và thực phẩm ở thể lỏng,v.v...

18. XIMĂNG MANHÊ VÀ XIMĂNG DOLOMI

18.1. Ximăng manhê

18.1.1. Ximăng manhê

Ximăng manhê có hai loại:

1. *Ximăng okxyclorit manhê*, được sản xuất bằng cách nung ở nhiệt độ phân hủy carbonat manhê $MgCO_3$ từ quặng mannhêzit và từ quặng bruxit thiên nhiên $Mg(OH)_2$ trong lò quay hoặc lò đứng. Khi nung đến nhiệt độ đó chúng ta nhận được oxit manhê hoạt tính gọi là "manhê dẻo":

$$\left.\begin{array}{l} MgCO_3 \xrightarrow{680 - 720^0 C} MgO + CO_2\uparrow \\ Mg(OH)_2 \xrightarrow{650 - 680^0 C} MgO + H_2O\uparrow \end{array}\right\} \quad (27)$$

Tuy nhiên khả năng dính kết của manhê dẻo nhận được từ mẫu vữa của chúng với nước rất yếu, thậm chí yếu hơn cả vôi tôi – $Ca(OH)_2$, kể cả trường hợp với cát có cặn đường và sấy ở 50 – 70°C đều có cường độ thấp hơn vữa vôi – cát cùng tỷ lệ nước và có phụ gia công nghệ như trên. Nhưng nếu bột mịn manhê dẻo trộn với dung dịch muối manhê clorua ($MgCl_2.6H_2O$) có nồng độ 20 – 25% (hay tỷ trọng γ = 1,20 – 1,25 g/cm^3) thì cường độ nén 7 ngày của vữa này (vữa 1: 0) đạt 30 – 35 N/mm^2, trong đó bột manhê dẻo được nung từ quặng bruxit ($Mg(OH)_2$) cho cường độ nén cao hơn bột manhê dẻo nung từ quặng manhêzit. Như vậy với dung dịch muối $MgCl_2.6H_2O$ nồng độ hợp lý, oxit manhê dẻo thể hiện khả năng dính kết tăng lên khoảng 15 lần so với vữa của nó với nước.

Sản phẩm đóng rắn của vữa MgO với dung dịch muối $MgCl_2.6H_2O$ là okxyclorit manhê, có hai loại: $3MgO.MgCl_2.6H_2O$ và $5MgO.MgCl_2.11H_2O$.

Ximăng okxyclorit manhê do nhà khoa học Sorel người Pháp phát hiện nên người ta còn gọi nó là ximăng Sorel.

2. *Ximăng okxysunphat manhê:* Về sau cũng chính Sorel làm thí nghiệm với muối manhê sunphat (bishofit) với nồng độ như trên (γ = 1,20 – 1,25 kg/lit) cũng cho cường độ nén 7 ngày (R_7) của vữa 1: 0 là ≥ 30 N/mm^2.

Sản phẩm đóng của ximăng okxysunphat manhê cũng ở dạng tương tự là:

$$3MgO.MgSO_4.5H_2O \text{ và } 5MgO.MgSO_4.11H_2O.$$

18.1.2. Đặc điểm chất lượng và phạm vi sử dụng của ximăng Sorel: Do sản phẩm đóng rắn của ximăng Sorel chứa nhiều nước liên kết (33,4 – 40,2% đối với ximăng okxyclorit manhê và 27,3 – 38,2% đối với ximăng okxysunphat manhê) chúng được sử dụng để làm bêtông hấp thụ phóng xạ Rơnghen, và các chất phát xạ đồng vị như coban, chì, rubidi, v.v...

Do tính chất hút ẩm lớn (hút đến bão hòa "đổ mồ hôi" trên bề mặt) nên người ta sử dụng hỗn hợp ximăng Sorel trộn với mùn cưa, vỏ bào, xơ sợi thực vật, bã mía,... để ép thành tấm trần, tấm tường cách âm, cách nhiệt, hút ẩm.

Tuy nhiên các loại ximăng Sorel không bền trong môi trường nước, vì tích số hòa tan của $Mg(OH)_2$ lớn hơn nhiều do với $Ca(OH)_2$.

18.2. Ximăng dolomi

Ở nước ta cho đến nay vẫn chưa tìm thấy các quặng manhêzit và bruxit. Vì vậy Nhà máy Gạch chịu lửa kiềm tính Từ Sơn vẫn đang dùng nguyên liệu của nước ngoài. Nhưng nước ta có nhiều đá dolomit chất lượng khá tốt như ở Lạng Sơn, Thanh Hóa, Ninh Bình, v.v... Hàm lượng MgO tới 19,5 – 20,5%, là nguồn nguyên liệu rẻ tiền cho ximăng dolomi.

Các muối $MgCl_2.6H_2O$ và $MgSO_4.7H_2O$ là sản phẩm phụ của Nhà máy Hóa chất Việt Trì. Mức tiêu thụ của một trong hai hóa chất này chỉ bằng 45 – 50 kg cho một tấn ximăng dolomi.

Nguồn phụ gia xỉ lò cao Gang thép Thái Nguyên và xỉ Nhiệt điện Phả Lại (loại có hàn lượng than < 10%) là những phụ gia tốt cho ximăng dolomi.

– Công nghệ sản xuất ximăng dolomi:

- Khai thác hoặc mua đá dolomi có hàm lượng MgO ≥ 19,5% đưa về đập nhỏ đến cỡ cục ≤ 100 mm bằng máy đập hàm.
- Nung đá dolomi bằng lò quay hoặc lò đứng ở nhiệt độ 800 – 850°C.

- Làm nguội và định lượng ra lò để nguội dolomi được đưa lên silô hoặc két chứa có cân định lượng lắp sau cấp liệu đĩa quay. Xỉ lò cao hoặc xỉ than lò hơi nhiệt điện sau phơi sấy đến độ ẩm cần thiết (≤ 5%) cũng được đưa lên két chứa có cân định lượng.

Muối clorua manhê ($MgCO_2.6H_2O$) hoặc sunphat manhê ($Mg\ SO_4.7H_2O$) rất dễ hút ẩm để chảy lỏng nên người ta không thể đưa vào phối liệu ximăng dolomi để nghiền chung với dolomi dẻo và xỉ. Người ta phải pha thành dung dịch tỷ trọng γ = 1,25 kg/lit, hoặc dung dịch 30% để trộn với hỗn hợp bột mịn dolomin dẻo/xỉ lò cao = 80/20 hoặc dolomi dẻo/xỉ nhiệt điện = 80/20 – 85/15.

- Nghiền ximăng dolomi: Dolomi dẻo và một trong hai loại xỉ trên được định lượng theo tỷ lệ thiết kế rồi đổ vào băng tải chung cấp cho máy nghiền bi 2 ngăn có phân ly cỡ hạt. Ximăng dolomi có độ mịn 2500 blaine và được đóng bao 40 hoặc 50 kg/bao bằng bao giấy craft 4 lớp.

Thời gian bảo quản và lưu kho của ximăng dolomi không quá 30 ngày.

– Chất lượng ximăng dolomi phụ thuộc hàm lượng oxit manhê (MgO) của nguyên liệu. Hàm lượng MgO càng cao, ximăng dolomi càng tốt. Ximăng dolomi còn phụ thuộc vào thể loại phụ gia. Phụ gia là xỉ lò cao gang thép (loại hạt hóa) cho chất lượng ximăng dolomi tốt hơn phụ gia là xỉ nhiệt điện. Cường độ nén của ximăng dolomi với xỉ lò cao hạt hóa với 5 – 6% muối $MgCl_2.6H_2O$ hoặc muối $MgSO_4.7H_2O$ đạt mac M.25 sau 28 ngày đóng rắn.

– Phạm vi sử dụng của ximăng dolomi:

1. Dùng trộn với mùn cưa, vỏ bào hoặc xơ sợi thực vật (khô) để ép thành tấm trần, tấm tường cách âm, cách ẩm và cách nhiệt tốt hơn vật liệu cùng loại từ thạch cao. Các tấm trần, tấm tường nói trên cũng có màu sắc đẹp hơn và bền hơn nhiều, rẻ hơn so với vật liệu thạch cao.

2. Có thể dùng ximăng dolomi để trát, bả tường, trần nhà như vật liệu mattit.

19. XIMĂNG ROMANS

Thực chất của ximăng Romans là ximăng Portland belit với mac 20 – 25 được sản xuất từ nguồn đá vôi sét nghèo canxi ($CaO \leq 40\%$) và có bổ sung một tỷ lệ nhỏ các phụ gia điều chỉnh như sét, cát non hoặc quặng sắt nghèo Fe_2O_3 dưới dạng laterit.

Clinker ximăng Romans được nung bằng lò quay hoặc lò đứng ở nhiệt độ 1250–1300°C.

Thành phần khoáng của clinker ximăng Romans chủ yếu là C_2S, CA, C_2A, C_3A, CF, C_2F và C_4AF, trong đó tỷ lệ lớn nhất là C_2S (từ 50 đến 75%).

Nói một cách khác, đây là loại ximăng tận dụng các nguồn nguyên liệu vôi sét mà chất lượng của nó không đạt yêu cầu để sản xuất loại ximăng Portland thông dụng (PC).

Ở nước ta các nguồn nguyên liệu có rất nhiều ở các tỉnh Thừa Thiên – Huế và Quảng Trị với tổng trữ lượng đến hơn 1 tỷ tấn. Trữ lượng nhiều nhất là Văn Xá Hương Trà, Long Thọ, Đồng Lâm Phong Điền thuộc tỉnh Thừa Thiên – Huế và ven bờ Nam Sông Hiếu Đông Hà (Quảng Trị). Nhưng hiện nay chưa được tận dụng, thậm chí khai thác để đổ đi trong quá trình tìm loại đá đủ canxi ($CaO \geq 47\%$) để sản xuất ximăng Portland thông dụng. Sự lãng phí nguồn tài nguyên này đang làm tại Nhà máy Ximăng Long Thọ (Huế) và Nhà máy Ximăng Luksvaxi Hương Trà (Huế).

Hiện nay các nhà máy ximăng này khai thác, bóc tách ra rồi lại mất tiền thuê ôtô chở lên núi để thành bãi đá thải lớn, vừa lãng phí tài nguyên, vừa tốn tiền của, lại làm ô nhiễm môi trường và chiếm dụng đất làm bãi thải. Trong lúc đó, nếu tận dụng loại đá vôi sét nghèo canxi này ($CaO = 30 - 45\%$) để sản xuất ximăng mac M20 – M25, làm vữa xây trát, làm bêtông mac thấp (M.10 – M.20) cho đường sá nông thôn, sân phơi cho các hợp tác xã, đóng gạch blôc không nung ximăng – cát, v.v... thì có hiệu quả kinh tế mà lại tiết kiệm được tài nguyên cho sản xuất ximăng lâu dài.

– Như vậy các nguyên liệu để sản xuất ximăng Romans là:

1. loại đá vôi sét nghèo canxi,

2. quặng lalerit (quặng sắt nghèo Fe_2O_3)

3. phụ gia điều chỉnh: đất sét hoặc cát pha (cát nghèo silic) và thạch cao (~2%) vào phối liệu.

Nguyên liệu 1 và 2 là chính.

– Các chỉ tiêu kỹ thuật sản xuất clinker ximăng Romans:

- Hệ số thủy lực: $H = \dfrac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 1,5 \pm 0,2$

- Hệ số bão hòa vôi tính theo khoáng belit và các khoáng CA, CF:

$$LSF = \frac{(CaO - 0,7SO_3).100}{1,867.SiO_2 + 0,549.Al_2O_3 + 0,3Fe_2O_3} = 100 \pm 2\%,$$

ở đây 1,867 – tỷ lệ $\dfrac{CaO}{SiO_2}$ của khoáng C_2S;

0,549 – tỷ lệ $\dfrac{CaO}{Al_2O_3}$ của khoáng CA;

0,35 – tỷ lệ $\dfrac{CaO}{Fe_2O_3}$ của khoáng CF.

- Hệ số bão hòa vôi tính theo clinker ximăng Portland thường (PC):

$$LSF = \frac{(CaO - 0,7SO_3).100}{2,8.SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3} = 67 \div 72\%$$

- Modun silic:

$$M_S = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} = 2,6 \pm 0,2.$$

- Modun alumin

$$M_A = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} = 1,5 \pm 0,2.$$

- Tổng hàm lượng các oxit: $Al_2O_3 + Fe_2O_3 = 10 \pm 1$.
- Hàm lượng SO_3 của clinker để kích hoạt khoáng C_2S:

$$SO_3 = 0{,}02 \times 0{,}3488 \times C_2S, \quad (\%)$$

Ở đây 0,02 (2%) là khả năng thay thế tối đa của ion SO_4^{2-} cho ion SiO_4^{4-} trong quá trình trao đổi $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons SO_4^{2-}$ ở điều kiện nung luyện clinker ximăng Romans;

0,3488 là tỷ lệ SiO_2 trong khoáng C_2S;

C_2S là tỷ lệ (%) khoáng C_2S trong clinker Romans.

– Chất lượng ximăng Romans và phạm vi sử dụng: Chất lượng ximăng Romans phụ thuộc vào hàm lượng khoáng C_2S và mức độ kích hoạt của nó, tức là tỷ lệ α – và α' – C_2S trong $\sum C_2S$ và hàm lượng khoáng CA của clinker. Trong trường hợp tỷ lệ α – và α' $C_2S/\sum C_2S > 50\%$, cường độ của ximăng Romans có thể đạt mac 25 – 30, còn tỷ lệ ấy ≤ 30% thì đạt mac 20 – 15, nhưng cường độ nén mẫu 3 ngày (R_3) có thể thấp hơn 12 N/mm^2 và thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 90 phút với độ mịn ximăng bằng 2500 – 2800 blaine (~15 ± 1% trên sàng 0,08 mm). Vì vậy ximăng này không cần pha thạch cao lúc nghiền clinker (chỉ pha 1,5 – 2% vào phối liệu để kích hoạt khoáng belit).

– Phạm vi sử dụng ximăng Romans:

1. Dùng để làm vữa xây trát cho mọi công trình;
2. Dùng để đúc bêtông mac M150–M200 cho sân phơi, đường giao thông nông thôn, kênh mương dẫn nước thủy lợi.
3. Dùng để đóng gạch blôc không nung trên cơ sở ximăng – cát hoặc ximăng – mạt đá.

– Hiệu quả kinh tế sản xuất tiêu thụ ximăng PC–30 trên cơ sở ximăng Romans khoảng 22000 – 25000 đ/tấn, do tiết kiệm than, điện và nguyên liệu giá rẻ.

20. XIMĂNG CHỊU LỬA SIÊU CAO

Ximăng chịu lửa có nhiệt độ chịu lửa hơn 2000°C đã được nghiên cứu sản xuất tại Bộ môn Gốm sứ và vật liệu chịu lửa của Trường Bách khoa Khaccôp nước Cộng hòa Ucraina năm 1972 [17].

– Nguyên liệu để sản xuất ximăng này là bari carbonat ($BaCO_3$), oxit nhôm công nghiệp ($\alpha - Al_2O_3$) và oxit zircôn (ZrO_2).

– Thành phần khoáng của ximăng là $BaOAl_2O_3$ (BA) (monô aluminat bari) và $BaOZirO_2$ (BZ) (mono zirconat bari). Hai khoáng này được chế tạo ở nhiệt độ 1700 – 1750°C từ phối liệu bột sống tính theo thành phần hóa học của ba nguyên liệu nói trên, trong đó:

- Tỷ lệ BaO trong khoáng BA là 60,05% và Al_2O_3 – 39,95% (≈ 60/40%).
- Tỷ lệ BaO trong khoáng BZ là 55,44% và $ZirO_2$ – 44,56%.

– Chất lượng của ximăng chịu lửa hệ $BaO - Al_2O_3 - ZirO_2$ tùy thuộc vào tỷ lệ của hai khoáng chịu lửa nói trên.

Cường độ loại ximăng này rất cao: $R_1 = 50$, $R_3 = 75$ và $R_7 = 90 - 92$ N/mm^2. Nhưng độ chịu lửa của ximăng có tỷ lệ BA/BZ = 60/40 chỉ đạt tới 2050°C – chưa phải là cao nhất. Chính ximăng có tỷ lệ khoáng BA/BZ = 10/90 mới có nhiệt độ chịu lửa cao nhất ≈ 2500°C [17]. Nhưng cường độ nén của nó thì thấp nhất: $R_1 = 1,5 - 2$; $R_3 = 5 - 10$, $R_7 = 20 - 24$ và $R_{28} = 20 - 25$ N/mm^2.

Như vậy có thể nói rằng, đây là loại ximăng chịu lửa siêu cao, nhưng độ chịu lửa càng cao thì cường độ nén của nó càng thấp, dao động trong phạm vi 2000 – 2500°C. Từ đó, cho ta có thể chọn thành phần khoáng theo yêu cầu của cường độ nén hay theo yêu cầu của độ chịu lửa. Nếu độ chịu lửa chỉ cần đến 2050 – 2200°C thì nên chọn tỷ lệ hai khoáng BA/BZ = 40 – 60/60 – 40 tùy theo giá thành của nguyên liệu. Cường độ nén của ximăng với tỷ lệ hai khoáng BA/BZ dao động trong khoảng nêu trên đều ở trong giới hạn: $R_3 = 45 - 80$ và $R_{28} = 80 - 110$ N/mm^2. Ngược lại, nếu muốn nhiệt độ chịu lửa của ximăng đạt tới 2400 – 2500°C thì nên chọn tỷ lệ BA/BZ = 10 – 20/90 – 80%.

Ximăng có 100% khoáng $BaOZirO_2$ có độ chịu lửa cao nhất: 2680°C nhưng có cường độ thấp nhất.

- Tỷ lệ nước/ximăng của ximăng chịu lửa loại này là 0,15 – 0,16.
- Thời gian đông kết của nó là 55 – 60 phút (bắt đầu) và 1h30 – 1h45 (kết thúc). Tỷ lệ khoáng BA càng cao thì thời gian đông kết càng ngắn, nhưng cường độ càng cao.
- Độ mịn hợp lý của ximăng chịu lửa này là 4000 – 4500 blaine.
- Khối lượng riêng của ximăng chịu lửa siêu cao bằng hai khoáng BA – BZ khá lớn dao động 5 – 5,9 g/cm^3 tùy thuộc vào tỷ lệ BA/BZ.

– Bêtông chịu lửa siêu cao: Từ ximăng chịu lửa siêu cao, người ta dễ dàng chế tạo bêtông chịu lửa siêu cao bằng cách chọn tỷ lệ hợp lý giữa cấp phối ximăng chịu lửa và cốt liệu chính là loại clinker của nó – clinker chịu lửa cao nhất – $BaOZirO_2$.

Có thể chọn loại cấp phối bêtông chịu lửa siêu cao như sau: 20% ximăng BA/BZ = 40/60 và 80% cốt liệu là clinker có BA/BZ = 20/80%. Cường độ của bêtông chịu lửa siêu cao này đạt mac M-60 và hơn nữa, khối lượng thể tích đạt 5,4 – 5,6 g/cm^3, độ chịu lửa của bêtông ≥ 2400°C, độ chịu nhiệt (nung ở 1300°C rồi làm nguội tới nhiệt độ môi trường) đạt tới 35 lần, còn nung ở nhiệt độ 1900°C rồi làm nguội như trên thì đạt 5–6 lần.

Ưu điểm của bêtông này là nhiệt độ làm việc càng cao bao nhiêu thì độ chịu lửa của bêtông cao bấy nhiêu, chứ không có hiện tượng giảm sút cường độ như các loại bêtông chịu lửa khác.

– Tính chất và phạm vi sử dụng ximăng chịu lửa siêu cao: Do độ chịu lửa siêu cao, tỷ trọng và cường độ lớn, trung tính và có khả năng chống phóng xạ nên loại ximăng chịu lửa loại này được sử dụng để:

1. Xây trát và đúc bêtông sử dụng cho xây dựng các lò phản ứng nguyên tử;
2. Dùng làm nồi nấu và muỗng rót thép đặc biệt (thép chịu nhiệt, v. v...);
3. Dùng tráng mạ các đầu đan tầm xa để chống nhiệt ma sát, hạn chế khả năng nổ trước mục tiêu;
4. Sử dụng để đúc bêtông và xây trát các lò thí nghiệm vật liệu nhiệt độ cao và làm đầu can nhiệt đo nhiệt độ 1700 – 2500°C.

21. KỸ THUẬT HOẠT HÓA CÁC KHOÁNG SILICAT CỦA CLINKER XIMĂNG PORTLAND

Những thành tựu to lớn về nghiên cứu phát triển trong lĩnh vực khoa học cơ bản nói chung và về mặt hóa - lý nói riêng của thế giới trong vài thập niên lại đây đã tạo ra cho các ngành sản xuất công nghiệp nói chung, trong đó có ngành công nghiệp ximăng những điều kiện mới để không ngừng hoàn thiện công nghệ sản xuất của mình. Quả vậy, ngày nay trong công nghiệp ximăng người ta hoàn thiện thiết kế lò nung clinekr với mức tiêu hao nhiệt dưới 700 kCal/kg clinker, trong lúc đó nhiệt năng để phân hủy carbonat canxi đã tới 178 kJ [4] hay 42,6 kCal. Nhưng carbonat canxi tinh khiết chỉ có 56% CaO, trong lúc đó tỷ lệ CaO trong clinker ximăng PC thường là 66,5 – 67% CaO. Vì vậy nhiệt năng cần cấp để phân hủy một lượng carbonat cần thiết là: 42,6 × 67/56 ≈ 50,3 kCal/kg.clinker.Nhiệt lượng còn lại chưa tới 20 kCal mà phải đốt nóng hệ thống thiết bị lò và đốt nóng vật liệu (bột sống phối liệu) đến nhiệt độ phân hủy carbonat và sau đó đến nhiệt độ kết luyện clinker và mất mát nhiệt ra môi trường mà nhiệt lượng tỏa ra do các phản ứng tạo khoáng không thể bù trừ được.

Những tiến bộ kỹ thuật trong lĩnh vực cơ khí và luyện kim cũng như kỹ thuật thông gió đã cho phép người ta hoàn thiện thiết kế, chế tạo các loại máy nghiền đạt độ mịn cao (3000 – 5000 blaine) mà tiết kiệm điện và vật liệu nghiền. Đặc biệt là những thành tựu về máy tính, tin học và kỹ thuật số đã cho phép người ta hoàn thiện tự động hóa điều khiển sản xuất 100% các quá trình vận hành thiết bị và xử lý các sự cố xảy ra. Chắc chắn sắp tới người ta sẽ đưa người máy (robot) vào vận hành lò nung clinker để giải phóng cho một số công nhân tiếp xúc với nhiệt độ và tránh được rủi ro nguy hiểm chết người.

21.1. Điểm tình hình nghiên cứu cùng phương hướng

Những thành tựu về nghiên cứu hóa–lý cơ bản đã cho phép người ta ứng dụng phản ứng trao đổi (thay thế) đồng hình của các nguyên tử và ion để tạo ra những khuyết tật trong cấu trúc clinker nhằm kích thích hoạt tính hydrat

và hoạt tính thủy lực của chúng, nâng cao mac ximăng và tiết kiệm nguyên liệu cho sản xuất. Đây cũng là một bước hoàn thiện công nghệ sản xuất ximăng.

Lý thuyết về quá trình và điều kiện thực hiện phản ứng thay thế đồng hình đã được nhiều nhà khoa học của thế giới, trong đó có một số các nhà khoa học Nga nghiên cứu trong vài ba thập niên cuối thế kỷ XX như Urusov V. S [22], Basanov S. S [23] và Grebenshicov R. G [24–26]. Nhưng những người đã có công nghiên cứu áp dụng những thành tựu đó vào nền tảng hóa–lý cấu trúc các khoáng clinker ximăng Portland với mục đích nâng cao hoạt tính thủy lực của chúng là Baicova A. I. [29–31], Timaskev V. V. [13] và Hind A. , Regour M. [33].

Ở trong nước, khi bàn về ảnh hưởng lợi hại của các tạp chất có trong các nguyên liệu sản xuất ximăng [30], chúng tôi đã giới thiệu sơ qua hiện tượng phản ứng trao đổi đồng hình trong quá trình tạo khoáng clinker ximăng. Tại đây, trong khuôn khổ giới hạn của cuốn sách nhỏ này, chúng tôi xin giới thiệu tóm tắt một số nghiên cứu của chúng tôi tại phòng thí nghiệm Khoa Hóa silicat và các vật liệu kết dính hữu cơ của Trường đại học Bách khoa Kiev trong thời gian 2 năm thực tập sinh khoa học tại trường này (1986–1987).

Mục đích và nhiện vụ nghiên cứu của chúng tôi là tìm phụ gia hoạt hóa khoáng belit (C_2S) để tạo ra khả năng chế tạo một số loại ximăng đặc biệt có cường độ cao như ximăng bền sunphat, ximăng ít tỏa nhiệt và ximăng giếng khoan bền môi trường nước biển.

Cũng cần nói thêm rằng các công trình nghiên cứu các tác giả [27–31] đã đi sâu vào lý thuyết cơ bản như sự phân bố các tạp chất tự nhiên vào các khoáng clinker thông qua dung dịch rắn thâm nhập (внедрение) và phản ứng trao đổi đồng hình vào mạng tinh thể các khoáng [27–31] cũng như cơ chế ổn định các pha đồng hình của khoáng belit [32] và cũng đã có phát hiện khả năng hoạt hóa của hỗn hợp một số tạp chất đối với hoạt tính của các khoáng clinker ximăng Portland [39]. Nhưng chưa nghiên cứu tìm những phụ gia đơn hoặc phụ gia hỗn hợp có tác dụng kích thích hoạt tính các khoáng riêng biệt alit (C_3S) hoặc belit (C_2S) của clinker ximăng. Do đó cũng chưa có sự so sánh tạp chất nào (đơn chất) có khả năng hoạt hóa belit mạnh nhất, tức là chưa có so sánh hiệu suất hoạt hóa của các đơn chất đối với các khoáng silicat của clinker ximăng Portland.

Chương trình nghiên cứu của chúng tôi có hai giai đoạn với hai nội dung sau đây:

1. Nghiên cứu xác định khả năng hoạt hóa của một số đơn chất (phụ gia hoạt hóa) bằng phản ứng trao đổi đồng hình ở nhiệt độ cao của các ion âm dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows XO_4^{n-}$ (ở đây n là các số nguyên từ 2 đến 5) và X được hạn chế là lưu huỳnh (S), photpho (P) và một số kim loại có khả năng tạo ion âm với oxy như crom (Cr), bor (B).

2. Nghiên cứu khả năng hoạt hóa một số ion dương bằng phản ứng trao đổi đồng hình ở nhiệt độ cao dạng $Ca^{2+} \rightleftarrows Me^{m+}$ (ở đây m nguyên và bằng 2 – 4, Me là Ba, Mg, Zn, Mn,...).

Vì điều kiện vật chất và thời gian có hạn, chúng tôi chỉ hoàn thành được nghiên cứu của nội dung thứ nhất.

21.2. Các nguyên liệu đã sử dụng để nghiên cứu

Để thực hiện nội dung nghiên cứu số 1, chúng tôi đã sử dụng khoáng belit tinh khiết (99%) dạng β–C_2S do Viện CEMENT Matscơva chế tạo. Khoáng β–C_2S ở dạng bột trắng xanh lơ đựng trong các lọ bằng nhựa cứng có cách ẩm bằng bông và parafin, mỗi lọ khối lượng khoảng 500 gam. β–C_2S là pha đồng hình của khoáng belit có hoạt tính kém nhất sau γ–C_2S [4, 32].

Với tư cách anion XO_4^{n-} chúng tôi đã chọn 4 loại SO_4^{2-}, $Cr_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} và BO_4^{5-} được lấy từ các đơn chất $CaSO_4.2H_2O$, $3CaO.P_2O_5$, B_2O_3 và Cr_2O_3. Bốn loại đơn chất nêu trên được lấy từ các hóa chất công nghiệp có mức độ tinh khiết 98–99%. Mỗi loại đều được đựng trong lọ 500g có cách ẩm.

Các nguyên liệu mua về lại được bảo quản trong bình thủy tinh cách ẩm một lần nữa.

21.3. Các phương pháp nghiên cứu đã sử dụng

1. Phương pháp phân tích hóa để xác định thành phần hóa của các nguyên liệu;

2. Phương pháp cơ - lý ximăng để phát hiện khả năng và hiệu suất hoạt hóa belit của các phụ gia;

3. Phương pháp phân tích nhiệt (DTA) ở nhiệt độ cao (1500°C) để xác định và so sánh nhiệt độ chuyển pha của các pha đồng hình khoáng belit (β–C_2S) không có và có phụ gia hoạt hóa;

4. Phương pháp Rơnghen pha được sử dụng để phát hiện có mặt của các pha đồng hình nhiệt độ cao của khoáng belit và sự biến dạng (thay đổi) cấu trúc tinh thể khoáng belit có và không có phụ gia hoạt hóa;

5. Phương pháp quang phổ hồng ngoại (IKS) được sử dụng để phát hiện các chỏm sóng và số sóng dao động đặc trưng cho các mối liên kết hóa học dạng Si–O–Si đối với khoáng belit β–C_2S và dạng Si–O–X nếu có sự trao đổi đồng hình nói trên của các ion XO_4^{n-} vào mạng mạch tứ diện SiO_4^{4-} của β–C_2S ở điều kiện nhiệt độ cao và thỏa mãn những điều kiện trao đổi đồng hình theo quy luật tự nhiên đã được tổng kết của các tác giả [22–26];

6. Phương pháp phổ hấp thụ năng lượng cao tần của dao động cộng hưởng điện từ của điện tử – EPR cũng được thực hiện bằng chụp các khuyết tật chênh lệch điện tích hóa trị điểm trong mạch mạng tinh thể β–C_2S do kết quả của phản ứng thay thế ion XO_4^{n-} cho ion SiO_4^{4-} ở trường hợp 4 (XO_4^n là SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, BO_4^{5-}). Thông tin của phương pháp EPR sẽ củng cố và khẳng định kết quả nghiên cứu nhận được của các phương pháp 3, 4 và 5 nói trên.

Để tạo từ trường ban đầu, đáng lẽ phải pha vào bột khoáng β–C_2S một hàm lượng rất nhỏ chất sắt từ 10^{-3} – 10^{-4}%. Nhưng kết quả phân tích Rơnghen định lượng cho biết trong bột β–C_2S đã có một hàm lượng sắt bằng 10^{-3}% nên việc pha sắt vào nguyên liệu làm mẫu thí nghiệm trên máy EPR không cần thiết nữa.

21.4. Tuần tự thực hiện các phương pháp nghiên cứu và kết quả nhận được

Ở đây chúng tôi cho rằng không cần thiết phải mô tả hoặc thống kê kết quả phân tích thành phần hóa của các nguyên liệu đã sử dụng để làm mẫu

cho các phương pháp nghiên cứu nêu trên, vì tất cả các nguyên liệu và phụ gia nói ở mục 21.1 là những hóa chất tinh khiết đến 98 – 99%. Các thành phần còn lại không đáng kể mà trong đó hàm ẩm lớn hơn tất cả. Ngoài hàm ẩm, tổng các tạp chất MgO, Al_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 và MnO, R_2O của các nguyên liệu đều < 1%. Còn lại tỷ lệ (%) CaO/SiO_2 trong β–C_2S, tỷ lệ CaO/SO_3 trong $CaSO_4$, tỷ lệ CaO/P_2O_5 trong C_3P và tỷ lệ B/O trong B_2O_3 đều thỏa mãn mức độ tinh khiết và thành phần chi tiết được ghi trên nhãn hàng hóa bọc ngoài lọ bảo quản.

21.4.1. Phương pháp cơ - lý ximăng và kết quả: Đây là phương pháp cơ học phát hiện khả năng hoạt hóa của các phụ gia thông qua chỉ tiêu cường độ nén của các mẫu vữa ximăng 1:0 đóng rắn trong điều kiện tiêu chuẩn (20°C, 1atm và trong môi trường nước) ở tuổi 7 ngày và 28 ngày (chúng tôi không xác định cường độ tuổi 3 ngày đóng rắn vì cho rằng với kích thước mẫu khối lập phương 2 × 2 × 2 cm đóng rắn trong môi trường nước đối với vữa 1:0 đơn khoáng β–C_2S là quá nhỏ, không xác định được trên máy ép loại 5 tấn).

Mẫu thử được chuẩn bị rất cẩn thận: Tất cả 6 mẫu ximăng ghi ở bảng 22 đều được đi qua các bước chuẩn bị sau đây:

1. Cân và trộn bột β–C_2S với các phụ gia theo tỷ lệ 1% như nhau (trong xeri thí nghiệm đầu với mục đích phát hiện và so sánh khả năng (hiệu suất) hoạt hóa của các phụ gia);
2. Trộn ẩm 10% và đóng thành viên D10 × H10 mm;
3. Sấy khô ở nhiệt độ 110 ± 3°C đến độ ẩm 1–2%;
4. Nung chúng ở trong lò que, đốt điện trở (để thành các viên clinker) ở nhiệt độ 1350°C với thời gian giữ nhiệt 1 giờ rồi làm nguội nhanh bằng cách mở cửa lò, đưa mẫu clinker đặt xuống nền nhà và cho quạt gió thổi trực tiếp cho đến khi cầm tay được (3 giờ quạt và để tiếp trong không khí thêm 1 giờ). Riêng mẫu 1% SO_3, được nung thêm ở nhiệt độ 1220°C để so sánh với khả năng tạo khoáng spurit ($2C_2S.CaSO_4$).

5. Dùng búa đập nhỏ và nghiền trong máy nghiền bi thí nghiệm 1 kg/mẻ đến độ mịn 100% qua sàng 0,088 mm hay tỷ diện = 3000 ± 10 cm^2/g.

6. Xác định tỷ lệ nước/ximăng (= 21%) và đúc mẫu 2 × 2 × 2 cm, để trong môi trường ẩm 24 giờ và tháo khuôn, đưa mẫu ngâm trong nước nhiệt độ phòng 20 ± 2°C và nước 75 ± 2°C trong bình ổn nhiệt. Nước lấy từ vòi ra thường thấp hơn nhiệt độ phòng 2 – 5°C nên phải dùng nước ấm pha sao cho đạt 20°C, trước lúc ngâm mẫu. Còn nước 75 ± 2°C được giữ nhiệt tự động trong termostat của Đức[1].

7. Mẫu đủ tuổi 7 ngày và 28 ngày đóng rắn (kể cả 1 ngày dưỡng ẩm trong khuôn) được lấy ra khỏi chậu và khỏi termostat để nguội, lấy giẻ ẩm chấm khô rồi thử cường độ nén trên máy ép 5 tấn. Mỗi mẫu có đủ 5 viên 2 x 2 x 2 cm để lấy trung bình thử nén bằng trung bình cộng của 5 viên. Loại mẫu và kết quả thử cường độ nén được ghi ở bảng 22.

Bảng 22

Loại mẫu clinker belit và kết quả xác định cường độ nén ximăng của chúng

Số thí nghiệm	Phối liệu clinker β–C_2S–XO_4^{n-} (%)					Nhiệt độ nung clinker (°C)	Cường độ nén (N/mm^2) mẫu ở 20±2°C		Cường độ nén (N/mm^2) mẫu ở 75 ± 2°C	
	Bột β–C_2S	SO_4^{2-} ($CaSO_4$)	CrO_4^{2-} (CrO_3)	PO_4^{3-} (C_3P)	BO_4^{5-} B_2O_3		R_7	R_{28}	R_7	R_{28}
1	99	1				1220	6,1	10,2	14	24
2	99	1				1350	13,2	19,6	23,2	36
3	99	–	1			1350	8,2	16,1	15,4	26,3
4	99	–	–	1		1350	6,7	13,4	17,2	22
5	99	–	–	–	1	1350	5,8	10,5	11	16,4
6	100	0	0	0	0	1350	0	6	6,8	15

[1] Chúng tôi phải dưỡng mẫu ở nhiệt độ 75 ± 2°C là để đánh giá cường độ nén theo tiêu chuẩn ximăng giếng nóng Liên Xô (GOCT 1581–85) và so sánh hệ số bền nhiệt - hiệu suất nhiệt hoạt đối với khoáng belit.

Kết quả nén ở bảng 22 cho thấy rằng, cùng một điều kiện, các phối liệu được nung cùng một nhiệt độ 1350°C và giữ nhiệt 1 giờ, mẫu ximăng từ clinker belit với 1% SO_3 cho cường độ cao hơn cả, sau đó đến clinker với 1% Cr_2O_3 và cường độ nhỏ nhất là mẫu clinker với 1% B_2O_3. Mẫu clinker belit với 1% SO_3 nung ở nhiệt độ tạo khoáng spurit (1220°C) cho cường độ thấp hơn cả. Như vậy với hàm lượng 6% khoáng spurit ($2C_2S.CaSO_4$) tạo được với 1% SO_3 không làm tăng cường độ nén được bao nhiêu so với clinker belit với 1% SO_3 được nung ở nhiệt độ 1350°C. Lý do hiện tượng này sẽ được giải thích bằng các phương pháp nghiên cứu hóa–lý tiếp sau đây.

Lặp lại các thí nghiệm trên với lượng mẫu còn lại cũng cho kết quả tương tự. Từ đó chúng tôi có thể lập dãy so sánh hiệu suất hoạt hóa khoáng belit pha đồng hành β–C_2S bởi các phụ gia trên như sau:

$$SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} > PO_4^{3-} > BO_4^{5-} \qquad (28)$$

Từ kết quả nhận được ở bảng 22 và dãy so sánh hiệu suất hoạt hóa của các phụ gia chọn lựa, chúng tôi thấy cần phải làm thêm một số thí nghiệm cơ–lý ximăng đối với phụ gia SO_4^{2-}/SO_3 với các tỷ lệ % khác nhau 1%, 2%, 3% và 5% để xem xét và chọn lựa tỷ lệ (%) có khả năng (hiệu suất) hoạt hóa cao nhất và xem xét khả năng bão hòa của phản ứng trao đổi $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons SO_4^{2-}$ ở nhiệt độ 1350°C. Các phụ gia còn lại không được lặp lại thí nghiệm mở rộng như thế vì khả năng hoạt hóa của chúng kém hơn nhiều so với SO_3.

Các điều kiện thí nghiệm như xeri trước. Để đề phòng sai số các điều kiện này, chúng tôi vẫn lặp lại mẫu clinker β–C_2S với 1% SO_3 đã thực hiện trong xeri trước. Các mẫu clinker và kết quả thử cường độ nén ximăng của chúng được thể hiện ở bảng 23.

Từ các kết quả thử cường độ nén các mẫu ximăng (với tỷ lệ nước 21% như lần trước) đóng rắn trong điều kiện thường và ở môi trường nước 75 ± 2°C chúng ta thấy clinker belit với 2% phụ gia hoạt hóa SO_3 lấy từ $CaSO_4$ có khả năng hoạt hóa belit cao nhất so với 1% và 3% phụ gia cùng loại. Khi nâng tỷ lệ phụ gia SO_3 lên 3% thì cường độ nén của mẫu ximăng đóng rắn ở

cả hai nhiệt độ dưỡng mẫu đều giảm sút, đặc biệt là mẫu đóng rắn ở nhiệt độ 75 ± 2°C. Điều này có thể là, với mức 3% SO_3 khả năng bão hòa (hoặc quá bão hòa chút ít) của phản ứng trao đổi dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ đã xảy ra, phần dư thừa $CaSO_4$ có thể bị phân hủy cục bộ thành CaO và SO_3 và chúng thâm nhập vào các lỗ hổng (vacansi) đã trừ khử một phần những khuyết tật xuất hiện trong mạng mạch khoáng β–C_2S hoặc thậm chí trong mạng α'-- và α–C_2S làm hạn chế hiệu suất hoạt hóa của phụ gia này.

Bảng 23

Số thí nghiệm	Phối liệu clinker (%)		Nhiệt độ nung (°C)	Mẫu ximăng ở 20±2°C		Mẫu ximăng ở 75±2°C, 1atm	
	Bột β–C_2S	SO_3		R_7	R_{28}	R_7	R_{28}
7	100	0	1350	0,0	6,2	6,7	15,2
8	99	1	1350	13,3	19,4	22,9	35,7
9	98	2	1350	17	24,8	25,6	42,5
10	97	3	1350	14,1	20,6	19,8	34,4
11	95	5	1350	12,2	16,4	17,3	26,1

Bằng kết quả hai xeri với 11 thí nghiệm ở bảng 22 và bảng 23, chúng tôi tính ra hệ số hiệu suất hoạt tính thủy lực (K_a) và hiệu suất nhiệt hoạt (K_T) của các phụ gia nêu trên như sau:

– Hiệu suất kích hoạt

$$K_a = \frac{R_{28}(XO_4^{n-})}{R_{28}(0\%)} \quad (29)$$

– Hiệu suất nhiệt hoạt

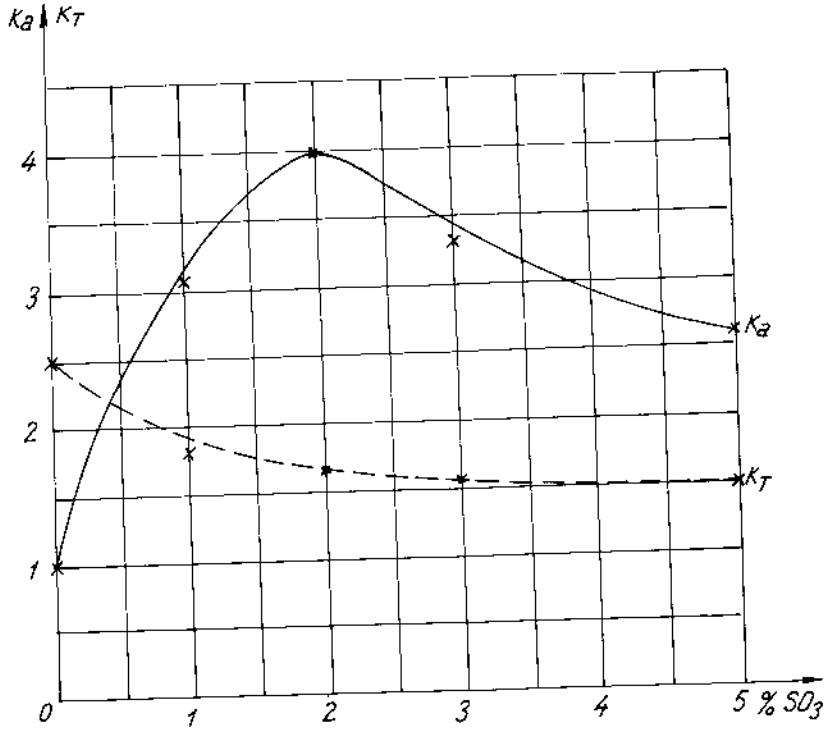
$$K_T = \frac{R_{28}(XO_4^{n-}, 75^oC)}{R_{28}(0, 20^oC)} \quad (30)$$

Ở đây R_{28} (0) và R_{28} (0, 20°C) là cường độ nén của mẫu ximăng belit không có phụ gia kích thích hoạt tính và đóng rắn ở điều kiện thường. Kết quả các hệ số hiệu suất hoạt tính (K_a) và nhiệt hoạt (K_t) được tổng hợp ở bảng 24.

Bảng 24

Hệ số	Nhiệt độ mẫu XM	Thể loại và hàm lượng phụ gia hoạt hóa belit							
		0	1% SO_3	2% SO_3	3% SO_3	5% SO_3	1% CrO_3	1% P_2O_5	1% B_2O_3
K_a	20°C	1,00	3,13	4,00	3,32	2,64	2,68	2,23	1,75
K_T	75°C	2,50	1,84	1,71	1,67	1,50	1,74	1,64	1,56

Để thấy rõ hơn hiệu suất hoạt hóa và nhiệt hóa của K_a và K_T, chúng tôi đã dựng đường cong biến thiên của hai hệ số này như ở hình 17.



Hình 17. **Đường cong biến thiên của K_a và K_T.**

21.4.2. Nghiên cứu cơ chế hoạt hóa khoáng belit bằng phương pháp phân tích nhiệt ở nhiệt độ cao (1500°C): Các mẫu clinker cho nghiên cứu bằng phương pháp này và các phương pháp hóa-lý tiếp theo được chuẩn bị như nhau: Mỗi phối liệu 5 viên, khối lượng mỗi viên 10 gam (4 viên cho 4

phương pháp nghiên cứu và 1 viên để lưu đề phòng vì lý do kỹ thuật nào đó về thiết bị mà phải lặp lại nhiều lần, mặc dầu khối lượng 1 viên (10 gam) đã cấp đủ cho cả 4 phương pháp nghiên cứu, đồng thời tất cả các phối liệu (7 loại) được ghi ở bảng 25 đều được nung ở nhiệt độ 1350°C và giữ nhiệt 1 giờ như xeri thí nghiệm xác định cường độ nén.

Bảng 25

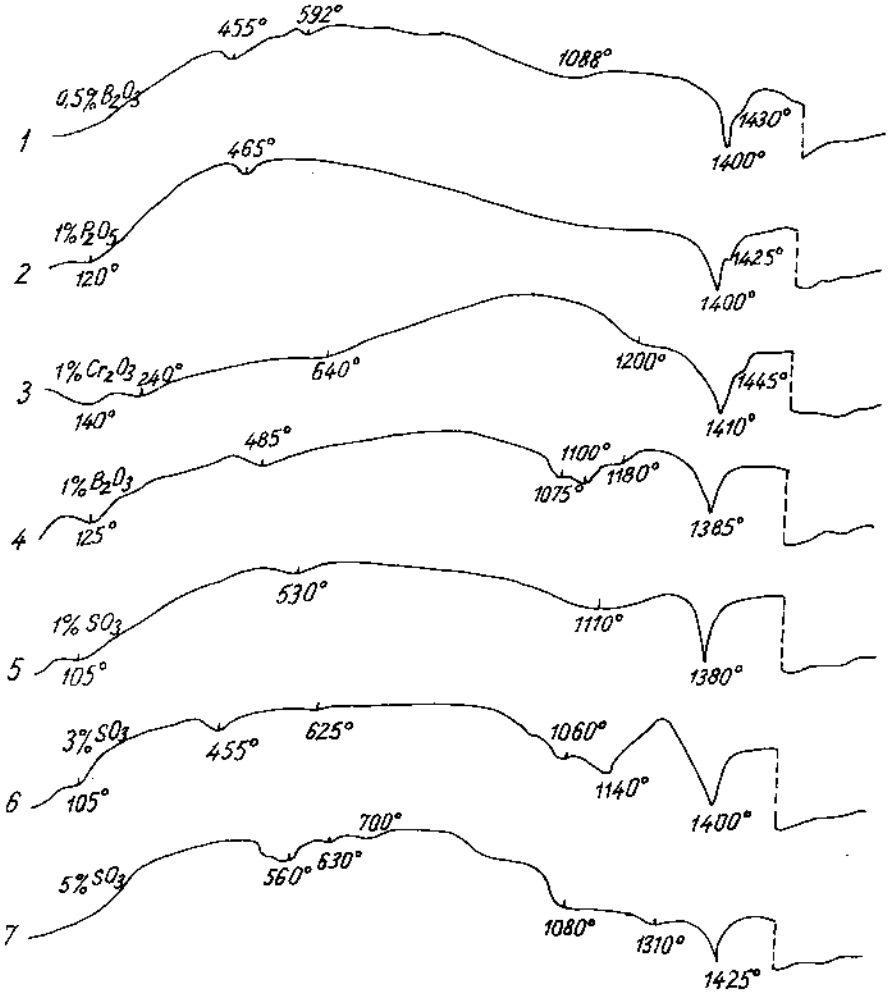
Ký hiệu phối liệu clinker	Số 1	Số 2	Số 3	Số 4	Số 5	Số 6	Số 7
Tỷ lệ các phụ gia	0%	1% P_2O_5	1% CrO_3	1% B_2O_3	1% SO_3	2% SO_3	3% SO_3

Ximăng của 7 loại clinker belit (β–C_2S) được nghiền đến độ mịn theo yêu cầu của kỹ sư vận hành thiết bị nghiên cứu. Mẫu được bảo quản trong lọ có nút cao su và được cách ẩm bằng parafin.

Các giản đồ DTA nhiệt độ cao (hình 18) được chụp trên máy "MOM" của Hãng Powlic–Erday của Đức. Tốc độ nâng nhiệt là 10 độ/phút. Làm nguội theo điều kiện tự nhiên. Chế độ chụp 7 mẫu đều như nhau. Theo các tác giả [13,32,33] thì DTA nhiệt độ cao cho thông tin về chuyển pha đồng hình của các khoáng clinker ximăng Portland, nếu chúng đủ điều kiện để chuyển pha. Ở đây (4 mẫu clinekr trừ mẫu số 1) xảy ra phản ứng trao đổi đồng hình giữa các anion dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows XO_4^{n-}$ là nguyên nhân gây ra sự chuyển pha đồng hình. Nói cách khác, những khuyết tật về cấu trúc, về điện tích hóa trị, ... tạo ra trong mạch mạng tinh thể khoáng β–C_2S là nguyên nhân và điều kiện gây ra sự chuyển pha đồng hình từ β–C_2S có nội năng thấp nhất, bền vững và ít hoạt tính nhất, song các pha α'–C_2S và α–C_2S có nội năng cao hơn và do đó hoạt tính cao hơn. Hàm lượng các pha đồng hình tỷ lệ với diện tích của các chỏm thu nhiệt.

Quả vậy, ở hầu hết 7 đường cong DTA nhiệt độ cao đều có xuất hiện các chỏm thu nhiệt tại 455 – 640°C, 1060 – 1200°C và 1380 – 1425°C, trong đó các chỏm thu nhiệt tại 455 – 640°C đặc trưng cho quá trình chuyển pha từ β–$C_2S \rightarrow \alpha'_L$–$C_2S$, các chỏm thu nhiệt ở 1060 – 1140°C đặc trưng cho quá trình chuyển pha từ α'_L–$C_2S \rightarrow \alpha'_H$-$C_2S$ và chỏm thu nhiệt mạnh nhất tại 1400 ± 20°C đặc trưng cho sự chuyển pha từ α'_H – $C_2S \rightarrow \alpha$–C_2S [34,35]. Tuy nhiên, theo thông báo của [36] thì nhiệt độ chuyển pha từ β–$C_2S \rightarrow$

α'_L-C_2S ở đây có thấp hơn 30 - 35°C. Theo chúng tôi, hiện tượng này xảy ra là do các phụ gia hoạt hóa β-C_2S đã tạo ra các khuyết tật trong mạch mạng tinh thể β-C_2S bởi phản ứng trao đổi ion dạng SiO_4^{4-} , XO_4^{n-} tạo nên.



Hình 18. **Các đường cong giản đồ DTA nhiệt độ cao.**

Đọc kỹ các đường cong DTA nhiệt độ cao từ số 1 đến số 7, chụp lại ở hình 18, chúng ta nhận xét như sau:

- Đường cong DTA số 1 có các chỏm thu nhiệt tại 455, 592, 1088 và 1400°C yếu nhất so với 6 đường cong DTA còn lại, có thể đây là do không có phụ gia hoạt hóa nên β-C_2S ổn định hơn, khó chuyển pha hơn.

- Đường cong số 2 có 1% P_2O_5 chỉ có hai nhóm thu nhiệt yếu ở 465°C và 1400°C không có chỏm thu nhiệt tại 1060 - 1140°C. Điều này có khả năng P_2O_5 ổn định tốt β–C_2S của belit và quá trình chuyển pha belit ở đây xảy ra trực tiếp từ β–$C_2S \rightarrow \alpha$–C_2S, không qua giai đoạn trung gian β–$C_2S \rightarrow \alpha'$–C_2S cho nên không xuất hiện chỏm thu nhiệt tại 1060 – 1140°C. Nhưng hàm lượng pha đồng hình α–C_2S ở đây bị hạn chế (chứ không phải tất cả) vì diện tích chỏm thu nhiệt đặc trưng cho α–C_2S khá bé so với các đường cong số 3 với 1% Cr_2O_3 và đường cong số 6 với 2% SO_3.
- Đường cong số 3 là DTA của mẫu clinker với 1% Cr_2O_3 có một chỏm thu nhiệt khá yếu tại 640°C và một chỏm thu nhiệt tại 1200°C cũng khá yếu. Điều này chứng tỏ crôm hóa trị 6^+ có khả năng ổn định khá tốt các pha đồng hình β–C_2S và α'–C_2S. Nhưng diện tích chỏm thu nhiệt tại 1410°C khá mạnh, chứng tỏ hàm lượng α–C_2S của mẫu clinker này khá lớn. Điều này cũng phù hợp với cường độ nén và hiệu suất hoạt hóa của phụ gia này thể hiện ở bảng 22 và bảng 24.
- Đường cong số 4 thuộc về mẫu clinker belit có 1% phụ gia B_2O_3. Tại đường cong này có ba chỏm thu nhiệt: tại 485°C khá yếu, tại 1075 – 1100°C khá mạnh, nhưng tại 1385°C thì nhỏ nhất về diện tích so với các đường cong khác, kể cả đường cong của β–C_2S không có phụ gia. Điều này chứng tỏ B_2O_3 ổn định khá tốt pha β–C_2S và α'–C_2S. Rất khó thực hiện chuyển pha từ α'–C_2S về α–C_2S. Điều này cũng phù hợp với hệ số hiệu suất hoạt hóa của phụ gia B_2O_3 ghi ở bảng 24, có hệ số K_a và K_T nhỏ nhất.
- Đường cong số 5 là giản đồ DTA nhiệt độ cao của mẫu clinker belit với 1% SO_3 lấy từ $CaSO_4$. Nếu so với các phụ gia khác có cùng tỷ lệ 1% thì diện tích của chỏm thu nhiệt đặc trưng cho pha α–C_2S tại 1380°C lớn nhất. Các chỏm thu nhiệt tại 530°C và 1100°C không lớn. Điều này chứng tỏ ion SO_4^{2-} đã tham gia tốt phản ứng trao đổi đồng hình dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ và đã tạo ra nhiều khuyết tật điểm trong mạch mạng tinh thể β–C_2S trong đó có cả khuyết tật về sự chênh lệch điện tích hóa trị sau khi thay thế ion SiO_4^{4-}. Do đó đã tạo điều kiện

tốt (tức là đã phá thế cân bằng nội năng bền vững của cấu trúc β–C_2S) cho quá trình chuyển pha đồng hình từ β–C_2S về pha α–C_2S với hàm lượng khá lớn. Những số liệu về cường độ nén mẫu ximăng và hệ số hiệu suất hoạt hóa ghi ở bảng 22 và bảng 24 đã chứng minh hiện tượng này.

- Đường cong số 6 là đường cong DTA nhiệt độ cao đặc trưng cho mẫu clinker belit với 2% SO_3. Quan sát kỹ đường cong DTA này có 5 chỏm thu hồi nhiệt là: 455, 625, 1060, 1140 và 1400°C, trong đó các chỏm tại 455 và 625°C thuộc loại yếu dù chỏm 455° có mạnh lên chút ít so với các đường cong DTA của các mẫu clinker khác. Nhưng đặc biệt là diện tích chỏm 1060–1140°C và 1400°C mạnh hơn cả. Điều này nói rằng, hàm lượng các pha đồng hình nhiệt độ cao, nội năng lớn, hoạt tính tốt α'–C_2S và α–C_2S có trong mẫu clinker β–C_2S với 2% SO_3 là khá lớn và nhiều nhất so với các mẫu clinker belit với các phụ gia hoạt hóa khác. Hiện tượng này hoàn toàn phù hợp với các số liệu cường độ nén ximăng của nó và hệ số hiệu suất hoạt hóa ghi ở các bảng 22–24 và hình 18.
- Đường cong số 7 là giản đồ DTA của mẫu clinker belit với 3% SO_3. Trên đường cong này có 5 chỏm thu nhiệt tại: 560, 630, 1080, 1310 và 1425°C. Trong đó các chỏm 560 và 630°C đặc trưng cho chuyển pha đồng hình β–$C_2S \rightarrow \alpha'_L$–$C_2S$, chỏm thu nhiệt tại 1080°C có thể đặc trưng cho chuyển pha đồng hình α'_L–$C_2S \rightarrow \alpha'_H$–$C_2S$, còn chỏm tại 1310°C có thể đặc trưng cho sự phân hủy của α–$CaSO_4$ ở dạng tự do vì mẫu clinker này chắc chắn có sự dư thừa SO_3 ở thể tự do α–$CaSO_4$. α–$CaSO_4$ bị phân hủy cục bộ thành CaO và SO_3 kèm theo tỏa nhiệt ở nhiệt độ 1150–1175°C.

Chỏm thu nhiệt tại 1425°C có tiết diện bé nhất. Điều này có thể là sự dư thừa SO_3 và CaO do cục bộ bị phân hủy $CaSO_4 \rightarrow CaO + SO_3$ đã thâm nhập vào các lỗ hổng của mạng tinh thể khoáng β–C_2S tạo thành dung dịch rắn dạng "thâm nhập" (Внедрение) đã ngăn trở quá trình chuyển pha đồng hình β–$C_2S \rightarrow \alpha'$–C_2S và α'–$C_2S \rightarrow \alpha$–C_2S. Nhưng cường độ nén ximăng của nó vẫn còn cao hơn clinker với 1% SO_3 và 1% CrO_3 (xem bảng 22 và bảng 23). Điều này có thể giải thích rằng một lượng CaO được giải phóng từ sự phân hủy α–$CaSO_4$ đã tham gia phản ứng với belit để tạo một lượng nhỏ khoáng alit (C_3S), lượng alit này cũng được SO_3 hoạt hóa lên và đã đóng góp

vào tăng cường độ nén của clinker belit. Đây cũng là lý do giảm pha đồng hình α–C_2S.

Tóm lại, bằng phương pháp DTA nhiệt độ cao, chúng tôi đã thu được thông tin về quá trình chuyển pha đồng hình khoáng belit từ thể β–C_2S ít hoạt tính sang các pha đồng hình năng lượng cao là α'–C_2S và α–C_2S hoạt tính cao hơn β–C_2S. Quá trình chuyển pha đồng hình khoáng này xảy ra có thể do hiện tượng phản ứng trao đổi đồng hình anion dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows XO_4^{n-}$ (ở đây X là S, P, Cr và B, n– nguyên và $5 \geq n \geq 2$) tạo ra những khuyết tật về cấu trúc mạng tinh thể belit làm cho quá trình chuyển pha xảy ra càng nhiều, càng mạnh, nếu chọn được loại XO_4^{n-} hợp lý và hàm lượng phù hợp.

Những thông tin của phương pháp DTA nhiệt độ cao đã góp phần xác nhận rằng phụ gia SO_3 có hiệu suất hoạt hóa khoáng belit dạng β–C_2S lớn nhất so với các phụ gia $Cr\,O_3$, P_2O_5 và với tỷ lệ 2% SO_3 cho hiệu suất hoạt hóa tốt hơn cả.

Phương pháp DTA nhiệt độ cao cũng khẳng định lại một lần nữa mô hình chuyển đổi các pha đồng hình của khoáng belit đã công bố của nhiều tác giả [13,27–33] là:

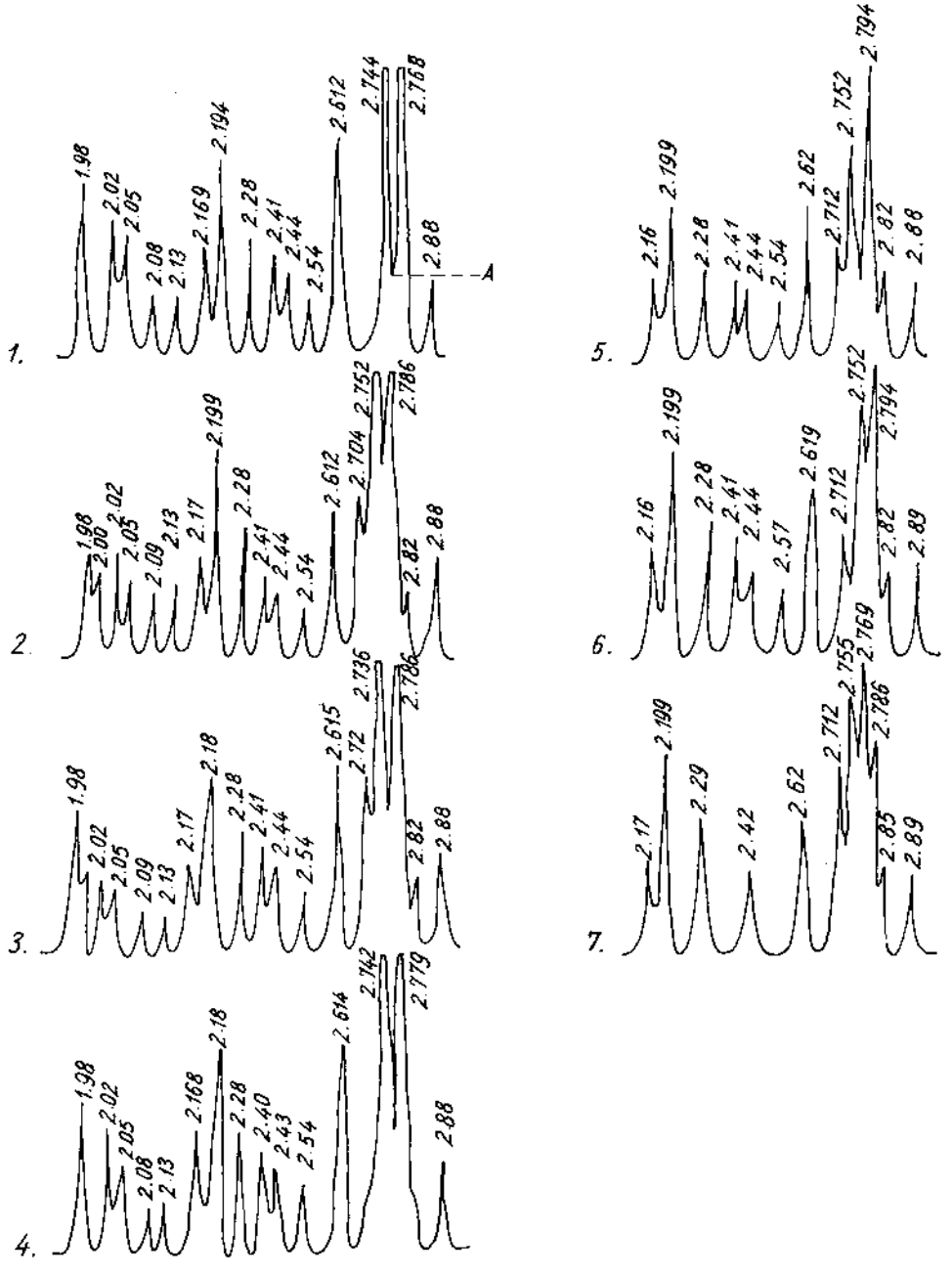
$$\beta\text{–}C_2S \xrightarrow{455-650^oC} \alpha'_L\text{–}C_2S \xrightarrow{1060-1200^oC} \alpha'_H\text{–}C_2S \xrightarrow{1400\pm20^oC} \alpha\text{–}C_2S \qquad (31)$$

Quá trình nung chậm

Quá trình nung nhanh (1400°C) và có xúc tác

Còn bằng chứng về phản ứng trao đổi đồng hình và các dạng khuyết tật cụ thể trong cấu trúc khoáng belit do các phụ gia hoạt hóa tạo ra phải chờ kết quả các phương pháp nghiên cứu tiếp theo thông báo.

21.4.3. Nghiên cứu clinker belit được hoạt hóa bằng phương pháp Rơnghen pha: Các mẫu clinker belit vẫn là các mẫu clinker được nung ở nhiệt 1350°C, 1 giờ giữ nhiệt và với các loại và tỷ lệ phụ gia hoạt hóa ghi ở bảng 25. Mục đích nghiên cứu của phương pháp này là xem xét có những gì khác biệt về khoảng cách d_{20} giữa các mặt phẳng mạng tinh thể của khoáng belit với các phụ gia hoạt hóa khác nhau. Vì vậy tất cả 7 mẫu clinker với các phụ gia và không có phụ gia ở bảng 24 đều được đưa vào phân tích Rơnghen pha. Các giản đồ Rơnghen pha được chụp trên máy DRON–1 cùng một loại ống phát xạ Rơnghen, ống lọc với giới hạn của góc tới 2θ, được ghi ở hình 19,trong đó:



Hình 19. Đường cong giản đồ Rơghen pha của các mẫu clinker belit.

– Trên giản đồ Rơnghen mẫu clinker (số 1 – không có phụ gia hoạt hóa) chúng ta thấy có 5 "pic" chính là 1,98 Å cường độ trung bình, 2,194 Å cường độ tương đối mạnh, 2,612 Å cường độ tương đối mạnh và một pic kép có cường độ rất mạnh tại 2,744 và 2,768 Å. Theo Taylor H. F. W [6] thì đây là các pic đặc trưng cho mạng tinh thể khoáng β–C_2S.

Nhưng khi pha các phụ gia hoạt hóa dạng trao đổi đồng hình anion $SiO_4^{4-} \rightleftarrows XO_4^{n-}$ với tỷ lệ 1% thì hầu như tất cả các khoảng cách đều có thay đổi theo quy luật của hiệu suất hoạt hóa (K_a) ghi ở bảng 24. Sự thay đổi này được biểu hiện trên cả ba mặt: sự biến dạng về cấu trúc hình thù của từng pic, đặc biệt rõ nhất là pic kép tại $d_{2\theta}$ = 2,744 và 2,786 Å, về sự thay đổi trị số khoảng cách $d_{2\theta}$ và về cường độ của chúng. Quan sát kỹ từng giản đồ, chúng ta thấy như sau:

– Trên giản đồ Rơnghen pha của mẫu clinker β–C_2S với 1% P_2O_5 (giản đồ số 2) có xuất hiện 1 pic phụ tại $d_{2\theta}$ = 2,704 Å ở bên trái pic kép. Còn số đo của 1 pic kép thì có thay đổi: $d_{2\theta}$ = 2,752 Å /2,744 Å và 2,786 Å /2,768 Å; 2 pic tại $d_{2\theta}$ = 1,98 Å thì giữ nguyên số đo d nhưng lại yếu đi về cường độ. Ngược lại pic $d_{2\theta}$ = 2,194 Å thì cường độ mạnh lên chút ít và khoảng cách tăng lên là 2,199 Å so với khoảng cách này của β–C_2S.

– Cũng tương tự, giản đồ Rơnghen pha với 1% CrO_3 (giản đồ số 3) cũng có thay đổi, cụ thể là: số đo $d_{2\theta}$ pic phụ bên trái pic kép không phải là d = 2,704 Å như giản đồ của clinker với 1% P_2O_5 mà là d = 2,712 Å và số đo $d_{2\theta}$ của pic kép bên trái thì thay đổi $d_{2\theta}$ = 2,736 Å /2,744 Å nhưng nhánh bên phải thì vẫn giữ nguyên $d_{2\theta}$ = 2,786 Å. Số đo của pic cường độ trung bình tại 2,194 Å (của β–C_2S không phụ gia) thì lại thay đổi $d_{2\theta}$ = 2,187 Å trên giản đồ này.

– Giản đồ Rơnghen pha của β–C_2S với 1% phụ gia B_2O_3 (giản đồ số 4) thì sự thay đổi các thông số nêu trên không rõ nét: hai nhánh của pic kép

không có pic phụ và số đo $d_{2\theta}$ của chúng thay đổi không đáng kể: 2,742 và 2,779 Å so với 2,744 và 2,768 Å của giản đồ β–C_2S. Điều này chứng tỏ rằng B_2O_3 ổn định khá tốt pha đồng hình β–C_2S của khoáng belit.

– Trên giản đồ số 5 của clinker β–C_2S với 1% SO_3 sự thay đổi các thông số ấy rõ nét hơn: pic kép trở thành "pic tứ" vì xuất hiện thêm 2 pic phụ tại d = 2,712 Å và 2,82 Å ở hai bên mà theo tác giả [6] thì các pic này đặc trưng cho pha đồng hình α–C_2S của khoáng belit, còn hai nhánh chính của pic kép thì thay đổi cả về số đo và cả về cường độ: nhánh bên trái từ cường độ mạnh (của β–C_2S) xuống cường độ trung bình và số đo $d_{2\theta}$ thì thay đổi $d_{2\theta}$ = 2,752 Å /2,744 Å, còn nhánh bên phải cũng có sút về cường độ và số đo $d_{2\theta}$ thì thay đổi $d_{2\theta}$ = 2,794 Å /2,768 Å. Ngoài ra mất hẳn pic tại $d_{2\theta}$ = 1,98 Å thì lại tăng lên đến 2,199 Å, pic có số đo khoảng cách $d_{2\theta}$ = 2,612 Å thì tăng lên 2,620 Å và cường độ cũng sút kém từ trung bình xuống trung bình yếu. Điều này có thể là do kết quả trao đổi đồng hình dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ đã làm biến dạng đáng kể khoảng cách giữa các mặt phẳng cấu trúc mạng tinh thể khoáng β–C_2S.

– Tăng hàm lượng phụ gia trao đổi đồng hình từ 1% lên 2% SO_3 (giản đồ số 6) thì sự thay đổi các thông số đó lại càng mạnh hơn nữa: pic kép trở thành "pic tứ" rõ hơn bởi các pic phụ tải $d_{2\theta}$ = 2,712 Å và d_{20} = 2,82 Å. Hai pic này và pic $d_{2\theta}$ = 2,89 Å là các pic đặc trưng cho pha đồng hình α–C_2S [6]. Còn hai nhánh chính của pic kép thì ít bị chẻ đôi hơn và số đo d_{20} thì thay đổi $d_{2\theta}$ = 2,752 Å /2,744 Å và 2,794 Å /2,768 Å; pic tại d_{20} = 2,199 Å thì cường độ có mạnh lên so với pic số đo này ở giản đồ Rơnghen pha của mẫu clinker β–C_2S với 1% SO_3. Điều này có thể là phản ứng trao đổi dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ xảy ra với hàm lượng trao đổi lớn hơn.

– Khi tiếp tục tăng hàm lượng phụ gia hoạt tính SO_3 lên 3% (giản đồ số 7) thì cấu trúc của pic kép đặc trưng cho β–C_2S không còn giữ nguyên được thể dạng hình thù: pic kép trở thành "pic 5 nhánh" với 4 pic nhánh chính là

$d_{2\theta}$ = 2,712 Å (trung bình mạnh), 2,755 Å (mạnh), 2,769 Å – rất mạnh, pic 2,786 Å – mạnh vừa và một pic phụ tại 2,85 Å, trong đó 2 pic chính là $d_{2\theta}$ = 2,755 Å và 2,769 Å vẫn còn giữ cường độ cao nhưng pic d_{20} = 2,786 Å có sút kém cường độ so với pic 2,755 Å đặc trưng cho pha α'–C_2S [6], pic 2,712 Å đặc trưng cho α–C_2S cũng tăng cường độ mạnh hơn nhiều so với giản đồ β–C_2S với 2% SO_3. Điều này có thể phản ánh lại hai hiện tượng xảy ra đồng thời là: phản ứng trao đổi $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ xảy ra mạnh và đã đến trạng thái quá bão hòa, phần dư thừa của $CaSO_4$ đã bị phân hủy cục bộ thành CaO và SO_3, trong đó CaO có thể tham gia phản ứng với C_2S để thành C_3S với một tỷ lệ nhỏ (khoảng 3 – 5%), còn lại lượng dư thừa $CaSO_4$ có thể "chui" vào các lỗ hổng của mạng tinh thể khoáng belit tạo thành một dung dịch rắn kiểu "thẩm thấu" (внедрение) dạng $CaSiO_4$ – $CaSO_4$. Hiện tượng này cản trở α'–C_2S chuyển về pha α–C_2S nên mới xuất hiện pic tại d_{20} = 2,755 Å đặc trưng cho nó [6].

Như vậy bằng phương pháp Rơnghen pha đã phát hiện có sự thay đổi và biến dạng mạng tinh thể khoáng belit β–C_2S trong trường hợp cho các phụ gia hoạt hóa dạng ion XO_4^{n-} (SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, PO_4^{3-}, BO_4^{5-}) với mức độ khác nhau tùy theo thể loại ion XO_4^{4-} và hàm lượng của chúng. Phương pháp này cũng cho thông tin về sự có mặt của các pha đồng hình dạng α'–C_2S và α–C_2S bằng các khoảng cách giữa các mặt phẳng mạng tinh thể đặc trưng của chúng.

Sự biến dạng mạng tinh thể kháng β–C_2S dẫn đến kết quả tạo ra các khuyết tật về cấu trúc dẫn đến tăng mức hoạt tính của nó thể hiện bằng sự tăng cường độ nén của các mẫu clinker với các phụ gia hoạt tính được ghi ở bảng 22 và bảng 23. Tuy nhiên đến đây thì sự khuyết tật về cấu trúc hay là sự thay thế của các ion XO_4^{n-} cho ion SiO_4^{4-} mới ở mức phỏng đoán qua các hiện tượng, còn bằng chứng vẫn chờ kết quả các phương pháp nghiên cứu tiếp theo.

21.4.4. Nghiên cứu khoáng belit bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại – IKS: Với 7 mẫu clinker trong đó có 1 mẫu không có phụ gia, 6 mẫu còn lại với các phụ gia hoạt hóa khoáng belit ghi ở bảng 25 chúng tôi đã đưa vào nghiên cứu bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại. Mục đích nghiên cứu của phương pháp này là để phát hiện những chỏm sóng dao động đặc trưng cho các mối liên kết hóa học dạng Si–O–Si và Si–O–X (ở đây X là nguyên tố của các nguyên liệu nghiên cứu đã nói ở mục 21.2). Nếu có xảy ra phản ứng trao đổi đồng hình dạng $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons XO_4^{n-}$ trong mạch mạng tinh thể của khoáng β–C_2S, dù chỉ là một hàm lượng rất nhỏ (1% mol) thì trên sóng hấp thụ năng lượng dao động hóa trị dạng Si–O–X chắc chắn có mặt trên giản đồ. Vì vậy một trong những ưu điểm của phương pháp IKS là phát hiện những pha khoáng với hàm lượng nhỏ hoặc mức độ kết tinh của chúng rất yếu mà các phương pháp DTA hoặc Rơnghen pha không phát hiện được [34,37]. IKS cho biết những mối liên kết hóa học, những loại dung dịch rắn tạo ra do kết quả trao đổi đồng hình, thậm chí cho phép phân biệt các phân tử nước liên kết hóa học và những phân tử nước ở dạng tự do thông qua sóng dao động mối liên kết O–H.

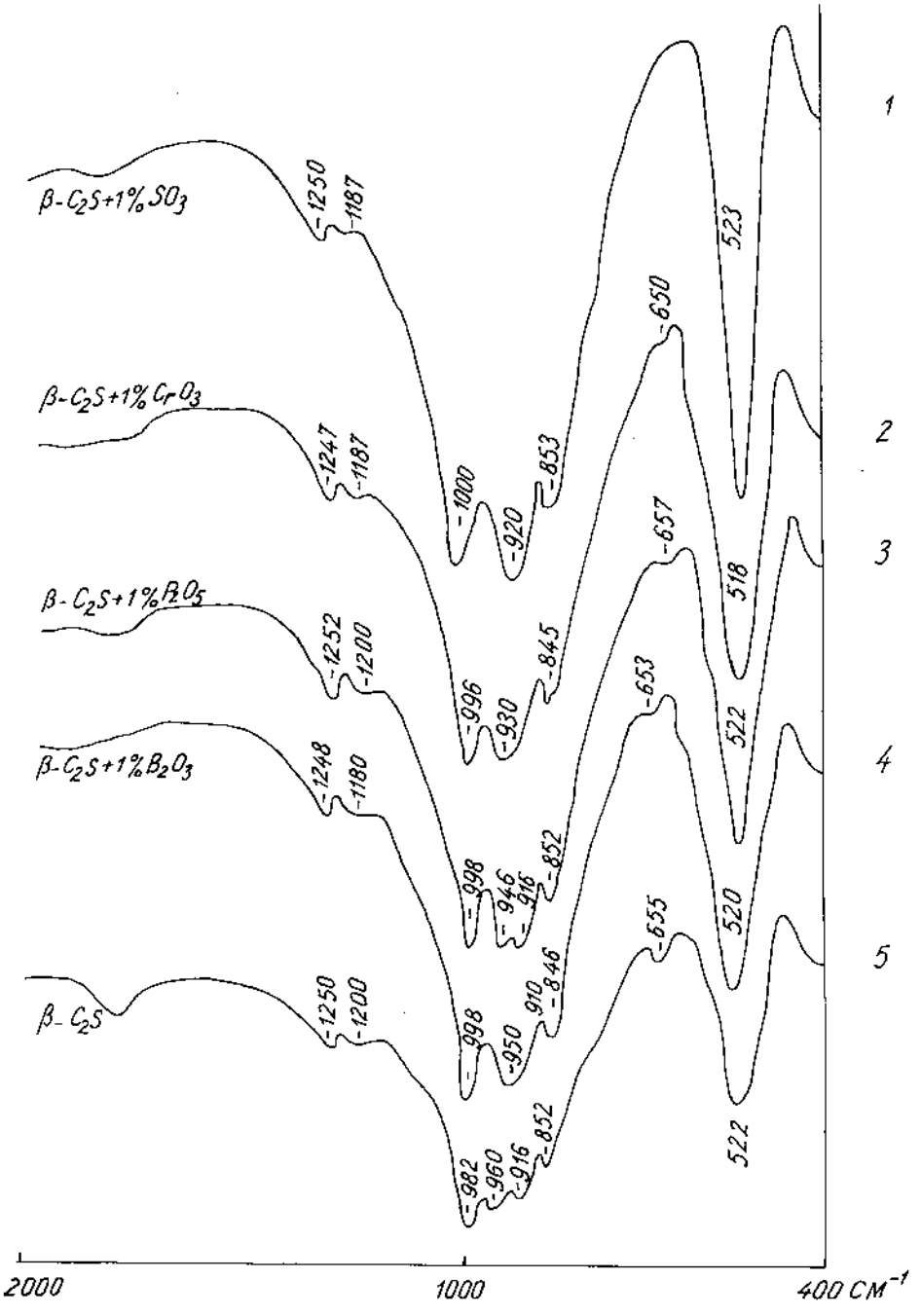
Với mức độ chính xác ấy, chúng tôi sử dụng phương pháp IKS để phát hiện:

– Có hay không có phản ứng trao đổi dạng $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons SO_4^{n-}$ trong mạch mạng khoáng β–C_2S;

– Mức độ bão hòa của phản ứng ấy trong điều kiện nhiệt độ 1350°C và các điều kiện xảy ra phản ứng trao đổi anion theo quy luật của [22–26].

Các viên liệu đưa vào chạy quang phổ hồng ngoại đã được ép theo tỷ lệ 1,5 mg KBr và 500 mg bột các mẫu clinker đưa vào nghiên cứu. Thiết bị để chụp là máy IK–Specter SPECORD–75 IR và M.80. Phạm vi sóng chụp là 1800 – 300 cm^{-1}.

Để dễ xử lý và phân tích kết quả mẫu nghiên cứu, chúng tôi đã chụp hai loại quang phổ: quang phổ xuyên qua và quang phổ hấp thụ. Những giản đồ IKS được ghi lại ở các hình 20a và 20b là quang phổ hấp thụ: hình 20a với phụ gia hoạt hóa XO_4^{n-} và hình 20b với phụ gia SO_3.



Hình 20a. Giản đồ quang phổ hồng ngoại β-C_2S với các phụ gia.

Hình 20b. Giản đồ quang phổ hồng ngoại β-C_2S với phụ gia SO_3.

Phân tích tổng quát đầu tiên các giản đồ IKS hấp thụ của các mẫu clinker β–C_2S với các phụ gia hoạt hóa là chúng có các chỏm sóng ở phạm vi 1000 – 900 cm^{-1} và có xu hướng là các số sóng ngắn hơn so với sóng hấp thụ năng lượng dao động Si–O–Si của mẫu clinker β–C_2S không có phụ gia. Đó là thông tin đầu tiên về sự cố xảy ra phản ứng trao đổi $SiO_4^{4-} \rightarrow XO_4^{n-}$, ở đây n – nguyên và ≤ 5.

Về cụ thể, nếu các chỏm sóng tại 982, 960, 916, 852 và 522 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị ν_{as} của Si–O–Si (đường cong số 5, hình 19a) của khoáng β–C_2S [34,37,38] không có phụ gia. Với cường độ (intensity) nhỏ, cạn, thì chính các chỏm sóng tại 1000, 920, 853 và 523 cm^{-1} (đường cong số 1) với cường độ mạnh hơn nhiều của mẫu clinker có 1% SO_3 đặc trưng cho dao động của hóa trị ν_{as} của Si–O–S, các chỏm sóng tại 996, 930, 845, 518 cm^{-1} (đường cong số 2) đặc trưng cho dao động của Si–O–Cr của mẫu clinker với 1% Cr O_3. Tuy cường độ của nó có sút kém chút ít so với đường cong số 1 nhưng vẫn mạnh hơn nhiều so với chỏm sóng này trên đường cong số 5 của mẫu clinker β–C_2S không phụ gia hoạt hóa.

Cũng tương tự, các chỏm sóng tại 998, 946, 916, 852, 522 cm^{-1} (đường cong số 3) và 998, 950, 910, 846 và 520 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa của Si–O–P và Si–O–B (đường cong số 4) tương ứng với các mẫu clinker có pha 1% P_2O_5 và 1% B_2O_3 với cường độ mạnh hơn các chỏm sóng này của mẫu clinker không phụ gia, nhưng có sút kém dần so với đường cong số 1.

Nếu phân tích theo cường độ của các chỏm sóng thông qua do diện tích của chúng thì có thể nói rằng, mức độ (hay hiệu suất) hoạt hóa của các phụ gia hoạt hóa belit ở đây hoàn toàn phù hợp với dãy bất đẳng thức so sánh (28).

Nếu quan sát kỹ hơn về cường độ cũng như về trị số của chỏm sóng lớn nhất thì chúng ta thấy có sự giảm số sóng từ 960 cm^{-1} (trên đường cong số 5 của β–C_2S không phụ gia) xuống 950 cm^{-1} (đường cong số 4), 946 cm^{-1} (đường cong số 3), 930 cm^{-1} (đường cong số 2) và 920 cm^{-1} trên đường cong số 1 của mẫu clinker với 1% SO_3. Nhưng cường độ lại tăng dần từ đường cong số 5 đến đường cong số 1. Điều này nói rằng: hiệu suất hoạt hóa khoáng belit càng tăng thì cường độ của chỏm sóng này càng tăng nhưng số sóng dao động Si–O–X càng giảm và giảm xuống nhỏ nhất (từ 960 cm^{-1}) là

số sóng 920 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của Si–O–S của mẫu clinker 1% SO_3.

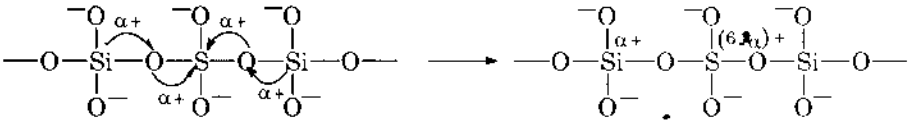
Để xem xét sự thay đổi cường độ các chỏm sóng này với mục đích chọn lựa tỷ lệ hợp lý của phụ gia hoạt hóa, chúng tôi chụp lại thêm các giản đồ IK–Spect cho các clinker với 0%, 1%, 2% và 3% SO_3. Đó là các đường cong số 6, số 7, số 8 và số 9 được ghi lại ở hình 19b. ở đây chúng tôi vẫn lặp lại IKS của mẫu clinker β–C_2S không có phụ gia hoạt hóa (đường cong số 6) để đề phòng có sự sai lệch nhất định của hai seri thí nghiệm và chụp sóng hấp thụ năng lượng của IKS.

Quan sát các đường cong số 7, số 8 và số 9 đều có chỏm sóng trong phạm vi 1000 – 845 cm^{-1} khác với đường cong số 6 về cường độ, và số sóng hấp thụ năng lượng dao động liên kết hóa trị Si–O–S. Trong đó tại đường cong số 7 thì các số sóng đó là 994, 930, 840 và 515 cm^{-1} có cường độ mạnh hơn hẳn so với đường cong số 6. Nhưng tại đường cong số 8 với 2% SO_3 thì các chỏm sóng ấy không những có cường độ mạnh nhất mà còn có sự biến dạng về cấu trúc của chỏm sóng: chỏm sóng 927, 880 cm^{-1} nối kết với nhau và có độ sâu lớn, chỏm sóng 518 cm^{-1} có cường độ lớn nhất. Còn chỏm sóng ấy của đường cong số 9 với 3% SO_3 thì biến dạng kiểu khác: mất số sóng tại 880 cm^{-1} nhưng lại xuất hiện thêm số sóng 653 cm^{-1} với cường độ yếu ở phía trước chỏm sóng 520 cm^{-1}. Đây có thể là dấu hiệu dư thừa phụ gia SO_3 hay nói cách khác là phản ứng trao đổi $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons SO_4^{2-}$ đã đến trạng thái bão hòa. Hiện tượng này biểu hiện ở các sóng tại 1193, 1173, 1130, 750 và 653 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của SO_3 tự do [34,37,38]. Tuy nhiên ở điều kiện 1350°C và giữ nhiệt 1 giờ phản ứng trao đổi cũng có thể đạt trạng thái bão hòa ở giữa tỷ lệ 2 và 3% SO_3 mà tại tỷ lệ này (2,5% SO_3) chúng tôi đã không làm thí nghiệm nghiên cứu.

21.4.5. Nghiên cứu khoáng belit hoạt hóa bằng phương pháp dao động cộng hưởng điện từ của điện tử – EPR: Phương pháp IK–Spectr phát hiện có sự dao động mối liên kết Si–O–Si trong mạng tinh thể khoáng β–C_2S không có phụ gia hoạt hóa và có sự dao động của mối liên kết Si–O–X do có phản ứng trao đổi ion dạng $SiO_4^{4-} \rightleftharpoons XO_4^{n-}$, ở đây X là S, Cr, P và B; n – nguyên và n ≤ 5. IK–Spectr cho thông báo rõ nét hơn cả là có mối liên

kết Si–O–S tức là có sự thay thế ion SO_4^{2-} cho SiO_4^{4-} và sự thay thế ấy đạt tới 2 – 3% mol ion SO_4^{2-} cho 2 – 3% ion–mol SiO_4^{4-}. Trong điều kiện về chênh lệch bán kính ion $R_{SO_4^{2-}} = 2,30\,\mathring{A}$; $R_{SiO_4^{4-}} = 2,40\,\mathring{A}$), về sự chênh lệch điện âm tính ($E.O_{SO_4^{2-}} = 3,757$ E.V; $E.O_{SiO_4^{4-}} = 3,530$ E.V), chênh lệch về điện tích hóa trị ($n_{SO_4^{2-}} = 2^-$; $n_{SiO_4^{4-}} = 4^-$; $n_S = 6^+$; $n_{Si} = 4^+$) và điều kiện gia nhiệt 1350°C, giữ nhiệt 1 giờ thì phản ứng trao đổi (thay thế) ion dạng $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ đạt được trạng thái bão hòa với hàm lượng SO_3 = 2 – 3%.

Theo những điều kiện trao đổi nêu trên thì sự chênh lệch về kích thước và điện âm tính không đáng kể (4,16% về kích thước và 6,43% về điện âm tính), nhưng sự chênh lệch về điện tích hóa trị là lớn nhất: [(4 -2)/4] × 100 = 50%. Điều này dẫn đến sự điều chỉnh lại điện tích hóa trị của hai nguyên tử Si ở hai bên nguyên tử S của mạch mạng tinh thể khoáng β–C_2S. Sự điều chỉnh này có thể mô tả như sau:



(32)

tức là ion SiO_4^{4-} phải điều tiết cho ion SO_4^{2-} để ion này có thêm một điện tích âm α lớn hơn và cụ thể là $SO_4^{(2+\alpha)-}$ nhằm giảm bớt sự chênh lệch điện tích trong mạch mạng khoáng belit β–C_2S. Nhưng dù có được "chi viện" điện tử hóa trị của 2 nguyên tử Si "láng giềng" thì sự chênh lệch về phân bổ điện tử cũng không thể đạt cân bằng được. Chính hiện tượng này là khuyết tật điểm lớn nhất trong mạch mạng khoáng β–C_2S và là nguyên nhân chính làm cho nội năng của khoáng β–C_2S tăng lên sau khi nhận sự thay thế điểm của SO_4^{2-} cho SiO_4^{4-}. Nội năng cấu trúc tăng thì cấu trúc không bền vững và dễ dàng tham gia phản ứng với nước để hydrat hóa. Đây là thực chất của cơ chế hoạt hóa khoáng β–C_2S của phụ gia SO_3 lấy từ $CaSO_4$.

Hiện tượng "chi viện" của ion SiO_4^{4-} cho "đội bạn" là ion SO_4^{2-} một phần điện tích hóa trị α được phương pháp dao động cộng hưởng điện từ (EPR) của điện tử phát hiện.

Các mẫu clinker được đưa vào chụp sóng hấp thụ năng lượng cao tần EPR là các mẫu:

1. Clinker β–C_2S không có phụ gia hoạt hóa (đường cong số 1)

2. Clinker β–C_2S với 1% CrO_3 (đường cong số 3)

3. Clinker β–C_2S với 5% SO_3 (đường cong số 5)

4. Clinker β–C_2S với 1% SO_3 (đường cong số 6)

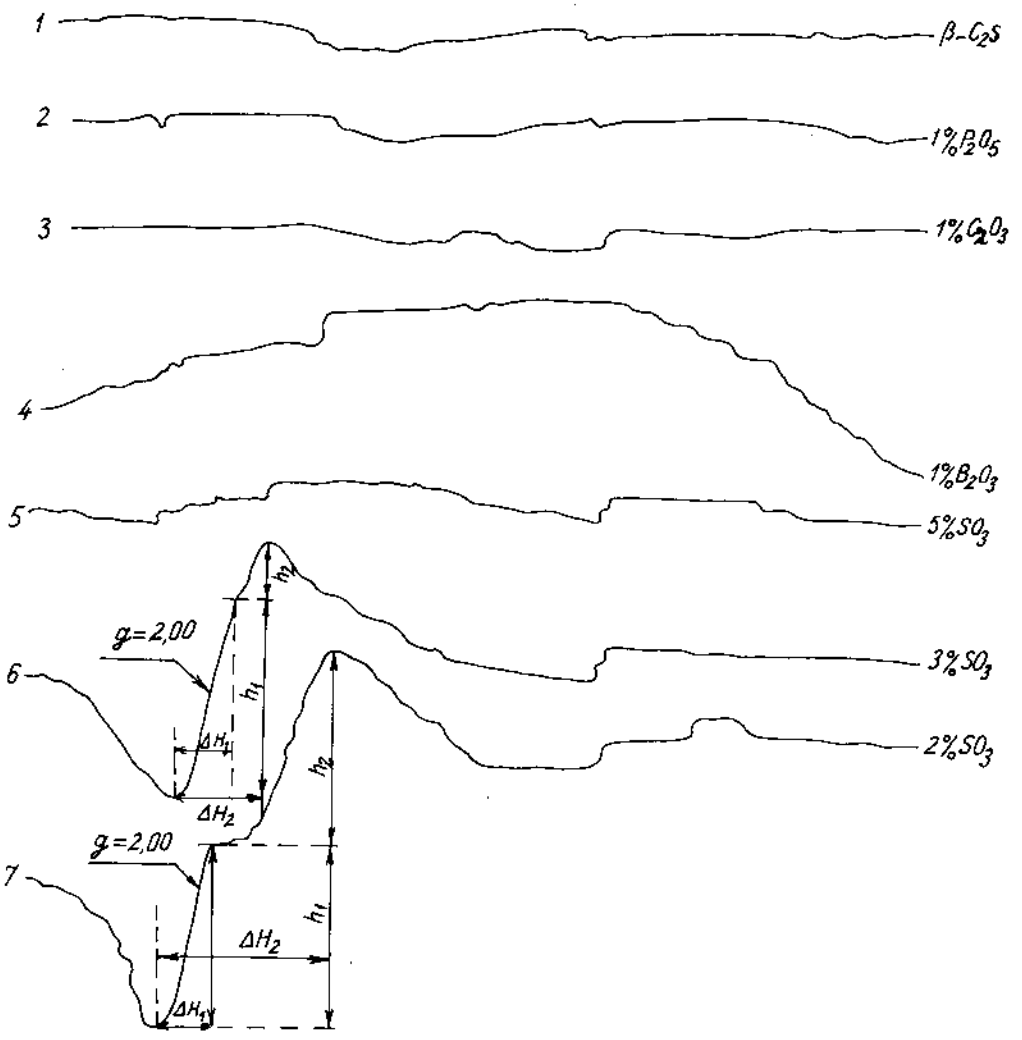
5. Clinker β–C_2S với 2% SO_3 (đường cong số 7).

Các giản đồ (đường cong) EPR của 5 mẫu clinker nêu trên được chụp lại nguyên bản ở hình số 21.

Qua phân tích Rơnghen định lượng, hàm lượng sắt có trong khoáng β–C_2S đạt 0,1%, tức là có 1.10^{-3}g Fe_2O_3/g β–C_2S cao hơn 10^{-4}g theo độ nhạy từ trường ban đầu cho phép, nên tất cả các mẫu clinker nêu trên không cần phải pha thêm sắt.

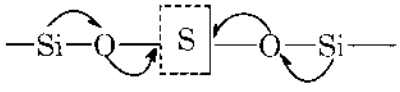
Quan sát các đường số 3 và số 5 với phụ gia 1% CrO_3 và 5% SO_3 hầu như không có dao động cộng hưởng điện từ của điện tử, cho nên các đại lượng g (hệ số phân giải điện từ) và ΔH – (hiệu số từ trường cộng hưởng) không nhận thấy được. Điều này có nghĩa là phụ gia 1% CrO_3 và phụgiaSO_3 với hàm lượng quá lớn (5%) phản ứng trao đổi ion $SiO_4^{4-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ xảy ra không đáng kể (đối với phụ gia CrO_3) hoặc đáng kể (đối với phụ gia SO_3) nhưng hàm lượng dư thừa của chúng đã thâm nhập vào các lỗ hổng (vaeans) của mạch mạng tinh thể β–C_2S tạo thành những dung dịch rắn thể "thâm nhập" (внедрение) đã trừ khử sự chênh lệch điện tích hóa trị tại điểm thay thế SO_4^{2-} cho SiO_4^{4-}.

Khác với các giản đồ số 1, số 5, các giản đồ EPR số 6 và số 7 có sự chênh lệch điện tích hóa trị lớn tại những điểm thay thế $SO_4^{2-} \rightleftarrows SiO_4^{4-}$ để tạo nên những khuyết tật mất cân bằng điện tích trong mạng tinh thể khoáng belit. Hiện tượng này được phản ánh ở nhánh bên dưới của giản đồ EPR với các đại lượng hệ số phân giải điện tử g ≈ 2,00 và hiệu số từ trường (ΔH = 620 E.V) cộng hưởng dao động điện từ của điện tử trong một giải khá rộng từ 3 200 đến 3 250 EV. Sắt hóa trị Fe^{3+} với một hàm lượng rất bé đến 1.10^{-3} g/g trong ckinker β–C_2S đã tạo ra sự cộng hưởng tốt từ trường của dao động điện tử tại các điểm xảy ra phản ứng thay thế $SO_4^{2-} \rightleftarrows SiO_4^{4}$ trong mạch mạng khoáng β–C_2S.



Hình 21. Giản đồ phổ dao động cộng hưởng điện tử của điện tử - EPR.

Tại giản đồ số 6, đặc biệt là tại giản đồ số 7 với 2% SO_3 ta đã thấy một đường cong có độ khuếch tán rất rộng: đại lượng hiệu số từ trường ΔH đạt đến giá trị 620 EV và trị số khuếch tán H_1 = 2 700 EV và H_2 = 3 380 EV. Điều này chứng tỏ rằng, với 2% SO_3 phản ứng trao đổi $SO_4^{2-} \rightleftarrows SiO_4^{4-}$ vẫn chưa đạt bão hòa, tức là chưa có dư thừa SO_3 để thâm nhập vào các lỗ hổng của mạch mạng tinh thể β–C_2S để trừ khử sự chênh lệch điện tích hóa trị tại điểm thay thế



Như vậy phương pháp EPR đã phát hiện loại khuyết tật cấu trúc mạng tinh thể khoáng belit do phản ứng trao đổi $SO_4^{2-} \rightleftarrows SiO_4^{4-}$ gây ra. Phương pháp này cũng chứng minh rằng, với 2% SO_3 phản ứng trao đổi nêu trên chưa đạt tới trạng thái bão hòa ở điều kiện nhiệt độ nung clinker belit 1350°C. Phương pháp EPR cũng cho lời khuyên rằng, muốn cho khoáng belit có nhiều khuyết tật về cấu trúc để hoạt tính hydrat và hoạt tính thủy lực của nó đạt mức độ cao thì không những chọn đúng thể loại phụ gia hoạt hóa mà cần phải chọn tỷ lệ hợp lý để phản ứng thay thế đồng hình đạt được tối đa nhưng chưa tới trạng thái bão hòa để sự dư thừa phụ gia tạo ra dung dịch rắn dạng "thâm nhập" và cuối cùng nó trừ khử những khuyết tật về sự chênh lệch điện tích hóa trị tại những điểm thay thế đồng hình.

Phương pháp EPR cũng cho biết phụ gia hoạt hóa khoáng belit tốt nhất là SO_3 với hàm lượng ≈ 2% theo khối lượng khoáng belit của clinker thiết kế sản xuất.

Những kết quả nghiên cứu sản xuất bán công nghiệp về chế tạo clinker belit hoạt tính cao và sử dụng chúng trong sản xuất các loại ximăng đặc chủng chúng tôi xin bổ sung vào dịp tái bản cuốn sách này.

Phụ lục 1
DANH MỤC CÁC MỎ ĐÁ VÔI ĐÃ TÌM KIẾM VÀ THĂM DÒ ĐẾN NĂM 1995

TT	Tên mỏ đá vôi	Thuộc tỉnh nào	Cấp tìm kiếm, KS, thăm dò	Trữ lượng (triệu tấn)	Chất lượng
1	6 khối đá Hoành Bồ	Quảng Ninh	Tìm kiếm tỉ mỉ	1300	Đạt yêu cầu SX XM
2	Phương Nam – Uông Bí	"	Tìm kiếm sơ bộ	800	"
3	Cẩm Phả	"	"	200	"
4	Tràng Kênh – Thủy Nguyên	Hải Phòng	"	900	"
5	Lự Chiểu – Kim Môn	Hải Hưng	"	138,7	"
6	Trại Cách – Kim Môn	"	"	30	"
7	Hoàng Thạch – Kim Môn	"	"	76,9	"
8	Trại Sơn – Thủy Nguyên	Hải Phòng	"	17	"
9	Chiềng Sinh	Sơn La	Tìm kiếm tỉ mỉ	19	"
10	Mộc Châu	"	"	10	"
11	Hát Hót	"	"	153	"
12	Lộc Môn – Hương Sơn	Hòa Bình	Tìm kiếm sơ bộ	535	"
13	Rồng Cấn – Lương Sơn	"	"	57	"
14	Làng Rụt – Lương Sơn	"	"	17,5	"
15	Đào Bảy – Kim Bôi	"	"	10	"
16	Mẫn Đức – Tân Lạc	"	"	4,3	"
17	Ngọc Đường – Vị Xuyên	Hà Giang	"	6,7	"
18	Bình Ca	Tuyên Quang	"	23	"
19	Ý Nhân	"	"	6,5	"
20	Tràng Đà	"	"	50	"
21	Mông Sơn	Yên Bái	Tìm kiếm tỉ mỉ	20	"
22	Ninh Dân – Thanh Ba	Phú Thọ	"	20	"
23	Yếu Mao – Tam Thanh	"	Tìm kiếm sơ bộ	150	"

TT	Tên mỏ đá vôi	Thuộc tỉnh nào	Cấp tìm kiếm, KS, thăm dò	Trữ lượng (triệu tấn)	Chất lượng
24	Nguyên Bình	Cao Bằng	Tìm kiếm sơ bộ	14	"
25	Tĩnh Túc – Nguyên Bình	"	"	13	
26	Chôn Rù	"	"	8,5	"
27	Chợ Rã	"	"	14,5	"
28	Đông Lai	Lạng Sơn	"	1009	
29	Minh Lễ – Hữu Lũng	"	"	1439	"
30	Suối Cò – Hữu Lũng	"	"	124	"
31	Chợ Phổng	"	"	25,6	"
32	Lũng Pảng	"	"	187,5	"
33	Thị xã Lạng Sơn	"	"	24	"
34	La Hiên	Bắc Thái	Tìm kiếm tỉ mỉ	149	"
35	La Giang	"	"	4,5	"
36	Núi Voi	"	"	15	"
37	Chợ Mới	"	"	5	"
38	Mỹ Đức	Hà Tây	"	100	"
39	Hợp Tiến	"	"	88	"
40	Tiên Sơn	"	"	100	"
41	Chùa Thầy	"	"	9	"
42	Hồng Sơn	Nam Hà	Thăm dò tỉ mỉ	61,7	"
43	Bút Phong	"	"	100	"
44	Thanh Thủy	"	Tìm kiếm tỉ mỉ	12,4	"
45	Thanh Tân	"	"	12,3	"
46	Thanh Nghi	Hà Nam	Tìm kiếm sơ bộ	1004	
47	Bồ Đình	Ninh Bình	"	6,2	"
48	Mèo Cào	"	"	"150	"
49	Nho Quan	"	"	240	"
50	Gia KHánh	"	"	69,5	"
51	Hệ Dưỡng	"	Tìm kiếm tỉ mỉ	11,7	"
52	Hang Nước	"	"	239	"
53	Đồng Giao	"	"	40	"
54	Yên Duyên	Thanh Hóa	Thăm dò tỉ mỉ	276	"

TT	Tên mỏ đá vôi	Thuộc tỉnh nào	Cấp tìm kiếm, KS, thăm dò	Trữ lượng (triệu tấn)	Chất lượng
55	Cẩm Vân	Thanh Hóa	Thăm dò sơ bộ	20,7	"
56	Vĩnh Thịnh	"	"	20	"
57	Đông Tân, Đông Sơn	"	"	10	"
58	Núi Vức	"	"	10	"
59	Hoàng Mai A	Nghệ An	Thăm dò tỉ mỉ	205	"
60	Hoàng Mai B	"	"	132	"
61	Lèn Mòng	"	Tìm kiếm sơ bộ	48	"
62	Làng Vạc – Nghĩa Đàn	"	"	48	"
63	Kim Nham – Anh Sơn	"	Tìm kiếm tỉ mỉ	20	"
64	La Khê	Hà Tĩnh	"	36	"
65	Chúc A – Hương Khê	"	"	15.2	"
66	Xuân Sơn	Quảng Bình	"	132	"
67	Kim Lũ	"	"	103	"
68	Lèn Áng	"	"	303	"
69	Cà Tang	"	"	6,5	"
70	Tân Lâm – Cam Lộ	Quảng Trị	"	200	"
71	Quất Xá – Cam Lộ	"	Tìm kiếm sơ bộ	78	"
72	Văn Xá (vôi, sét)	TT Huế	"	985	Thấp (CaO = 46–50%)
73	Long Thọ	"	Tìm kiếm tỉ mỉ	15	"
74	Phong Sơn – Phong Điền	"	Tìm kiếm sơ bộ	75	"
75	Hòa Mỹ	"	"	9,7	"
76	Thạch Mỹ	QN–ĐN	Tìm kiếm tỉ mỉ	98,3	Đạt yêu cầu
77	ASờ	"	Tìm kiếm sơ bộ	298	(CaO = 49,7%)
78	Chư Sê	Gia Lai	Tìm kiếm tỉ mỉ	16	Đạt yêu cầu
79	Tà Thiết (chỉ tính phần đạt chất lượng)	Sông Bé	"	150	"
80	Hà Tiên	Kiên Giang	"	353	"
	Tổng cộng			**12524/6046 tr.T**	

∑ trữ lượng đã được phát hiện: 12,524 tỷ tấn

∑ trữ lượng đã được tìm kiếm tỉ mỉ: 6,046 tỷ tấn.

Phụ lục 2
MỘT SỐ SƠ ĐỒ VỀ HỆ THỐNG QCX TỰ ĐỘNG ĐIỀU KHIỂN SẢN XUẤT BỘT SỐNG PHỐI LIỆU VÀ QUẢN LÝ CHẤT LƯỢNG SẢN PHẨM

QCX

- Tự động hóa tại phòng thí nghiệm trung tâm hoặc
- Ứng dụng phân tích trực tuyến.

QCX/Giám sát trộn

Dùng để kiểm soát chất lượng hỗn hợp nguyên liệu thô và chất lượng nghiền ximăng + kiểm soát đống nguyên liệu và giám sát trên cơ sở:

- Sự phân tích XRF trong phòng thí nghiệm
- Sự phân tích EDXRF trực tuyến
- PGNAA trực tuyến hay bất kỳ sự kết hợp nào về nội dung này.

QCX/Trong quá trình làm việc

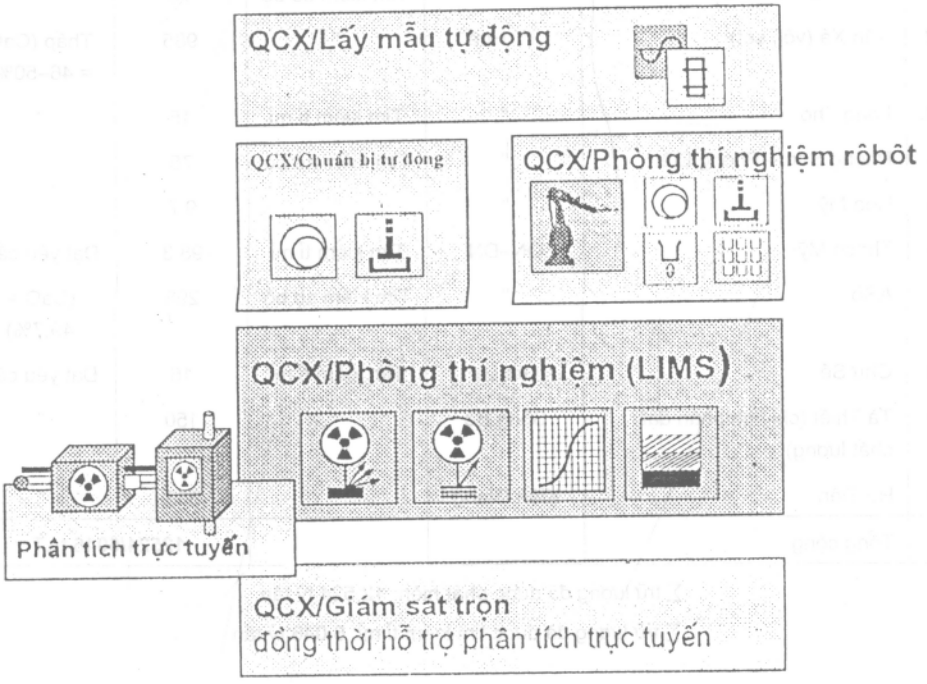
Dùng để kiểm tra chất lượng hỗn hợp liệu trong quá trình làm việc trên cơ sở phân tích EDXRF.

QCX/Phòng thí nghiệm

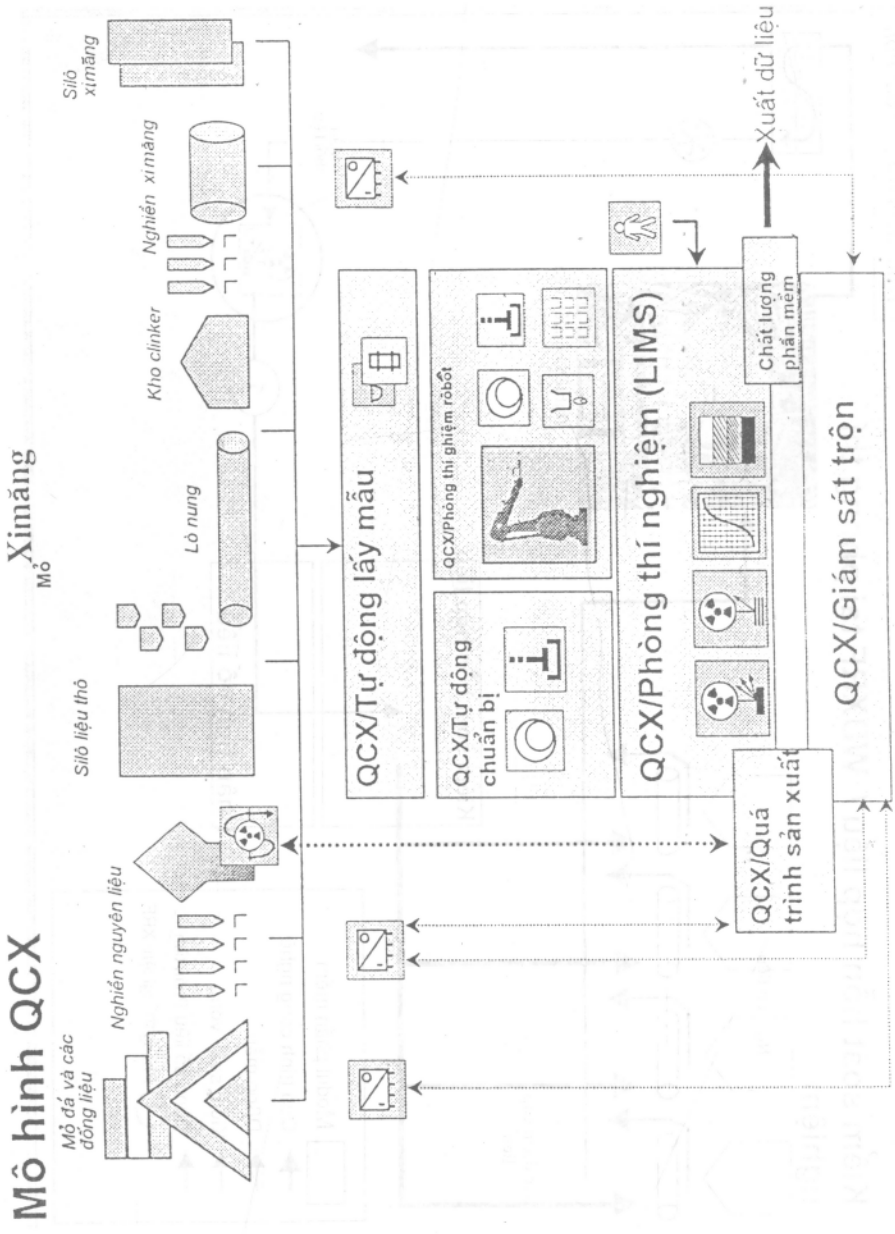
- Modul hạt nhân để theo dõi và quản lý mẫu, lập báo cáo, nhập/xuất dữ liệu
- Thu thập dữ liệu và kiểm tra thiết bị
- Phối hợp đồng bộ giữa LIMS và LAS trong một môi trường kiểm soát quá trình hoạt động

(LIMS: Hệ thống quản lý thông tin trong phòng thí nghiệm)

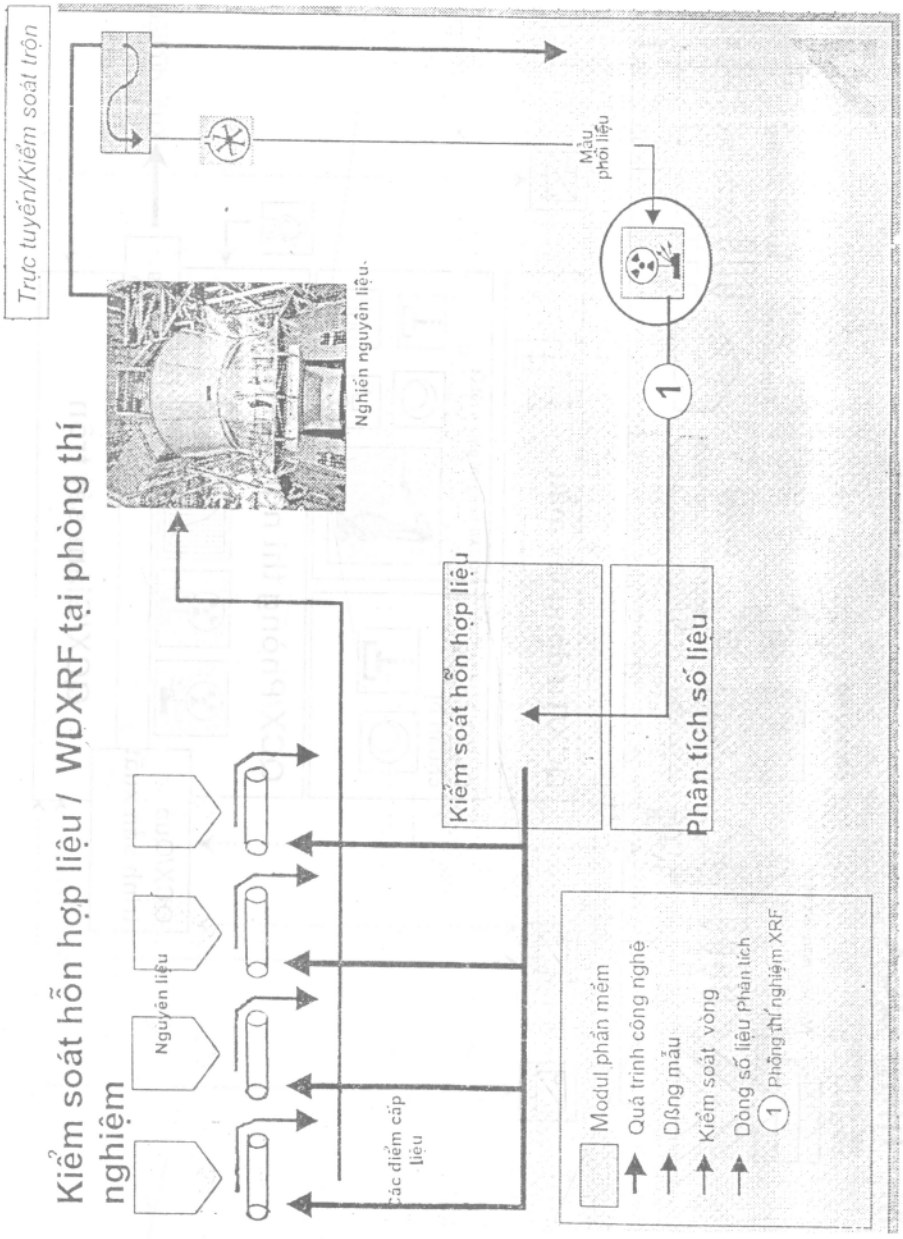
(LAS: Hệ thống tự động hóa trong phòng thí nghiệm)



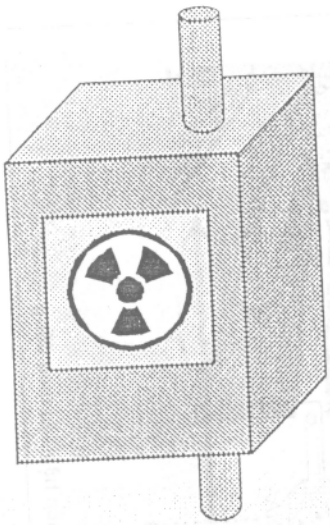
Mô hình QCX


Mô hình QCX
Mỏ Ximăng
Mỏ đá và các đống liệu
Nghiền nguyên liệu
Silô liệu thô
Lò nung
Kho clinker
Nghiền ximăng
Silô ximăng
QCX/Tự động lấy mẫu
QCX/Tự động chuẩn bị
QCX/Phòng thí ghiệm robốt
QCX/Phòng thí nghiệm (LIMS)
Chất lượng phần mềm
Xuất dữ liệu
QCX/Giám sát trộn
QCX/Quá trình sản xuất

Kiểm soát hỗn hợp liệu/WDXRF tại phòng thí nghiệm

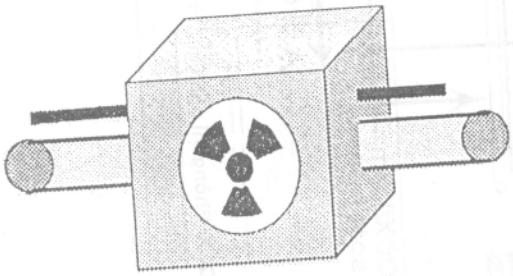


Phân tích trực tuyến; các nội dung phân tích thành phần:



Phân tích EDXRF trực tuyến

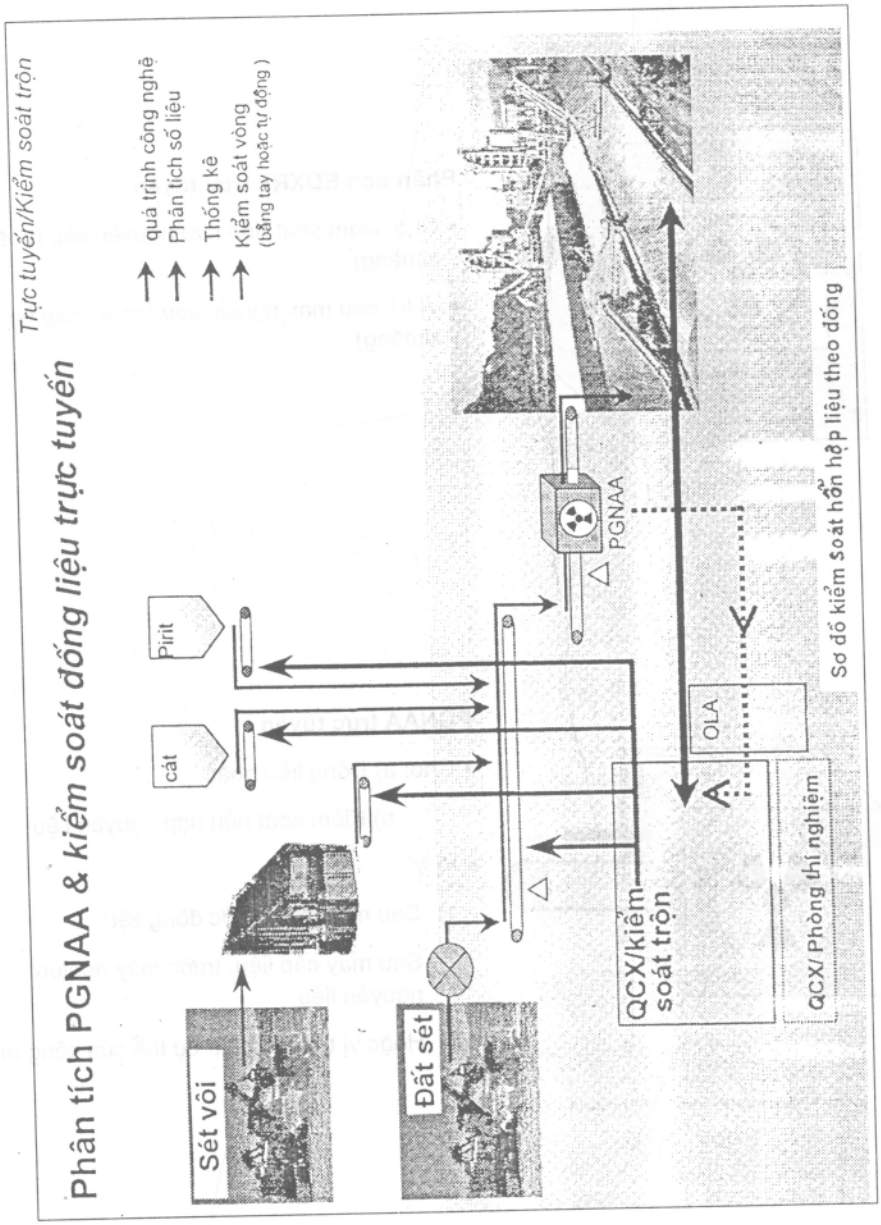
- Cho: kiểm soát hỗn hợp nguyên liệu (hoặc ximăng)
- Vị trí: sau máy nghiền liệu (hoặc máy nghiền ximăng)



PGNAA trực tuyến

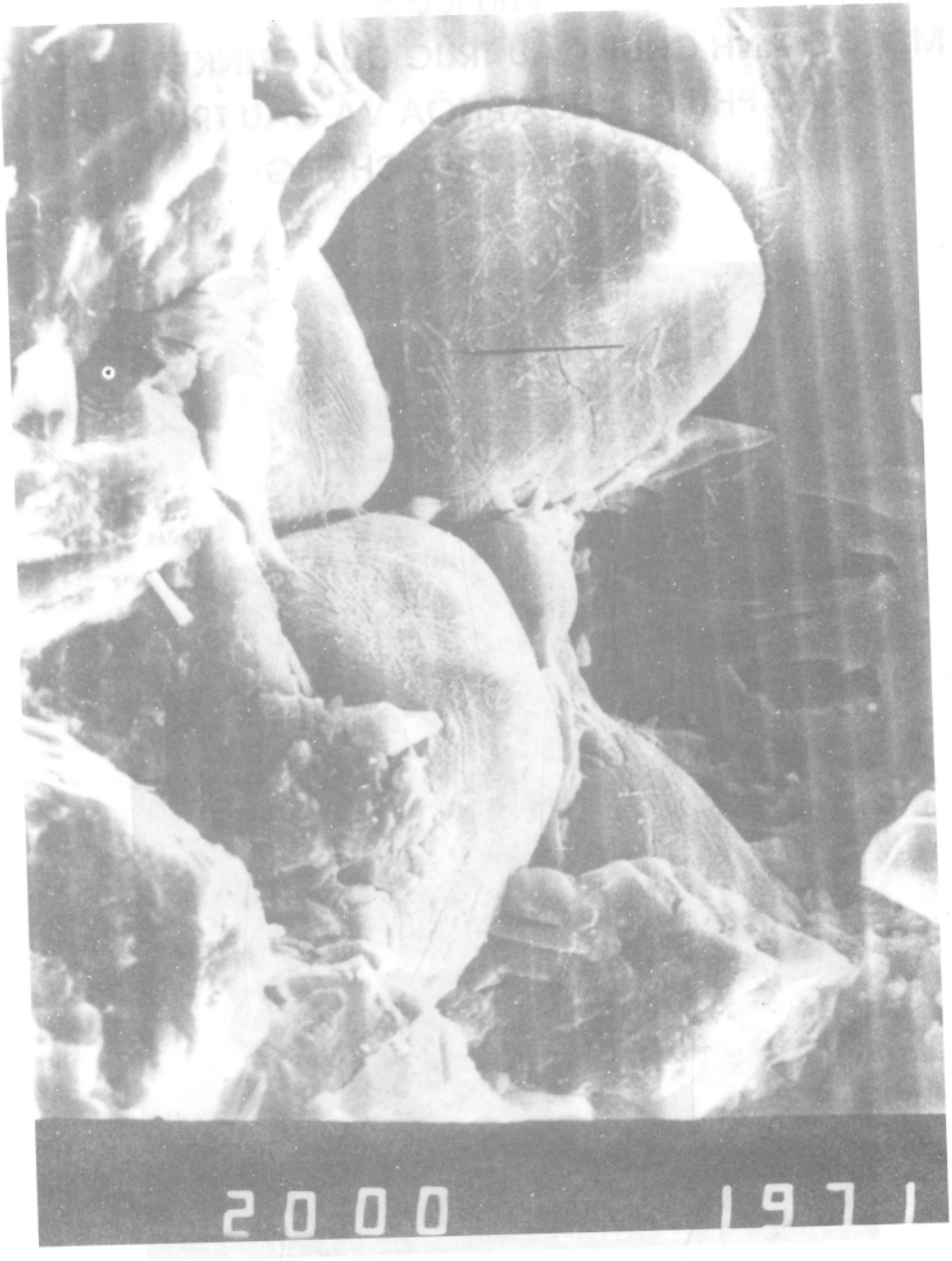
- Cho: a) Đống liệu hoặc
  b) Kiểm soát hỗn hợp nguyên liệu
- Vị trí:
  1) Sau máy đập, trước đống liệu,
  2) Sau máy cấp liệu, trước máy nghiền nguyên liệu
  3) Hoặc vị trí "đặc biệt" cụ thể của công trình

Phân tích PGNAA & kiểm soát đồng liệu trực tuyến

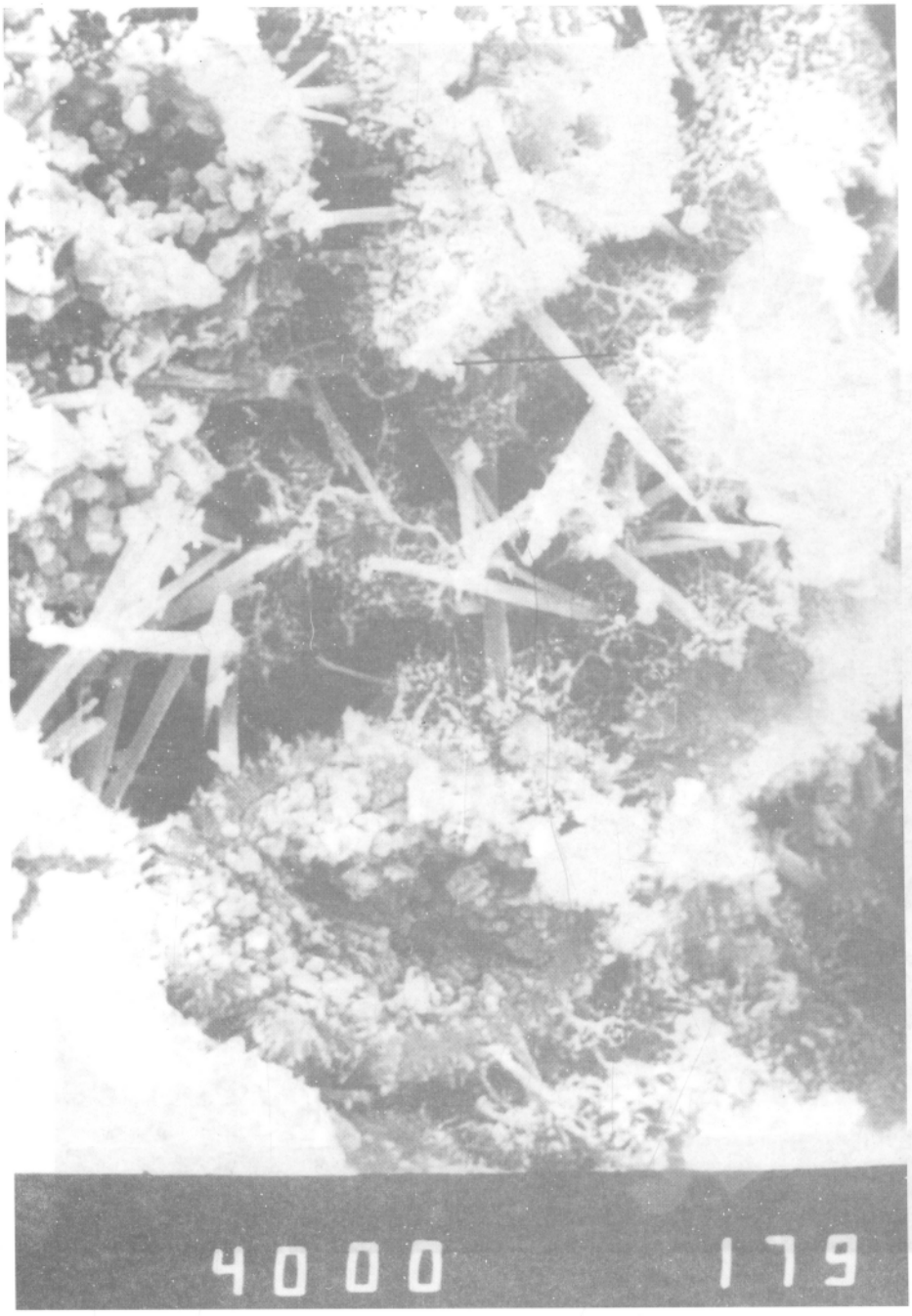


Phụ lục 3
MỘT SỐ ẢNH CHỤP CẤU TRÚC CỦA CLINKER BELIT VỚI CÁC PHỤ GIA HOẠT HÓA VÀ CẤU TRÚC ĐÁ XIMĂNG CỦA CHÚNG

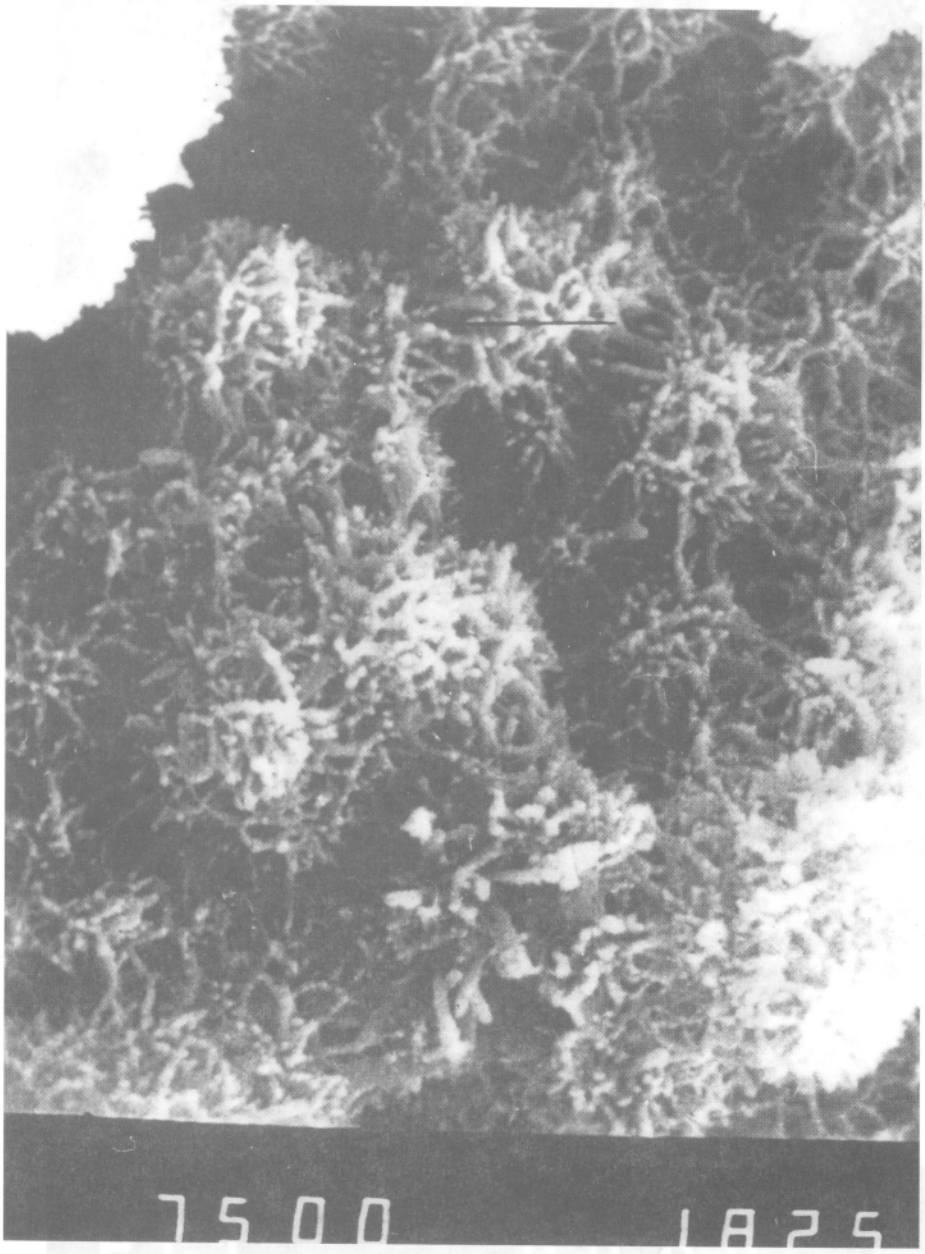
Tinh thể khoáng alit.



Tinh thể khoáng belit.



Đá ximăng Portland kết tinh hình kim xen kẹp giữa các hạt gen



Đá ximăng Portland tobermorit bán kết tinh hình kim

Đá ximăng Portland tinh thể khối chữ nhật kẹp giữa các hạt keo–gen

Đá ximăng Portland tinh thể $Ca(OH)_2$ xen kẹp tinh thể C_3AH_6

Đá ximăng Portland gen dạng hình lá của tobermorit

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Tuyển tập tiêu chuẩn XDVN, NXB Xây dựng, tập VIII, Hà Nội – 1997.
2. *Hoàng Văn Phong* : Phương pháp kiểm soát tỷ lệ phụ gia dùng cho sản xuất và ổn định chất lượng ximăng PCB. NXB KH&KT, Hà Nội – 8.2002.
3. ASTM, C.150–96 mục giới hạn thành phần khoáng của các loại ximăng.
4. *Pashenco A.A.* : Vật liệu dính kết, tiếng Nga, NXB Cao học Liên Xô trước đây, Kiev –1985.
5. *Taneja C.A* : Role of Magnesia on Hydration of high alumina Slags. Tuyển tập Hội nghị ximăng T.G lần VI tại Moscow năm 1976, tiếng Anh, T.3, NXB Xây Dựng Liên Xô trước đây – 1976.
6. *Taylor H.F.W* : The chemistry of cement. Bản dịch tiếng Nga, NXB Xây dựng Liên Xô trước đây, M –1969.
7. *Butt Yu.M., Timashev V.V* : Vật liệu dính kết, NXB Xây Dựng Liên Xô trước đây, M – 1973.
8. *Hoàng Văn Phong* : Vì sự trường tồn các công trình xây dựng, chúng ta cần kiểm soát tỷ lệ phụ gia trong sản xuất ximăng PCB. Tạp chí "Thông tin ximăng Việt Nam", Số3/2003.
9. Sổ tay thủy điện. NXB "Năng lượng" Liên Xô trước đây, 1968.
10. Kỷ yếu Hội thảo Quốc tế "Công nghệ sản xuất ximăng tiên tiến thế giới". Hội VLXD Việt Nam, Hà Nội – 11.2002.
11. *Hoàng Văn Phong* : Bàn về lý do chọn lựa phối liệu clinker ximăng Portland. Tạp chí "Thông tin ximăng VN", Số 1/2005.
12. *Bulatov A.I* : Các chủng loại ximăng giếng khoan và công nghệ bơm trám, tiếng Nga NXB "Vỏ Trái Đất" Liên Xô trước đây, M – 1977.
13. *Timashev V.V* : Tuyển tập các công trình nghiên cứu về chế tạo và hydrat các chất dính kết, tiếng Nga, NXB "Khoa học" Liên Xô trước đây, M – 1986.
14. *Ilukha N.G* : Nghiên cứu hệ $BaO–Al_2O_3–ZirO_2$ với mục đích chế tạo ximăng chịu lửa trên 2 000°C. L/A tiến sĩ KHKT, TP. Khaccôv Liên Xô trước đây, 1986.

15. *Roiac S.M., Roiac N.S.* : Ximăng đặc biệt, tiếng Nga, NXB XD Liên Xô trước đây, 1969.
16. *Kind. V.V.* : Sự ăn mòn của ximăng và bêtông trong các công trình có nhiệt độ và áp suất, tiếng Nga, NXB Xây Dưng – Năng lượng, Liên Xô trước đây, M – 1955.
17. *Kind V.V* : Quá trình ăn mòn ximăng và bêtông trong các công trình đê đập thủy điện và kỹ thuật áp lực, tiếng Nga, NXB Xây dưng Liên Xô trước đây, L – 1973.
18. *Condo P* : Độ bền của các chủng loại ximăng khác nhau trong môi trường ăn mòn hóa chất, tiếng Nga, Tuyển tập Hội nghị ximăng T.G. lần thứ VI. NXB Liên Xô trước đây, 1964.
19. *Moskvin V.M và cộng sự* : Sự ăn mòn của bêtông và bêtông cốt thép. Phương pháp bảo vệ, tiếng Nga, NXB Xây dựng Liên Xô trước đây, M – 1980.
20. *Satarin V.I.* : Ximăng Portland–xỉ. Tuyển tập Hội nghị ximăng TG lần thứ VI, tiếng Nga. Tập III, NXB Xây Dựng Liên Xô trước đây, 1976.
21. *Cobash P.* : Quá trình hydrat và độ bền lâu dài của ximăng Portland – tro bay nhiệt điện.
22. *Urusov V.S.* : Quy tắc trao đổi đồng hình trên quan điểm thuyết năng lượng, tiếng Nga, NXB Khoa học Liên Xô trước đây, M – 1975.
23. *Bosanov S.S.* : Điện âm tính và điện tích hữu ích của các nguyên tử. Tạp chí "Kiến thức" Liên Xô trước đây, 1971.
24. *Grebenshicov R.G.* : Một số quy luật cấu trúc nhiệt động của quá trình trao đổi đồng hình anion trong hệ nhiều thành phần. Tạp chí "Hóa địa chất", tiếng Nga, Liên Xô trước đây, Số 7/1970.
25. *Grebenshicov R.G.* : Năng lượng mạng tinh thể silicat và nhiệt cấu tạo ion dạng $[Si_xO_y]_r$.Tạp chí "Hóa vô cơ", tiếng Nga, Liên Xô trước đây. Số 5, Tập 9 – 1964.
26. *Grebenshicov R.G.* : Năng lượng tinh thể của anion phức. Tạp chí "Thông tin khoa học", tiếng Nga, Liên Xô trước đây, Seri vật liệu vô cơ, số 1, Tập 3 – 1967.
27. *Baicova A.I.* : Tạp chất đồng hình trong tinh thể các khoáng clinker ximăng. Tạp chí "Ximăng", Liên Xô trước đây. Số 9/1982.

28. *Baicova A.I.* : Sự phân bố các tạp chất trong các khoáng clinker công nghiệp ximăng. Tạp chí "Ximăng", Liên Xô trước đây. Số 7/1980.
29. *Baicova A.I. và cộng sự* : Khuyết tật của dung dịch rắn trong khoáng belit (C_2S). Tuyển tập Hội nghị Hóa học Liên Xô lần thứ VI, NXB Xây dựng Liên Xô trước đây. Tập 1 – 1976.
30. *Hoàng Văn Phong* : Ảnh hưởng của tạp khoáng trong nguyên liệu đối với quá trình sản xuất và chất lượng của ximăng. Tạp chí "Thông tin ximăng VN". Số 2/2004.
31. *Baicova A.I.* : Ảnh hưởng của oxit crom đến chuyển hóa cấu trúc của khoáng alit (C_3S). Tuyển tập Báo cáo Hội nghị ximăng T.G. lần thứ V. tiếng Nga, NXB Xây Dựng Liên Xô trước đây, 1973.
32. *Govshcova I.V.* : Nghiên cứu quá trình ổn định các pha đồng hình của khoáng belit và hoạt tính hydrat của các pha β–C_2S, α'–C_2S và α–C_2S. Trong L/A tiến sĩ của Liên Xô trước đây, M – 1977.
33. *Hind A. Regow M.* : Cấu trúc của clinker ximăng Portland. Báo cáo Hội nghị Hóa học ximăng T.G. lần thứ V, NXB Xây dựng Liên Xô trước đây, 1973.
34. *Lazarev A.N và cộng sự* : Phổ dao động của những oxit đa nguyên tố, tiếng Nga, NXB Khoa học Liên Xô trước đây, 1975.
35. *Powlind L* : Quy luật tự nhiên về liên kết hóa học, tiếng Nga, NXB Hóa địa chất Liên Xô trước đây, 1974.
36. *Butt Yu. M., Timashev V.V* : Thực hành về công nghệ sản xuất vật liệu dính kết, tiếng Nga, NXB Cao học Liên Xô trước đây, M – 1973.
37. *Lazarev A.N.* : IK–spectr và cấu trúc silicat, tiếng Nga, NXB KH Liên Xô trước đây, L – 1968.
38. *Nacamoto K.* : IK–spectr của các hợp chất vô cơ và hợp chất trường phối trí, tiếng Nga, NXB Hòa Bình Liên Xô trước đây, M – 1966.
39. *Baicova A.I.* : Tạp chất đồng hình trong tinh thể các khoáng clinker là nhân tố kích thích hoạt tính hóa học. Tạp chí Ximăng Liên Xô trước đây. Số 9/1986.

MỤC LỤC

PGS, TS. NGUYỄN VĂN PHONG

20 CHỦNG LOẠI XIMĂNG VÀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT

Chịu trách nhiệm xuất bản : PGS, TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập : Th, S. NGUYỄN BÁ ĐÔ
Sửa chế bản : MỸ LỘC
Trình bày bìa : HƯƠNG LAN

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 TRẦN HƯNG ĐẠO - HÀ NỘI

In 800 bản, khổ 16 x 24 cm, tại Nhà in Khoa học và Công nghệ
Quyết định xuất bản số: 539-2006/CXB/50-45/KHKT, Cục XB cấp ngày 17/7/2006
In xong và nộp lưu chiểu tháng 9 năm 2006.

206243

Giá: 25.000đ