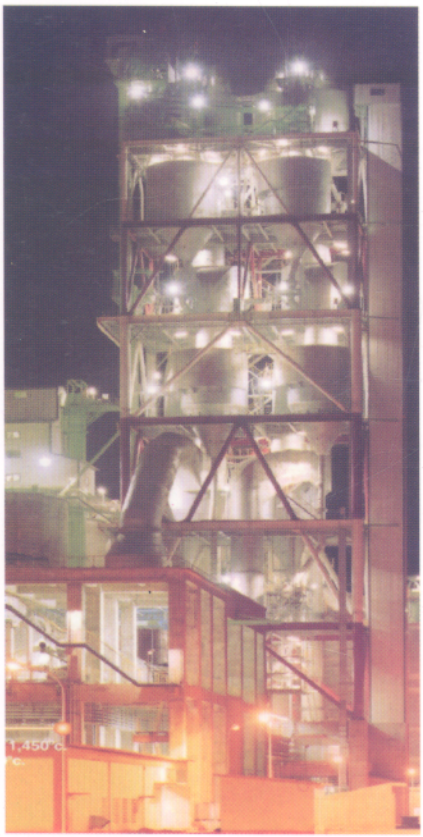
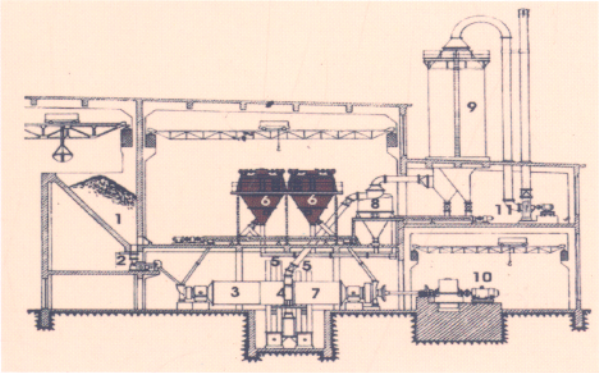
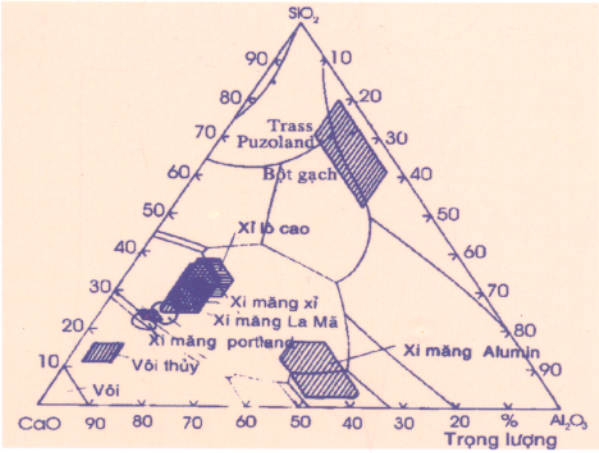
GS.TSKH. VÕ ĐÌNH LƯƠNG

HÓA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XI MĂNG







NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

GS.TSKH. VÕ ĐÌNH LƯƠNG

HÓA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
SẢN XUẤT XI MĂNG

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

LỜI NÓI ĐẦU

Xi măng là loại vật liệu xây dựng quan trọng nhất, là vật liệu cơ bản trong xây dựng các công trình dân dụng và công nghiệp, cũng như xây dựng cơ sở hạ tầng của nền công nghiệp hiện đại. Xi măng có những tính năng ưu việt hơn hẳn tất cả các loại vật liệu xây dựng khác. Công nghệ sản xuất xi măng trên thế giới hiện tại và tương lai không ngừng phát triển; ví dụ sự sản xuất xi măng trên thế giới từ năm 1950 tiến triển như sau:[18]

1950.....123 triệu tấn	1994..... 310 triệu tấn
1960.....316 triệu tấn	2000..... 1.624 triệu tấn
1970.....568 triệu tấn	2005..... 1.833 triệu tấn
1974.....740 triệu tấn	.....

Tình hình phát triển công nghệ sản xuất xi măng của Việt Nam:

Khi đất nước hoàn toàn thống nhất ở miền bắc chỉ có nhà máy xi măng Hải Phòng, sản xuất theo phương pháp ướt, với 8 lò quay kích thước 2,8...3,0 x 80...100m. Ở miền nam có nhà máy xi măng Hà Tiên, cũng sản xuất theo phương pháp ướt, với 2 lò quay kích thước 3,5 x 120m. Ngoài ra còn có các xí nghiệp xi măng lò đứng thủ công, bán cơ khí được phân bố khắp các tỉnh ở miền bắc. Tổng sản lượng chỉ đạt khoảng 700.000...800.000 tấn/năm.

Từ năm1980 - 1990, nhà máy sản xuất xi măng portland hiện đại đầu tiên được xây dựng ở Việt Nam là nhà máy xi măng Hoàng Thạch, theo phương pháp khô lò quay với cyclon trao đổi nhiệt, năng suất 1 triệu tấn/năm; tiếp đến xây dựng nhà máy xi măng Bỉm Sơn theo phương pháp ướt lò quay, năng suất 1,2 triệu tấn/năm và nhà máy xi măng Hà Tiên theo phương pháp khô lò quay, năng suất 1 triệu tấn /năm.

Bước vào thời kỳ đổi mới, Nhà nước đã có chính sách ưu tiên phát triển ngành công nghệ sản xuất xi măng, bằng nguồn vốn trong nước kết hợp vốn vay nước ngoài; tiếp thu công nghệ tiên tiến của thế giới, đã đầu tư xây dựng hàng loạt các nhà máy sản xuất xi măng theo phương pháp khô lò quay như : nhà máy xi măng Hoàng Thạch 2, xi măng Bút Sơn, xi măng Hoàng Mai; đồng thời gọi vốn đầu tư, liên doanh với nước ngoài xây dựng các nhà máy xi măng Chin Phon, xi măng Vân Xá, xi măng Sao

Mai, xi măng Nghi Sơn. Ngoài ra còn có dự án về xi măng đã được Nhà nước phê duyệt, đang triển khai đầu tư xây dựng hàng loạt các nhà máy sản xuất xi măng, cũng theo phương pháp khô lò quay như: nhà máy xi măng Tam Điệp, xi măng Hải Phòng mới, xi măng Phúc Sơn, xi măng Sông Gianh, xi măng Hùng Vương (Phú Thọ), xi măng Yên Bình (Yên Bái), xi măng Sơn La, xi măng Hoàng Thạch 3, xi măng Hạ Long, xi măng Cẩm Phả, xi măng Bình Phước, xi măng Thái Nguyên, xi măng Bỉm Sơn mở rộng, xi măng Bút Sơn 2, xi măng Thăng Long, xi măng Tây Ninh. Tổng công suất thiết kế của các nhà máy xi măng trên là 24,9 triệu tấn. Thời gian triển khai các dự án trên từ 1997 – 2008 [49].

Nhà nước đã có dự kiến quy hoạch phát triển công nghệ sản xuất xi măng đến năm 2010 và định hướng phát triển đến năm 2020, nhằm đáp ứng nhu cầu tiêu dùng xi măng ngày càng tăng trong thời kỳ công nghiệp hóa hiện đại hóa đất nước [50].

(triệu tấn)

Năm	2000	2005	2010	2020
Sản lượng	15,59	23,04	34,34	53-54

Bước vào thời kỳ hội nhập kinh tế khu vực và thế giới, thực hiện đường lối đổi mới của Đảng, ngành công nghệ sản xuất xi măng của Việt Nam đã có những bước tiến rất nhanh và vững mạnh. Từ đó đã đặt ra một vấn đề rất lớn là công tác đào tạo đội ngũ kỹ sư silicat và kỹ sư công nghệ vật liệu xây dựng, có khả năng quản lý tốt về kinh tế kỹ thuật; cũng như đào tạo đội ngũ cán bộ kỹ thuật và công nhân có tay nghề cao , bảo đảm thực hiện công việc điều hành sản xuất ở các nhà máy đạt hiệu quả kinh tế kỹ thuật tốt nhất. Chính với mục đích trên, sách " Hóa học và công nghệ sản xuất xi măng" đã được xuất bản. Trước tiên nhằm trang bị cho sinh viên của các trường đại học và cao đẳng về chuyên ngành công nghệ vật liệu silicat và chuyên ngành công nghệ vật liệu xây dựng những kiến thức cơ bản, đồng thời có hệ thống về công nghệ sản xuất các chất kết dính nói chung, đặc biệt là đối với xi măng portland nói riêng.

Phần chuyên sâu về" hóa học và công nghệ sản xuất xi măng", như hóa lý quá trình nung clinke xi măng hay hóa học quá trình đóng rắn của xi măng, có thể dành cho các kỹ sư chuyên ngành đang công tác tại các nhà máy, hay ở các trường, các viện tham khảo thêm trong công tác nghiên cứu, hay giải quyết những vấn đề kỹ thuật nảy sinh trong sản xuất. Ngay cả đối với các kỹ sư chuyên ngành xây dựng, theo tác giả, cũng nên

tham khảo " Hóa học và công nghệ sản xuất xi măng", đặc biệt về hóa lý quá trình đóng rắn, các tính chất đặc trưng của các loại xi măng, sự ăn mòn và các biện pháp chống ăn mòn đá xi măng và bê tông. Điều đó sẽ giúp ích nhiều cho việc thẩm định chất lượng của các công trình xây dựng.

Phần chuyên sâu về" Hóa học và công nghệ sản xuất xi măng", kết hợp với nghiên cứu thực nghiệm trong phòng thí nghiệm, từ năm 1996 đến nay, cũng đã được sử dụng trong đào tạo cao học các khóa học thuộc chuyên ngành công nghệ vật liệu xây dựng, Trường Đại Học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh.

"Hóa học và công nghệ sản xuất xi măng" là một sách giảng dạy chuyên ngành, nên những môn học kỹ thuật cơ sở, đã được người đọc học và nắm vững trước (như: hóa lý silicat, tinh thể khoáng vật học, thiết bị nhiệt, máy và thiết bị sản xuất vật liệu xây dựng ...), nên không giải trình chi tiết.

Trong việc hoàn thành sách " hóa học và công nghệ sản xuất xi măng", xin cảm ơn Thạc sĩ Huỳnh Thị Hạnh (Trường Đại Học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh) đã có những trao đổi và cung cấp một số tài liệu khoa học có giá trị cho công việc biên soạn. Xin cảm ơn cử nhân Võ Lan Anh đã trực tiếp giúp tác giả chỉnh lý, hoàn thiện các dữ liệu khoa học trong quá trình biên soạn. Xin chân thành cảm ơn về sự trao đổi, động viên của các bạn đồng nghiệp và của Bộ môn công nghệ vật liệu xây dựng trường Đại Học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh. Xin chân thành cảm ơn Nhà Xuất Bản Khoa Học Và Kỹ Thuật trong công việc biên tập.

Hóa học và công nghệ sản xuất các chất kết dính nói chung và xi măng nói riêng là một lĩnh vực vừa sâu rộng, vừa phức tạp. Trong phạm vi cuốn sách nhỏ này không thể nêu đầy đủ, toàn diện mọi vấn đề về khoa học và kỹ thuật... nên có thể còn những khiếm khuyết. Rất mong nhận được sự đóng góp ý kiến của các đồng nghiệp và của bạn đọc để tài liệu sẽ được hoàn chỉnh tốt hơn.

Mọi ý kiến xin gửi về chi nhánh Nhà Xuất Bản Khoa Học Và Kỹ Thuật: 28 Đồng Khởi, Quận 1, TP. HCM. Đt (08) 8225026 - 8296628.

Tác giả

MỤC LỤC

Phần II XI MĂNG PORTLAND

Chương 1 ĐẶC TRƯNG THÀNH PHẦN VÀ CÁC HỆ SỐ MODUL CỦA CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Chương 2 NGUYÊN LIỆU, NHIÊN LIỆU VÀ TÍNH TOÁN HỖN HỢP PHỐI LIỆU SẢN XUẤT CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Chương 3 GIA CÔNG NGUYÊN LIỆU VÀ CHUẨN BỊ HỖN HỢP PHỐI LIỆU SẢN XUẤT CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Chương 4 QUÁ TRÌNH NUNG LUYỆN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Phần mở đầu

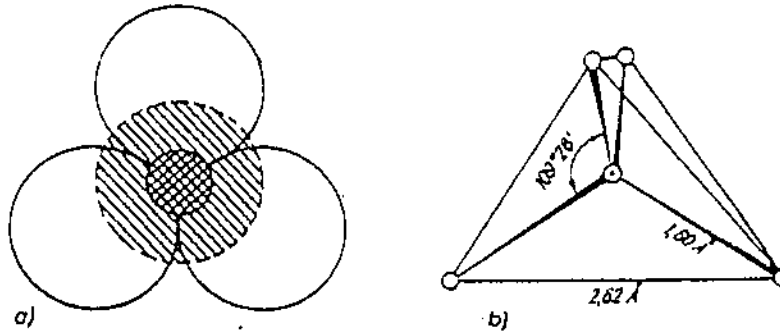
KHÁI NIỆM CHUNG

1 - KHÁI NIỆM VỀ SILICAT

1-1 Silicat là gì?

Về ý nghĩa hóa học silicat là muối kim loại của oxyt silic, trong đó hợp chất SiO_2 giữ vai trò là cấu tử oxyt cơ bản.

Cơ sở cấu trúc mạng lưới silicat là tứ diện silic-oxy $[SiO_4]^{4-}$. Trong đó 4 anion oxy bao quanh 1 kation silic. Khoảng cách giữa Si-O = 1,60 Å; khoảng cách giữa các oxy = 2,62Å và góc giữa mạng lưới của kation silic và 2 anion oxy = $109^0 28'$ (hình 0.1).



Hình 0.1: a) Sự sắp theo thứ tự 4 nguyên tử oxy bao quanh 1 nguyên tử silic ; **b)** Tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ cấu trúc nguyên tố cơ bản của các silicat :

O: Oxy_ ⊙: Silic

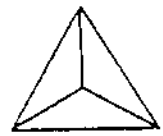
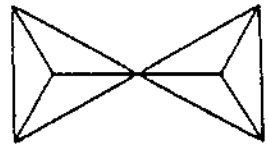
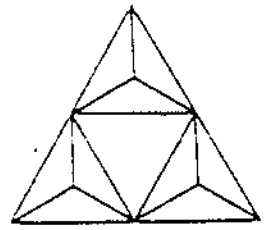
Tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ chỉ có thể liên kết với nhau qua 1 oxy chung và tạo nên nhiều dạng gốc của cấu trúc silicat. Tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ còn có khả năng liên kết với các kation kim loại: Na, K, Ca, Mg, Fe, Ti..., tạo nên nhiều cấu trúc silicat phức tạp (bảng 0.1). Tứ diện silic-oxy đóng vai trò liên kết tạo thành những hợp chất cao phân tử silicat. Những tứ diện liên kết thành chuỗi hay khối qua anion oxy chung. Chúng liên kết nhau thành chuỗi và vô tận. Trên cơ sở cấu trúc đặc trưng cơ bản của tứ diện $[SiO_4]^{4-}$, các silicat được phân loại theo anion phức hợp của chúng (bảng 0.2).

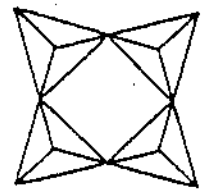
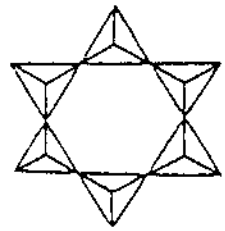
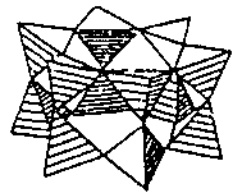
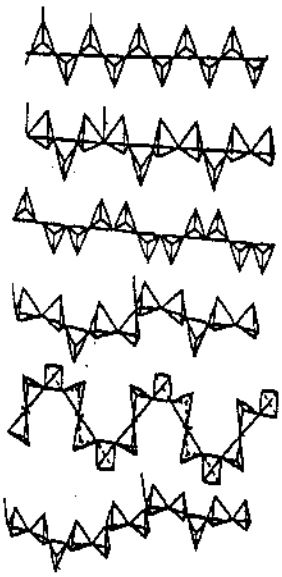
Bảng 0.1 : Các cấu trúc silicat phức hợp với các kation kim loại.

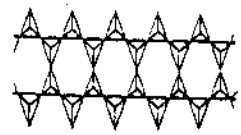
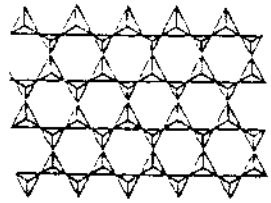
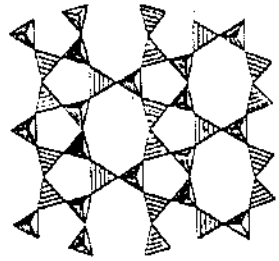
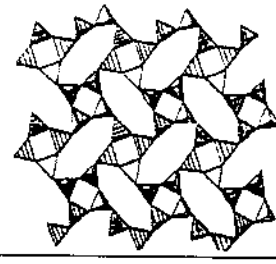
Tên khoáng	Công thức	
	Cấu trúc	Oxyt
Olivin	$(Mg, Fe)_2[SiO_4]$	$2MgO.SiO_2$hay $2FeO.\ SiO_2$
Akermanit	$(Ca_2, Mg)[Si_2O_7]$	$2CaO.MgO.2SiO_2$
Wadeit	$(K_2, Zr)[Si_3O_9]$	$K_2O.ZrO_2.3\ SiO_2$
Dioptas	$Cu_6[Si_6O_{18}]6H_2O$	$6CuO.6SiO_2.6H_2O$

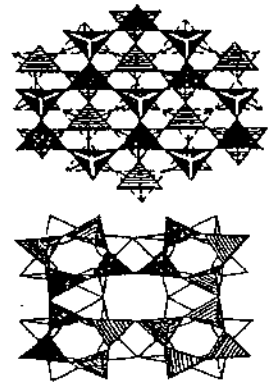
Có thể viết công thức silicat dưới dạng oxyt, theo thứ tự từ hoá trị thấp đến hoá trị cao, cuối cùng là SiO_2 và hydrat (nếu có).

Bảng 0.2 : Phân loại các silicat theo anion phức hợp [1]

Tên gọi	Cấu trúc đặc trưng	Anion phức	Lọai khoáng
Nesosilicat		$[SiO_4]^{4-}$	Olivin Afwillit Norbergit
Sorosilicat		$[Si_2O_7]^{6-}$	Hemimorphit
Cyclotrisilicat		$[Si_3O_9]^{6-}$	Benitoit

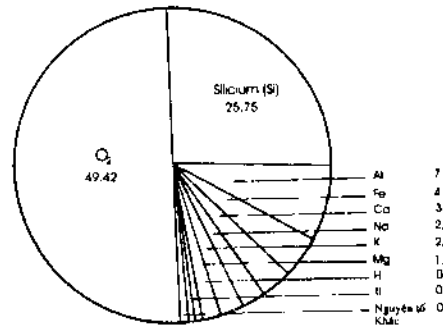
Cyclotetrasilicat		$[Si_4O_{12}]^{8-}$	Axinit
Cyclohexasilicat		$[Si_6O_{18}]^{12-}$	Dioptas Beryll
Cyclohexasilicat -kép		$[Si_{12}O_{30}]^{12-}$	Milarit
Cấu trúc -Hai mạng -Ba mạng -Bốn mạng -Năm mạng -Sáu mạng -Bảy mạng		$[SiO_3]_x^{2x-}$	Diopsid Wollastonit Rhodonit Stokosit pyroxmangit

-Một mạng kép		$[Si_2O_5]_x^{2x-}$	Silimanit Mulit
-Hai mạng kép		$[Si_4O_{11}]_x^{6x-}$	Tromolit
-Ba mạng kép		$[Si_6O_{17}]_x^{10x-}$	Xonotlit
-Ba mạng kép		$Si_6O_{15}]_x^{6x-}$	Epididymit
-Bốn mạng kép		$[Si_8O_{20}]_x^{8x-}$	narsarsukit
Lớp 6 vòng		$[Si_2O_5]_{\infty\infty}^{2-}$	Khoáng sét Pyrophyllit Talk, Glimme Serpentin
Lớp 5-8 vòng			Okenit
Lớp 4-8 vòng			Apophyllit

Lớp kép 6 vòng			Hexagonales $CaAl_2Si_2O_8$
Silicat phức hợp			Cristobalit Tridymit Nephelin Quarz Eukryplit Orthoklas Plagioklas

1.2 - Sự thành tạo của các silicat trong thiên nhiên.

Các silicat tồn tại trong tự nhiên ở dạng "khoáng" (bản thân chỉ chứa một hợp chất silicat kết tinh) hay dạng "đá" chứa các hợp chất silicat. Hầu hết các silicat tồn tại dưới dạng tinh thể, vô định hình hay dạng thủy tinh (chiếm phần rất nhỏ). Theo dự đoán khoa học, các hợp chất silicat chiếm > 90% khối lượng của lớp vỏ ngoài trái đất (dày 16 – 20km), mà chúng ta đang sống.



Hình 0.2: Thành phần của nguyên tố trong lớp vỏ ngoài trái đất [3]

Theo nghiên cứu của CLARKE [2] sau khi phân tích > 10.000 mẫu đất đá theo chiều sâu khoảng 16 km của phần lớp vỏ ngoài trái đất đã nêu lên thành phần trung bình của các nguyên tố như sau (hình 0-2):

Từ những số liệu của Clarke cho thấy rằng lớp vỏ ngoài trái đất được cấu tạo bởi 8 nguyên tố cơ bản: O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, chúng

chiếm 98% khối lượng cơ bản của vỏ trái đất. Còn tất cả các nguyên tố khác chỉ chiếm phần còn lại (≈ 2% khối lượng vật chất). Cũng theo sơ đồ 3 nguyên tố đầu là O, Si, Al (thành phần chủ yếu của các khoáng hay lớp vỏ đất đá tạo nên lớp vỏ ngoài của trái đất) chiếm 83,1% khối lượng các hợp chất và đây là những hợp chất cơ bản.

Ví dụ: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ (kaolinit)

Trong thiên nhiên, đến nay người ta đã biết có > 2000 các loại khoáng, thì trên 1/4 là những hợp chất silicat và lại có tính chất phổ biến rộng khắp.

Trong các đá khoáng silicat chủ yếu đó, trước tiên phải kể đến feldsfat, pyroxen, amphybol, quatz, mica, olivin, granit, epidot, zeolith, khoáng sét. Trong những đá khoáng silicat thì feldsfat chiếm > 60%, pyroxen và amphybol chiếm 16%, quatz = 12%, mica = 4%, tất cả những đá khoáng silicat còn lại chiếm 8%.

Theo những công trình nghiên cứu thạch học, cho biết sự thành tạo của các khoáng thiên nhiên trên, xảy ra ở những điều kiện cực kỳ đặc biệt, như ở điều kiện nhiệt độ và áp suất rất cao (do phún trào núi lửa), hay dưới trạng thái bị xâm thực, phong hóa, hoặc lắng đọng theo thời gian dài hàng triệu, hàng tỉ năm, mà trong điều kiện kỹ thuật của chúng ta hiện nay khó có thể thực hiện được.

Ví dụ: Kaolinit do: -Đá gneis phong hóa (miền bắc –Việt Nam).

-Đá granit phong hóa (miền nam- Việt Nam).

Nghiên cứu sự thành tạo của các silicat thiên nhiên, cho chúng ta những kiến thức về sự tổng hợp các silicat nhân tạo, phục vụ cho lợi ích của loài người.

Trên cơ sở những kiến thức thạch học, bằng những phương pháp hoá lý, được thực hiện dưới những điều kiện nhiệt độ hoặc áp suất cao, hay dưới ảnh hưởng của tác nhân hoá học, các nhà khoa học đã tổng hợp được hàng loạt các khoáng silicat nhân tạo khác nhau. Những khoáng silicat nhân tạo này, giống những khoáng silicat tương ứng trong tự nhiên hoặc có thể có độ tinh khiết cao hơn tự nhiên, hoặc có thể tổng hợp những khoáng silicat không có trong tự nhiên, từ đó chế tạo nhiều sản phẩm silicat khác nhau phục vụ cho cuộc sống con người.

Như trên đã giới thiệu, bằng phương pháp nghiên cứu thạch học, cho phép chúng ta nhận biết > 90% khối lượng vật chất cấu tạo nên lớp vỏ ngoài của trái đất là từ các khoáng silicat. Bằng những phương pháp

nghiên cứu hoá lý dưới những điều kiện đặc biệt, các nhà khoa học cũng đã tổng hợp hoặc chế tạo được hàng loạt các silicat nhân tạo. Có thể hình dung rằng: thế giới bao quanh chúng ta là thế giới silicat. Vì thế silicat là nguồn vật liệu không thể thiếu được đối với cuộc sống của loài người. Từ thời sơ sinh, thời kỳ đồ đá, silicat đã trở thành công cụ lao động và vũ khí tự vệ đầu tiên của loài người. Tiếp theo là thời kỳ đồ sành, sau thời kỳ đồ đồng, đồ sắt, tiếp đến là thời kỳ đồ sứ và thủy tinh. Sự tiếp diễn của vật liệu silicat luôn luôn đánh dấu sự phát triển nền văn minh của loài người. Cho đến ngày nay, công nghiệp sản xuất các vật liệu silicat đã phát triển vô cùng mạnh mẽ và rực rỡ về số lượng, cũng như về chủng loại các vật liệu silicat: từ vật liệu xây dựng như xi măng, gạch ngói cho đến sành sứ, thủy tinh, vật liệu chịu lửa cho đến những sản phẩm cao cấp như thủy tinh quang học,... được sử dụng trong công nghiệp hiện đại, cũng như trong lĩnh vực vũ trụ.

Các vật liệu silicat, là yếu tố vô cùng quan trọng đối với nền kinh tế của mỗi quốc gia. Ngày nay, qua sự phát triển về công nghệ sản xuất các vật liệu silicat có thể đánh giá sự phát triển nền công nghiệp cũng như nền kinh tế của mỗi quốc gia.

Công nghệ sản xuất vật liệu silicat được phân thành những chuyên ngành chính:

- Công nghệ sản xuất các chất kết dính vô cơ.
- Công nghệ sản xuất gốm sứ – vật liệu chịu lửa.
- Công nghệ sản xuất thủy tinh.
- Công nghệ tráng men kim loại.

Trong tài liệu này, chúng ta chỉ khảo sát công nghệ sản xuất các chất kết dính vô cơ.

2 - KHÁI NIỆM VỀ CÁC CHẤT KẾT DÍNH

Các chất kết dính là loại vật liệu, khi trộn với nước và cốt liệu (sỏi, cát, đá dăm) theo một tỷ lệ hỗn hợp xác định, tạo thành vữa dẻo, theo thời gian sẽ đóng rắn lại như đá.

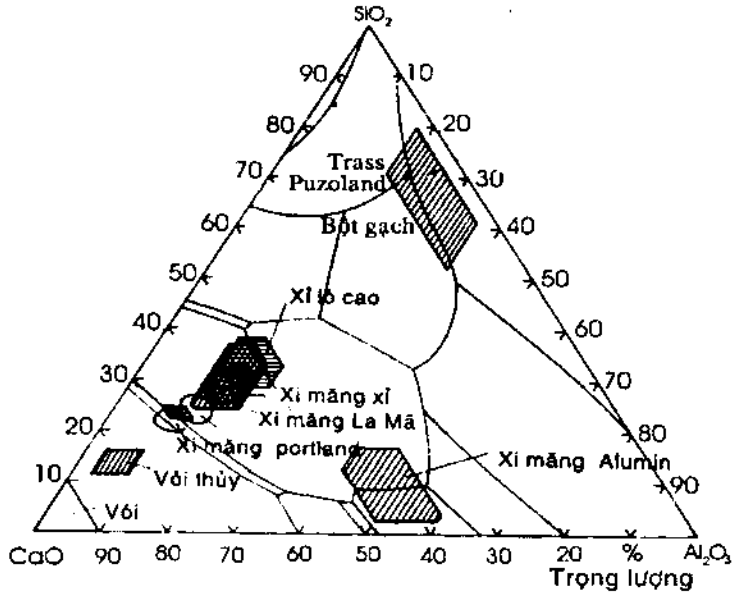
Trên hình 0.3, giới thiệu biểu đồ trạng thái hệ 3 cấu tử $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, các vùng hợp thành của các sản phẩm silicat quan trọng, tạo thành các loại chất kết dính khác nhau.

Các chất kết dính được phân loại theo tính chất đóng rắn của chúng:

• **Chất kết dính không bền nước**: Là loại chất kết dính mà sản phẩm đóng rắn của nó chỉ bền trong môi trường không khí, ngược lại sản

phẩm đóng rắn sẽ bị phá hủy trong nước, ví dụ như: vôi, thạch cao xây dựng, chất kết dính manhezi...

• **Chất kết dính bền nước**: Là loại chất kết dính mà sản phẩm đóng rắn của nó không chỉ bền trong môi trường không khí, mà bền ngay cả trong nước như: vôi thủy, xi măng portland (XMP), xi măng alumin...



Hình 0.3: Vị trí các chất kết dính trên biểu đồ hệ $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ của RANKIN

Bảng 0.3 : Tổng hợp phân loại các chất kết dính

Chất kết dính không bền nước	Chất kết dính bền nước		
	Nung không kết khối	Nung kết khối	Nung chảy
- Vôi - Thạch cao xây dựng - Anhydrit - Chất kết dính Manhezi	- Vôi thủy - Vôi xỉ - Vôi puzoland - Xi măng la mã	- Ximăng portland - XMP-puzoland - XMP-xỉ - Ximăng bền sunfat - Ximăng giãn nở - Ximăng đóng rắn nhanh - Xi măng trang trí Các loại XM đặc biệt	Ximăng -alumin

Trong tài liệu này chúng ta chỉ có thể đề cập đến một số chất kết dính cơ bản và thông dụng nhất.

Phần 1
CÁC CHẤT KẾT DÍNH BỀN TRONG KHÔNG KHÍ
Chương 1
VÔI XÂY DỰNG

1.1 - PHÂN LOẠI VÔI

Vôi được phân loai theo các phương thức sau :

1.1.1 - Phân loại theo hình dạng vôi:

- Vôi cục chưa tôi
- Vôi bột chưa tôi
- Vôi tôi thành bột
- Sữa vôi: hàm lượng $Ca(OH)_2$ và $Mg(OH)_2$ chiếm 45-50%.

1.1.2 - Phân loại theo hàm lượng tạp chất có trong vôi.

- Vôi béo : hàm lượng tạp chất < 5%.
- Vôi gầy : hàm lượng tạp chất > 5%.

1.1.3 - Phân loại theo thời gian tôi vôi :

- Vôi tôi nhanh: thời gian tôi = 10 phút.
- Vôi tôi trung bình: thời gian tôi < 30 phút.
- Vôi tôi chậm: thời gian tôi > 30 phút.

1.2 - NGUYÊN LIỆU

Vôi là chất kết dính bền trong không khí và là sản phẩm nung của đá vôi.

Nguyên liệu để sản xuất vôi là các loại đá vôi thiên nhiên (giàu khoáng $CaCO_3$) như đá phấn, đá vôi... Thông thường dùng đá vôi đặc chắc. Thành phần $CaCO_3$ theo lý thuyết: CaO = 56%; CO_2 = 44%.

Đá vôi thiên nhiên thường lẫn một hàm lượng $MgCO_3$ và các tạp chất sét: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3... Tùy thuộc vào tính chất khoáng, $CaCO_3$ tồn tại trong tự nhiên dưới nhiều dạng khác nhau :

- Calcit và aragonit: tồn tại dưới dạng khoáng, độ tinh khiết cao.

- Đá vôi, đá mergel, đá phấn: tồn tại ở dạng đá, có thể lẫn một số tạp chất. Đá vôi thiên nhiên có thể xuất phát từ nguồn gốc vô cơ (do hiện tượng phún xuất, hay quá trình trầm tích lắng đọng của $CaCO_3$), hoặc nguồn gốc hữu cơ (như san hô, vỏ sò, vỏ hến ...).

Dựa vào thành phần hóa học có thể phân loại đá vôi thành những loại sau:

Bảng 1.1: Phân loại đá vôi theo thành phần hóa học

Thành phần hóa học	Loại A	Loại B	Loại C	Loại D
$CaCO_3$ % >	93	90	85	72
$MgCO_3$ % <	4	7	7	8
Tạp chất sét % <	3	3	8	20

Tùy theo loại đá vôi sử dụng, sẽ sản xuất được các loại vôi có chất lượng khác nhau.

1.3 - QUÁ TRÌNH NUNG VÔI

Thực chất của quá trình nung vôi là sự phân hủy nhiệt của $CaCO_3$, xảy ra theo phản ứng:

$$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_2\uparrow - Q$$

Theo lý thuyết, lượng CO_2 thoát ra = 44%. Enthalpy của phản ứng là + 396 cal/g hay 39,7 kcal/mol (ở 900°C). Ở 895°C, áp suất phân hủy của CO_2 tương ứng 1atm: nhiệt độ này là nhiệt độ tối thiểu để $CaCO_3$ bắt đầu phân hủy. Trong thực tế nhiệt độ nung đá vôi phải cao hơn mới đạt được tốc độ phân hủy lớn.

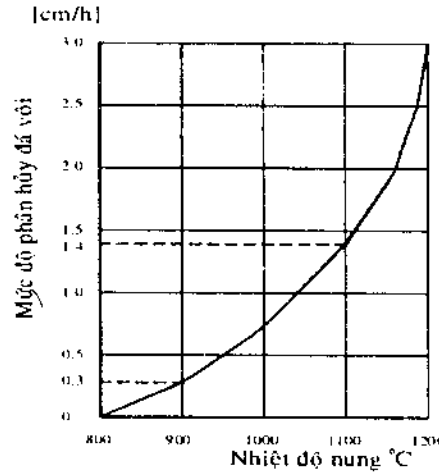
Sự phân hủy nhiệt của đá vôi phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- **Tốc độ phân hủy đá vôi phụ thuộc vào nhiệt độ nung** (hình 1.1)

Từ hình 1.1 cho thấy nhiệt độ nung càng tăng, tốc độ phân hủy đá vôi càng mạnh:

Ở 900°C tốc độ phân hủy 0,3 cm/h

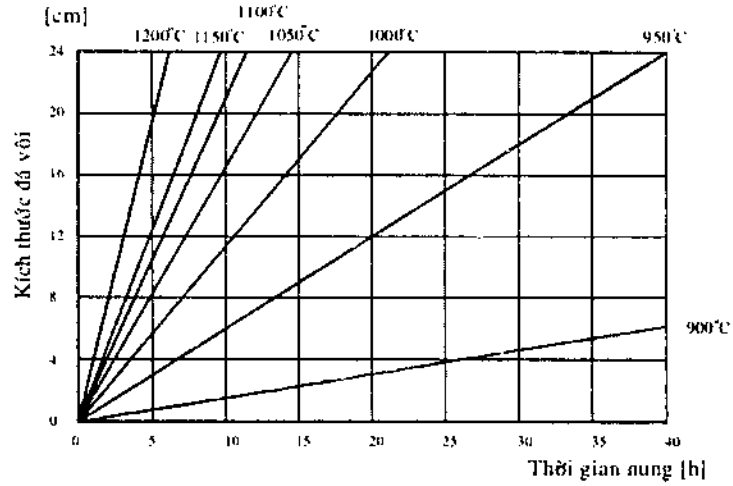
Ở 1100°C tốc độ phân hủy 1,4 cm/h



Hình 1.1: Tốc độ phân hủy đá vôi phụ thuộc vào nhiệt độ nung

- **Tốc độ phân hủy đá vôi phụ thuộc vào kích thước đá vôi** (hình 1.2)

Từ hình 1.2 cho thấy kích thước đá vôi càng lớn, thời gian phân hủy càng lâu và nhiệt độ nung càng cao, cho đến khi đá vôi phân hủy hoàn toàn. Vì tốc độ phân hủy càng đi sâu vào trong lòng cục đá vôi càng giảm, do trở lực truyền nhiệt tăng từ ngoài vào trong và sự khuếch tán CO_2 giảm từ trong ra ngoài. Vì vậy, nên chọn kích thước đá hợp lý, để bảo đảm nhiệt độ nung thích hợp trong phạm vi 1000 - 1150°C. Nếu nhiệt độ nung quá thấp, thời gian nung kéo dài, đá vôi phân hủy chưa hoàn toàn (nung non).



Hình 1.2: Thời gian phân hủy đá vôi phụ thuộc vào kích thước đá và nhiệt độ nung

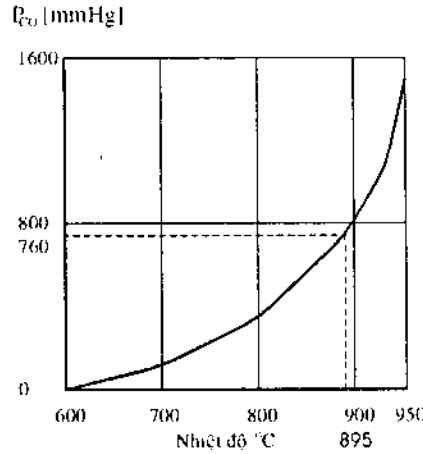
Khi vôi non lửa, bên trong cục vôi nung sẽ còn một phần đá vôi chưa chuyển hóa thành vôi, khi tôi, vôi sẽ kém dẻo. Ngược lại, nếu nhiệt độ nung quá cao, vôi sau khi nung sẽ quá già lửa (gọi là vôi chết). Khi dùng trong kết cấu, hạt vôi này sẽ hút ẩm tạo thành $Ca(OH)_2$, tăng thể tích phân tử làm kết cấu bị nứt nẻ... Những hiện tượng trên, đều dẫn đến làm giảm chất lượng vôi nung.

Theo lý thuyết, nhiệt tiêu tốn để nung $CaCO_3 \rightarrow CaO$: Q = 760 kcal/kgCaO. Trên thực tế lượng nhiệt tiêu tốn lớn hơn nhiều, do:

- Sự tổn thất nhiệt qua vôi nung khi ra lò.
- Tổn thất theo khí thải.
- Tổn thất theo CO.
- Tổn thất qua tường lò nung.

Mặt khác, lượng nhiệt tiêu tốn còn tùy thuộc vào loại lò nung sử dụng: lò đầy, lò vòng, lò đứng, lò quay...

- **Tốc độ phân hủy đá vôi phụ thuộc vào áp suất** (hình 1.3)



Hình 1.3: Mối quan hệ giữa nhiệt độ nung và áp suất

Gọi P_{CO2} : áp suất riêng phần CO_2 trong khí quyển

p_{CO2} : áp suất phân ly CO_2 trong đá vôi

Phản ứng phân hủy $CaCO_3$ xảy ra trong các trường hợp sau:

- $P_{CO2} < p_{CO2}$: phản ứng xảy ra theo chiều thuận

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

- $P_{CO2} = p_{CO2}$: phản ứng cân bằng, nhiệt độ ứng với lúc đó là nhiệt độ phân ly $CaCO_3$.

- $P_{CO2} > p_{CO2}$: phản ứng xảy ra theo chiều nghịch.

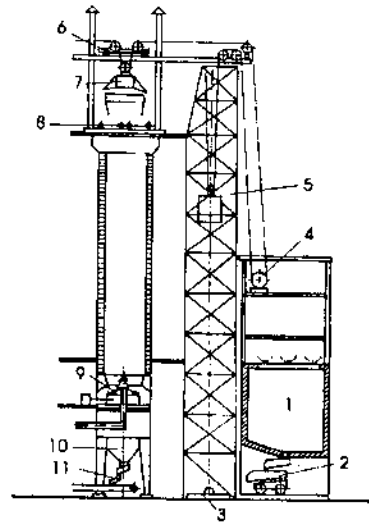
Ở nhiệt độ 895°C đá vôi mới bắt đầu phân hủy, tương ứng áp suất 1 atm (760 mmHg).

1.4 - LÒ NUNG VÔI

Đá vôi được nung thành vôi trong các loại lò: lò đầy, lò vòng, lò đứng, lò quay...

Việc nung vôi trong lò đầy, lò vòng làm việc theo phương thức thủ công, năng suất thấp chất lượng sản phẩm kém, tổn thất nhiệt lớn, nhiên liệu tiêu tốn chiếm 50-70% theo sản phẩm. Trên cơ sở nhiệt kỹ thuật, thích hợp nhất là nung vôi trong lò đứng. Mặt khác, nếu nhu cầu vôi nung lớn, yêu cầu chất lượng vôi tốt, nung vôi trong lò quay đạt được hiệu quả kinh tế kỹ thuật tốt hơn.

1.4.1 - Lò đứng nung vôi.



Hình 1.4: Lò đứng nung vôi

1- Bunke chứa đá vôi và than; 2-Thùng định lượng; 3- Đĩa quay với thùng cân; 4- Tời kéo; 5- Giàn thang máy; 6- Xe tời; 7- Thùng tiếp liệu; 8- Con trượt nạp liệu; 9- Tháo liệu kiểu đĩa quay; 10- Két chứa vôi nung; 11- Cửa tháo vôi nung.

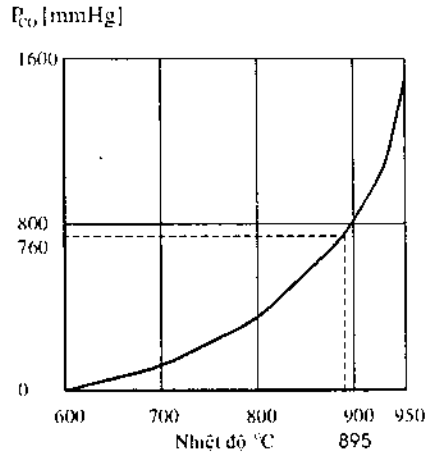
Khi vôi non lửa, bên trong cục vôi nung sẽ còn một phần đá vôi chưa chuyển hóa thành vôi, khi tôi, vôi sẽ kém dẻo. Ngược lại, nếu nhiệt độ nung quá cao, vôi sau khi nung sẽ quá già lửa (gọi là vôi chết). Khi dùng trong kết cấu, hạt vôi này sẽ hút ẩm tạo thành $Ca(OH)_2$, tăng thể tích phân tử làm kết cấu bị nứt nẻ... Những hiện tượng trên, đều dẫn đến làm giảm chất lượng vôi nung.

Theo lý thuyết, nhiệt tiêu tốn để nung $CaCO_3 \rightarrow CaO$: Q = 760 kcal/kgCaO. Trên thực tế lượng nhiệt tiêu tốn lớn hơn nhiều, do:

- Sự tổn thất nhiệt qua vôi nung khi ra lò.
- Tổn thất theo khí thải.
- Tổn thất theo CO.
- Tổn thất qua tường lò nung.

Mặt khác, lượng nhiệt tiêu tốn còn tùy thuộc vào loại lò nung sử dụng: lò đẩy, lò vòng, lò đứng, lò quay...

- **Tốc độ phân hủy đá vôi phụ thuộc vào áp suất** (hình 1.3)



Hình 1.3: Mối quan hệ giữa nhiệt độ nung và áp suất

Gọi P_{CO2} : áp suất riêng phần CO_2 trong khí quyển

p_{CO2} : áp suất phân ly CO_2 trong đá vôi

Phản ứng phân hủy $CaCO_3$ xảy ra trong các trường hợp sau:

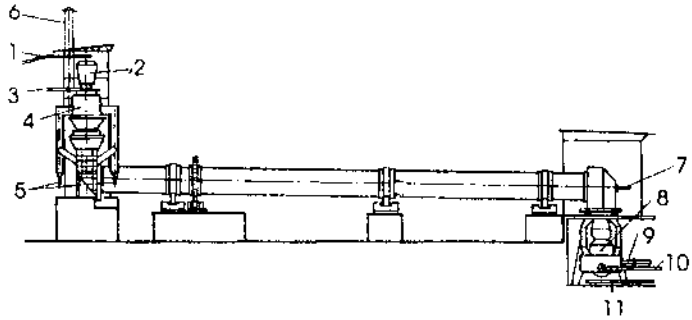
- $P_{CO2} < p_{CO2}$: phản ứng xảy ra theo chiều thuận

Lò đứng nung vôi làm việc liên tục hay bán liên tục, có khả năng cơ khí hoá và tự động hoá cao. Nhiên liệu sử dụng có thể là nhiên liệu rắn, nhiên liệu lỏng hay nhiên liệu khí. Phổ biến nhất là nhiên liệu rắn.

Sơ đồ cấu tạo lò đứng nung vôi đốt nhiên liệu rắn (hình 1.4). Cấu tạo lò là một ống thép hình trụ rỗng thẳng đứng, trong có xây gạch chịu lửa (thường là gạch samôt). Tùy thuộc vào năng suất của lò, mà có kích thước tương ứng. Đường kính làm việc của lò D = 2 - 6m, chiều cao sử dụng L = 12 - 24m. Thường tỉ lệ D/H = 1/5 -1/6. Quá trình nạp liệu và tháo liệu được cơ khí hoá và tự động hoá hoàn toàn. Lượng nhiên liệu tiêu tốn riêng: 1.100 -1.400 kcal/kgCaO.

1.4.2 - Lò quay nung vôi

Trong sản xuất khi yêu cầu sản lượng vôi nung lớn, chất lượng vôi tốt, có thể sử dụng lò quay nung vôi. Lò quay nung vôi tương tự như lò quay nung clinke xi-măng portland.



Hình 1.5: Lò quay nung vôi

1- Tiếp liệu (đá vôi); 2-Két chứa đá vôi; 3-Hút khử bụi; 4-Tháp gia nhiệt; 5-Bộ phận hút khí thải; 6- Ống khói ; 7-Vòi phun; 8-Tháp làm lạnh; 9-Đường dẫn khí lạnh vào lò; 10-Hút khử bụi;11-Vận chuyển vôi nung.

Cấu tạo lò là một ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng một góc 3-5°, trong xây gạch chịu lửa, thường là gạch samôt. Tuy nhiên, phải tính toán chiều dài lò thích hợp, bảo đảm đá vôi phân bố đều đặn trong dòng khí cháy của lò. Nếu lò có thiết bị gia nhiệt, chiều dài lò có thể giảm 50%. Vôi nung sau khi ra lò được qua thiết bị làm lạnh (hình 1.5).

Quá trình nung vôi cần khống chế các thông số kỹ thuật sau:

- Cấu tạo lò
- Kích thước hạt đá vôi từ 4 - 65mm.

- Đá vôi có thành phần hoá và thành phần hạt càng đồng nhất, chất lượng vôi nung càng tốt.

Để bảo đảm quá trình nung vôi đạt hiệu qủa tốt, phải chọn hệ số không khí dư $\alpha=1,1$. Tuỳ theo mức độ yêu cầu của vôi nung, cần khống chế chiều dài ngọn lửa thích hợp. Tùy thuộc số vòng quay của lò, cần cung cấp nguyên liệu vào lò, tháo vôi qua thiết bị làm lạnh một cách liên tục đều đặn.

1.4.3 - So sánh giữa lò đứng và lò quay nung vôi

- Nhiệt tiêu tốn riêng cho lò quay cao hơn so với lò đứng nung vôi. Hiệu quả sử dụng nhiệt trong lò quay = 0,6, còn trong lò đứng = 0,7.

- Năng suất vôi nung trong lò quay cao hơn 2-3 lần so với lò đứng nung vôi. Năng suất tính theo thể tích lò: lò đứng nung vôi đạt năng suất 0,4- 0,8T/m^3.ngày. Lò quay nung vôi đạt năng suất > 2T/m^3.ngày.

- Điện năng tiêu tốn riêng, đối với lò đứng: 3-8kwh/TCaO nung, còn đối với lò quay: 14-40kwh/TCaO nung.

- Tuy lò quay đạt năng suất cao, nhưng vốn đầu tư cho thiết bị cơ khí hóa cao hơn so với lò đứng.

- Nung vôi trong lò quay, có thể khống chế các thông số kỹ thuật hợp lý và thuận lợi hơn, so với nung vôi trong lò đứng, vì vậy chất lượng vôi nung bảo đảm tốt hơn.

Tóm lại, tuy nung vôi trong lò quay nhiệt tiêu tốn riêng lớn, vốn đầu tư lớn hơn, nhưng cho phép đạt năng suất cao và chất lượng vôi nung tốt hơn so với nung vôi trong lò đứng.

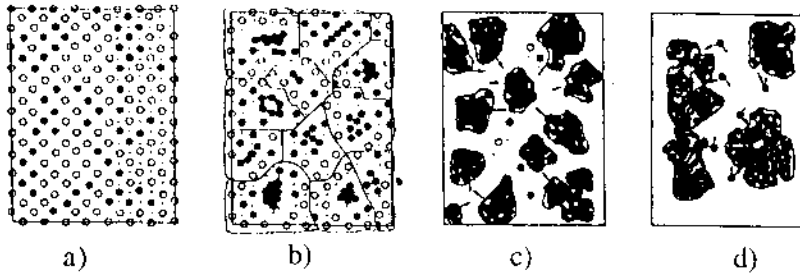
1.5 - TÍNH CHẤT CỦA VÔI NUNG

Như đã biết, tổn thất trọng lượng của vôi nung theo lý thuyết = 44%, tuy vậy vôi sau khi nung thể tích giảm rất ít (12-16%), so với đá vôi ban đầu. Điều đó nói lên vôi sau khi nung có độ xốp cao và bề mặt riêng lớn, do đó rất thuận lợi cho quá trình tôi vôi tiếp theo.

Ở nhiệt độ nung cao hay thời gian nung quá lâu, CaO có hiện tượng tái kết tinh tập hợp, kích thước hạt vôi lớn, hoặc có hiện tượng kết khối (do phản ứng với các hợp chất sét lẫn vào như: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3), dẫn đến độ xốp của vôi giảm, từ đó ngăn cản nước xâm nhập vào bên trong cục vôi trong quá trình tôi, dẫn đến khả năng tôi của vôi giảm. Hiện tượng

kết khối của vôi nung bắt đầu ≈ 1150°C, vì thế nói chung không nên nung quá nhiệt độ trên.

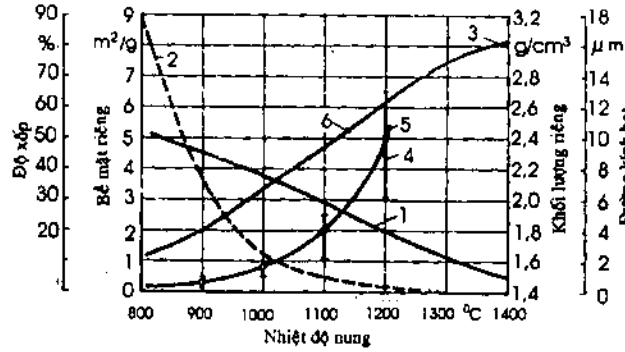
Theo HENNING [3], ảnh hưởng của nhiệt độ nung, đến kích thước tinh thể của CaO khi nung như sau:



Hình 1.6: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến kích thước tinh thể của CaO khi nung

a) < 900°C: đá vôi bắt đầu phân huỷ; b) 900°C: kích thước tinh thể CaO = 0,1μm; c) 1.000°C: kích thước tinh thể CaO= 1 μ m; d) 1.100°C: CaO bắt đầu kết tinh tập hợp

Qua hình trên cho thấy: Nhiệt độ nung vôi càng tăng, dẫn đến bề mặt riêng và độ xốp của vôi giảm mạnh. Trong khi đó khối lượng riêng và kích thước hạt của vôi nung tăng lên rõ rệt; ngoài ra ở khoảng 1150°C, ứng với hạt có kích thước 11μm và ứng với khối lượng riêng khoảng 2,5 g/cm^3, vôi nung bắt đầu kết khối. Trên bảng 1.2, cũng chỉ rõ sự khác nhau về khối lượng riêng, độ xốp, bề mặt riêng và trạng thái phản ứng cuả 3 mức độ nung khác nhau: nung non lửa, nung trung bình và nung già lửa.

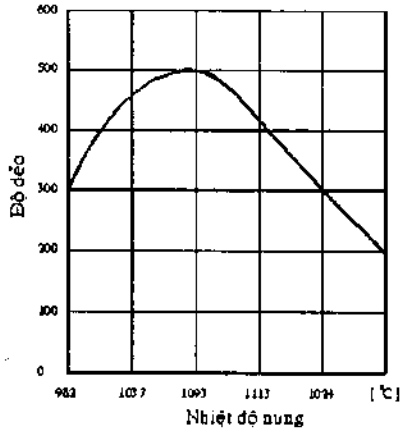


Hình 1.7 : Mối liên hệ giữa nhiệt độ nung, độ xốp, bề mặt riêng, khối lượng riêng γ và kích thước hạt của vôi nung [4].

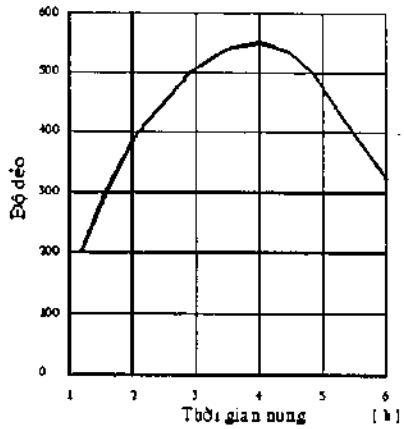
1-Độ xốp; 2-Bề mặt riêng; 3-Khối lượng riêng; 4-Phạm vi kết tinh của hạt; 5-Độ lớn trung bình của hạt; 6-Bắt đầu kết khối.

Bảng 1.2: Tính chất cuả vôi nung ứng với các mức độ nung khác nhau

Đại lượng đặc trưng	Nung non lửa	Nung trung bình	Nung già lửa
Khối lượng riêng [g/cm^3]	0,5÷1,8	1,8÷2,2	2,2
Tổng độ xốp [%]	46÷55	34÷46	< 34
Bề mặt riêng [m^2/g]	> 1,0	0,3÷1,0	< 0,3



Hình 1.8: Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến độ dẻo của vôi tôi (t =3 giờ)



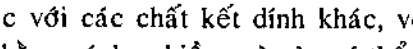
Hình 1.9: Ảnh hưởng của thời gian nung đến độ dẻo của vôi tôi T = 1093

Các hình 1.8 và 1.9, nêu lên mối liên hệ giữa nhiệt độ nung, thời gian nung, và độ dẻo của vôi tôi. Qua các hình trên cho thấy, muốn vôi nung bảo đảm chất lượng tốt, cần phải bảo đảm:

- Nhiệt độ nung tối ưu 1100°C
- Thời gian nung tối ưu 4h.
- Kích thước cục đá vôi 10 - 20cm

1.6 - TÔI VÔI

Khác với các chất kết dính khác, vôi nung có thể tạo thành bột, không chỉ bằng cách nghiền, mà còn có thể bằng cách tôi. Khi tôi, dưới tác dụng của nước, vôi sẽ bị hydrat hóa tạo thành $Ca(OH)_2$, ở dạng bột, bột nhão hay sữa vôi. Quá trình này gọi là quá trình tôi vôi.



$$CaO + H_2O \Leftrightarrow Ca(OH)_2 + Q$$

Phản ứng tôi vôi là phản ứng thuận nghịch, đồng thời quá trình tạo $Ca(OH)_2$ kèm theo sự tỏa nhiệt mạnh. Lượng nhiệt tỏa ra khi tôi vôi tương ứng Q = 15,6 kcal/molCaO, hay 277kcal/kgCaO (1160kj/kgCaO). Sự tỏa nhiệt mạnh trong quá trình tôi vôi, đều dẫn đến làm nóng khối vữa vôi, có khi tăng đến 400°C. Như vậy để duy trì phản ứng theo chiều thuận cần phải giảm nhiệt độ tôi vôi.

1.6.1 - Những sản phẩm thu được của quá trình tôi vôi

+ **Vôi bột:** Khi tôi, nếu lượng nước chỉ vừa đủ, sản phẩm thu được là 100% $Ca(OH)_2$ ở dạng bột mịn, trong thực tế do lượng nước bay hơi đi nhiều nên lượng nước để tạo thành vôi bột là ≈70%. Hoặc do vôi sống tự hút ẩm trong không khí, sẽ tả thành bột mịn. Vôi bột được sử dụng nhiều trong y học và nông nghiệp. Khối lượng riêng vôi bột γ_n = 2,1 g/cm^3, khối lượng thể tích γ_0 = 0,4-0,5 g/cm^3.

+ **Vôi bột nhão**: Là sản phẩm thu được khi tôi vôi cho lượng nước tác dụng nhiều hơn, hỗn hợp thu được gồm 50% $Ca(OH)_2$, 50% H_2O, ở dạng bột dẻo. Vôi bột nhão được sử dụng nhiều trong xây dựng, dưới dạng vữa xây hay vữa trát. Khối lượng thể tích γ_0 = 1,2 –1,4 g/cm^3.

+ **Sữa vôi:** Là sản phẩm thu được khi tôi vôi cho lượng nước nhiều hơn nữa, vôi ở dạng dung dịch huyền phù, dùng quét tường, quét trần nhà. Nếu vôi có hoạt tính cao, trung bình 1kg CaO sẽ thu được 5 lít sữa vôi.

1.6.2 - Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tôi vôi

- **Ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường tôi vôi.**

Khi tôi vôi, $Ca(OH)_2$ tạo thành ở dạng keo (gel), ít tan trong nước, độ hòa tan của $Ca(OH)_2$ càng giảm, khi nhiệt độ càng tăng. Nhiệt độ môi trường càng cao, tốc độ tôi vôi càng giảm (bảng 1.3).

Bảng 1.3: Độ hoà tan của CaO và $Ca(OH)_2$ phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường (g/100g dung dịch bảo hòa)

Nhiệt độ (°C)	CaO	$Ca(OH)_2$	Nhiệt độ (°C)	CaO	$Ca(OH)_2$
0	0,104	0,185	60	0,088	0,116
10	0,133	0,176	70	0,079	0,104
20	0,125	0,165	80	0,070	0,092
30	0,116	0,153	90	0,061	0,081
40	0,106	0,140	100	0,054	0,071
50	0,097	0,128	190	-	0,020

Để tăng nhanh tốc độ tôi vôi, cần phải giảm nhiệt độ môi trường tôi vôi; cũng có thể tăng nhanh tốc độ tôi vôi, bằng cách khuấy, nhằm mục đích phá vở màng keo $Ca(OH)_2$ trên bề mặt các hạt vôi, tạo điều kiện cho nước xâm nhập sâu vào bên trong hạt vôi, để tăng nhanh quá trình hydrat hóa. Ngoài ra, cũng có thể cho thêm các muối clorua ($CaCl_2$, $MgCl_2$), có tác dụng làm tăng nhanh quá trình hòa tan của $Ca(OH)_2$, dẫn đến tăng nhanh tốc độ tôi vôi.

- **Ảnh hưởng những thành phần hóa học của vôi:**

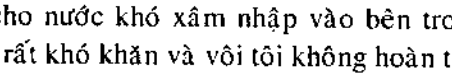
Vôi càng nguyên chất, tốc độ tôi vôi càng nhanh, sản phẩm tôi càng mịn, dẻo. Ngược lại, trong đá vôi có lẫn nhiều tạp chất như SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, trong quá trình nung các oxyt này kết hợp với CaO tạo thành các silicat-, aluminat-, feritcalci. Những hợp chất này không tôi được. Vì vậy, làm giảm tốc độ tôi vôi. Vôi chứa CaO < 75%, vôi không tôi được.

- **Ảnh hưởng của nhiệt độ nung vôi:**

Đá vôi nung ở nhiệt độ bình thường (900 -1000°C), vôi chín đều, kết tinh ở dạng tinh thể nhỏ. Quá trình hydrat hóa tiến hành dễ dàng, do đó tốc độ tôi vôi xảy ra nhanh. Ngược lại đá vôi nung quá lửa (> 1150°C), thường gọi là "vôi chết ", các tinh thể vôi liên kết lại thành khối tinh thể, độ sít đặc cao, làm cho nước khó xâm nhập vào bên trong hạt vôi, do đó quá trình tôi xảy ra rất khó khăn và vôi tôi không hoàn toàn.

1.7 - QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN VÀ TÍNH CHẤT CỦA VÔI HYDRAT

Quá trình đóng rắn của vôi hydrat, cơ bản là do sự tiếp nhận CO_2 trong không khí của $Ca(OH)_2$ tạo thành $CaCO_3$. Những carbonat này dần dần kết tinh thành tinh thể, tạo cho sản phẩm đóng rắn có cường độ:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + Q$$

Phản ứng carbonat hóa của vôi hydrat, kèm theo hiện tượng tỏa nhiệt mạnh. Lượng nhiệt tỏa ra Q = 20 kcal/mol$Ca(OH)_2$, nhưng vì phản ứng xảy ra rất chậm, nên hầu như ta không cảm thấy lượng nhiệt tỏa ra.

Quá trình đóng rắn của vôi hydrat, cũng kèm theo hiện tượng tách nước ra bề mặt sản phẩm. Vôi hydrat đóng rắn rất chậm vì:

- Nồng độ CO_2 trong không khí rất nhỏ, lượng CO_2 chỉ chiếm ≈ 0,03% thể tích không khí.

- Trên bề mặt của vôi hydrat thường bị phủ một lớp carbonat kết tinh, ngăn cản sự xâm nhập CO_2 trong không khí vào bên trong cấu trúc và cản lượng nước từ bên trong thoát ra ngoài.

Do đó, để tăng nhanh quá trình đóng rắn cần chú ý:

- Làm khô bề mặt sản phẩm.

- Tạo điều kiện cho CO_2 trong không khí xâm nhập sâu vào bên trong.

- Tăng nồng độ khí CO_2 trong môi trường đóng rắn.

Quá trình đóng rắn của vôi hydrat có hiện tượng co thể tích mạnh, gây nên nứt nẻ sản phẩm. Để khắc phục hiện tượng trên, người ta pha cát vào vôi. Cát có tác dụng:

- Tăng cường độ của vôi hydrat trong quá trình đóng rắn, do cát tạo cho sản phẩm nhiều lỗ xốp. Tạo điều kiện cho CO_2 trong không khí dễ xâm nhập vào cấu trúc của vữa vôi; cũng như nước bên trong dễ dàng thoát ra ngoài, làm tăng nhanh quá trình đóng rắn của vôi hydrat.

- Ngoài ra, cát còn có tác dụng chống co ngót cho vữa vôi.

Người ta còn dùng mật, hay những hợp chất hữu cơ dễ phân hủy, pha vào vữa vôi để làm tăng hàm lượng CO_2, giúp cho quá trình carbonat hóa tốt hơn; hoặc cũng có thể cho thêm $CaCO_3$ làm nhân kết tinh, thúc đẩy quá trình đóng rắn và tăng cường độ sản phẩm.

Vữa vôi chỉ đóng rắn trong không khí, nó không thể đóng rắn trong nước như các chất kết dính bền nước khác. Vì trong nước $Ca(OH)_2$ không kết tinh mà hòa tan. Ngoài ra lượng CO_2 trong nước rất ít, không đủ để carbonat hóa tiến hành đóng rắn. Vì vậy người ta thường gọi là vôi không khí, hay chất kết dính bền trong môi trường không khí.

Vữa vôi đóng rắn cho cường độ rất thấp. Thí nghiệm khối vữa vôi: cát theo tỉ lệ 1:3 tương ứng, sau 28 ngày bảo dưỡng trong không khí, cường độ chịu nén chỉ đạt $R_n \approx 6$ kG/cm^2 và cường độ chịu kéo $R_k \approx 2$ kG/cm^2.

Chương 2
THẠCH CAO XÂY DỰNG

Thạch cao xây dựng là sản phẩm được chế tạo bằng cách nung đá thạch cao, cho đến khi tách một phần nước -$CaSO_4 0.5H_2O$, hoặc mất nước hoàn toàn -$CaSO_4$ (anhydrit). Sau khi nghiền mịn, chúng có khả năng liên kết lại với nước tạo thành $CaSO_4.2H_2O$, tạo cho sản phẩm đóng rắn có cường độ.

2.1 - PHÂN LOẠI THẠCH CAO XÂY DỰNG

Thạch cao xây dựng là sản phẩm nung của đá thạch cao cho đến khi tách nước một phần hoặc tách nước hoàn toàn, cũng có thể là các anhydrit thiên nhiên.

Thạch cao xây dựng được phân thành các loại sau:

2.1.1 - Thạch cao bán hydrat ($CaSO_4.0,5H_2O$)

+ Thạch cao xây trát: được chế tạo bằng cách nung đá thạch cao, thành thạch cao bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$. Loại thạch cao này được sử dụng để làm vữa xây trát, cũng như dùng làm khuôn trong công nghiệp gốm sứ.

+ Thạch cao đúc tượng: cũng được chế tạo theo phương thức tương tự, nhưng từ nguyên liệu là đá thạch cao tinh khiết.

2.1.2 - Thạch cao khan nước ($CaSO_4$):

+ Thạch cao nung nhiệt độ cao (thạch cao Estrich): được chế tạo từ đá thạch cao, nhưng nung ở nhiệt độ cao (đến 1200°C), cho đến khi tách nước hoàn toàn. Thành phần hóa học của nó ngoài $CaSO_4$, còn chứa một lượng CaO tự do. Anhydrit thiên nhiên cũng thuộc loại sản phẩm này. Thạch cao Estrich khi đóng rắn, cho cường độ cao hơn thạch cao $CaSO_4.0,5H_2O$; được sử dụng để láng nền, hoặc xây trát ở những chỗ đặc biệt.

+ Thạch cao cường độ cao (thạch cao Marmor, hay cẩm thạch nhân tạo): được chế tạo bằng cách nung đá thạch cao, thành thạch cao $CaSO_4.0,5H_2O$. Sau đó ngâm trong dung dịch muối sunfat và được nung trở lại cho đến khi tách nước hoàn toàn. Loại thạch cao này dùng để miết mạch các tấm tường, cũng như để tô trát những nơi cần độ cứng cao.

2..2 - QUÁ TRÌNH BIẾN ĐỔI HOÁ LÝ KHI NUNG THẠCH CAO

Thạch cao khi nung nóng từ 125 –180^{0}C chuyển thành thạch cao bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$. Khoảng nhiệt độ 180^{0}C bắt đầu chuyển thành anhydrit III.

Thạch cao bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$ tồn tại dưới hai dạng thù hình:

$$\alpha\text{-}CaSO_4.0,5H_2O \text{ và } \beta\text{-}CaSO_4.0,5H_2O$$

- Dạng α-$CaSO_4.0,5H_2O$ được tạo thành, khi nung nóng thạch cao trong không khí bão hòa hơi nước ở 160 –180^{0}C, kết tinh dạng tinh thể lớn. Khi đóng rắn cần lượng nước tiêu chuẩn thấp (40-45%), đạt cường độ cao sau 7 ngày hydrat hóa (15-40MPa).

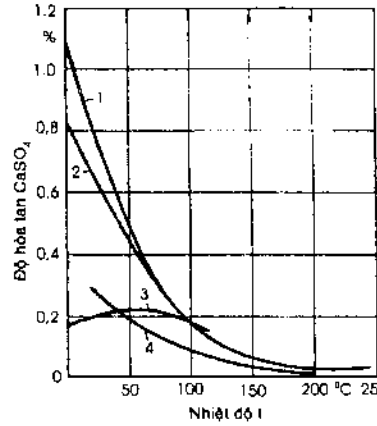
- Dạng β-$CaSO_4.0,5H_2O$ ngược lại, được tạo thành khi nung nóng thạch cao trong không khí khô, kết tinh dạng tinh thể hạt mịn. Khi đóng rắn cần lượng nước tiêu chuẩn lớn (60-65%), nên khi nước bay hơi tạo thành lỗ rỗng với độ rỗng 40%, đạt cường độ thấp.

- Anhydrit III được tạo thành khi nung $CaSO_4.0,5H_2O$ mất nước tiếp, trong khoảng nhiệt độ từ 180 –240^{0}C; nhưng trong không khí ẩm nó dễ dàng chuyển trở về dạng $CaSO_4.0,5H_2O$.

- Anhydrit II được tạo thành từ thạch cao, hoặc bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$ hay anhydrit III, khi nung nóng ở 320 – 480^{0}C.

- Anhydrit I chỉ ổn định ở nhiệt độ trên 1193^{0}C.

Dựa vào độ hòa tan của các hợp chất phụ thuộc vào nhiệt độ, cho phép đánh giá phạm vi ổn định và điểm chuyển đổi các pha của hệ. Theo nhiệt động hóa học cho thấy mỗi dạng thù hình chỉ ổn định ở nhiệt độ xác định, có độ hòa tan nhỏ nhất. Trên hình 1.10, mô tả điểm cắt của các đường cong ở trạng thái cân bằng, của 2 dạng thù hình có độ hòa tan bằng nhau. Ở 42^{0}C là điểm chuyển đổi từ dihydrat (thạch cao) sang anhydrit II (hay anhydrit thiên nhiên) và ngược lại. Ở 97^{0}C là điểm chuyển đổi từ dihydrat sang thạch cao bán hydrat và ngược lại. Đối với quá trình nung thạch cao kỹ thuật nên hiểu rằng: ở 97^{0}C đá thạch cao mới bắt đầu dehydrat hóa. Vì vậy, trong thực tế sản xuất nên chọn nhiệt độ nung cao hơn, nhằm rút ngắn thời gian phản ứng.

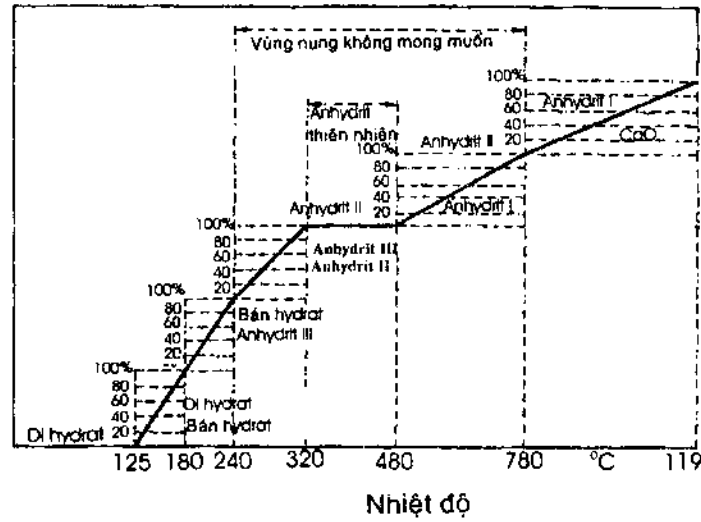


Hình 1.10 : Sự hòa tan của dihydrat, bán hydrat và anhydrit trong nước [5]

1- β-Bán hydrat, β-Anhydrit III; 2- α-Bán hydrat, α-Anhydrit III;

3- Dihydrat; 4- Anhydrit II.

Sự dehydrat hóa của thạch cao: khi tăng nhiệt độ sẽ nâng cao áp suất hơi nước trong sản phẩm nung. Sự tách phân tử nước từ dihydrat dẫn đến làm biến đổi mạng lưới tinh thể của chúng, từ tinh thể dạng đơn tà sang dạng khối mặt thoi đối xứng.



Hình 1.11: Sơ đồ sự biến đổi pha của thạch cao khi tăng nhiệt độ theo ZOLLINGER [6]

Trong thực tế, phạm vi nhiệt độ của sự chuyển đổi pha thạch cao khi tăng nhiệt độ có thể khảo sát trên hình 1.11. Phạm vi nhiệt độ đã cho trên

sơ đồ chỉ là giá trị phỏng đoán của thực tế. Sự biến đổi từ mức độ dehydrat hóa này sang mức độ dehydrat hóa khác xảy ra từ từ; nghĩa là ở một phạm vi nhiệt độ xác định có thể tồn tại nhiều pha đồng thời.

2.3 - CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT THẠCH CAO XÂY DỰNG

2.3.1 - Chuẩn bị nguyên liệu

Thạch cao khi khai thác thường có lẫn các tạp chất như đá vôi, dolomit, cát hay các sunfat khác. Vì vậy cần phải loại bỏ tạp chất. Nhưng phần lớn các mỏ thạch cao có độ sạch tốt. Trước hết đá thạch cao cần phải đập nhỏ bằng máy đập hàm hay đập nón, đạt kích thước yêu cầu:

- Sản xuất thạch cao khan nước, nung trong lò tuynen, có thể đập nhỏ đến kíchthước 100 –200mm.

- Sản xuất thạch cao bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$, theo phương pháp lò quay, kích thước hạt cần đạt 10 –20mm.

- Nếu chế biến thạch cao xây dựng trong "nồi nấu", cần phải tiếp tục đập nhỏ bằng máy đập búa đến kích thước hạt 0 – 2mm.

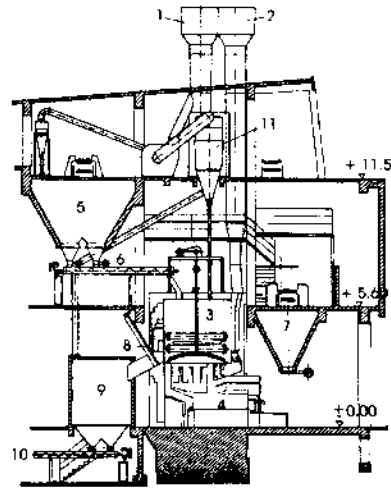
2.3.2 - Nung thạch cao.

Thạch cao xây dựng được sản xuất từ đá thạch cao, theo phương pháp nhiệt tách nước. Tùy theo yêu cầu sản phẩm tạo thành mà lựa chọn nhiệt độ nung, phương pháp sản xuất và cấu tạo lò thích hợp.

2.3.2.1 - Nồi nấu thạch cao

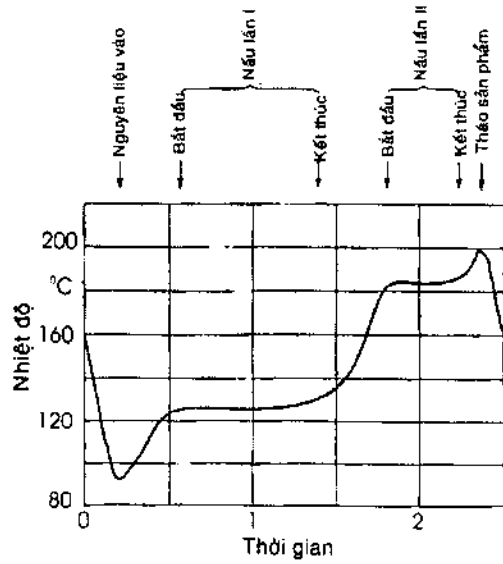
Sản xuất thạch cao xây dựng tương ứng nhiệt độ dưới 200^0C, thích hợp nhất nên chọn "nồi nấu" thạch cao. "Nồi nấu" được chế tạo bằng tôn hay gang, có nắp đậy và được đốt nóng bằng than, dầu hay khí đốt, cũng có thể bằng điện. Để sản phẩm đạt độ đồng nhất và có chất lượng cao cần phải có thiết bị khuấy trộn.

"Nồi nấu" có đường kính 1,8 – 3m, chiều cao 1- 3,6m, dung tích nồi nấu 1-20 tấn. "Nồi nấu" càng lớn cho sản phẩm chất lượng càng tốt hơn, vì tạo thành nhiều $\alpha CaSO_4.0,5H_2O$, cũng như hiệu quả kinh tế cao hơn (hình 1.12).



Hình 1.12 : Nồi nấu thạch cao

1- Ống thoát hơi nước; 2 - Ống thoát khí thải; 3- Nồi nấu có cánh khuấy; 4 - Buồng đốt; 5 Bunke chứa thạch cao; 6 - Tiếp liệu vít; 7- Bunke chứa than; 8 - Van chắn tháo liệu; 9 - Buồng ủ và làm nguội; 10 - Vít vận chuyển sản phẩm nung; 11- Cyclon thu hồi bụi.



Hình 1.13 : Quá trình gia nhiệt của nồi nấu thạch cao

Trước tiên, nồi được đốt nóng đến 160°C. Sau khi cho thạch cao vào nồi, nhiệt độ giảm xuống, sau đó tăng lên 120–130°C, phần lớn thạch cao chuyển thành $\alpha CaSO_4.0,5H_2O$, gọi là giai đoạn nấu thứ 1. Tiếp theo,

nâng nhiệt độ tăng lên khoảng 180^{0}C, những hạt thạch cao còn lại tiếp tục phân hủy thành α $CaSO_4.0,5H_2O$ và cũng bắt đầu xuất hiện $CaSO_4$ III, gọi là giai đoạn nấu thứ 2. Sau đó, sản phẩm được tháo vào bồn chứa và được ủ trong 1 giờ. Quá trình biến đổi nhiệt độ của một mẻ nấu, được biểu thị trên biểu đồ, thời gian nấu từ 2-3 giờ, tùy thuộc vào dung tích nồi nấu (hình 1.13). Quá trình và thời gian nấu thạch cao trong nồi nấu được thực hiện theo các giai đoạn (xem bảng 1.4).

Bảng 1.4: Sự phân bố thời gian của các giai đoạn gia nhiệt thạch cao trong nồi nấu

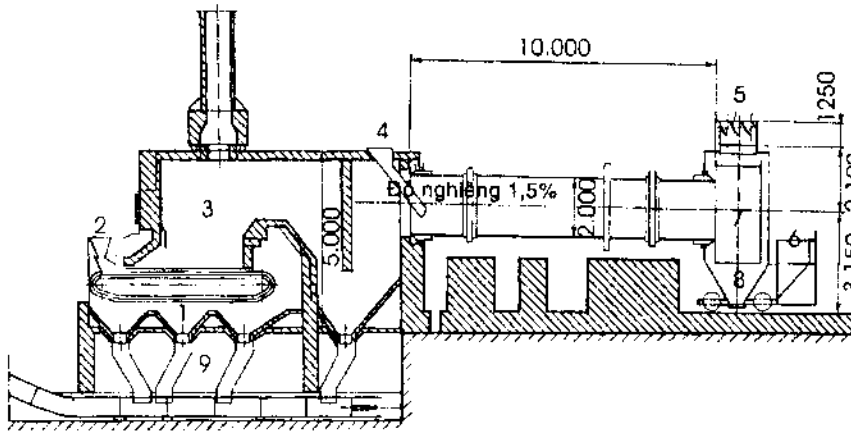
Các bước của quá trình		Trạng thái bột đá thạch cao cung cấp	
		Ẩm tự nhiên	Sấy sơ bộ
Nạp liệu vào nồi nấu	[phút]	30 ÷ 60	20 ÷40
Nấu thạch cao	[phút]	120 ÷ 180	80 ÷140
Tháo sản phẩm nung	[phút]	1÷ 3	1÷ 3
Tổng thời gian chol mẻ liệu	[phút]	180÷ 240	120 ÷180
Làm lạnh	[phút]	60 ÷120	60 ÷120

2.3.2.2 - Lò quay nung thạch cao

Cũng có thể nung thạch cao trong lò quay, kích thước chiều dài lò từ 10 – 20m. Năng suất lò đạt 30 ÷ 60 tấn/ngày. Thạch cao nung trong lò quay, yêu cầu kích thước hạt từ 10 - 20mm. Thạch cao nung trong lò quay tuy đạt hiệu quả kinh tế cao, vì sản lượng lớn; song chất lượng sản phẩm không tốt bằng nung trong nồi nấu, do hàm lượng α.$CaSO_4.0,5H_2O$ thấp, mà chủ yếu là β.$CaSO_4.0,5H_2O$. Sự tạo thành α.$CaSO_4.0,5H_2O$ chỉ xuất hiện trong môi trường bảo hòa hơi nước. Các đặc trưng kỹ thuật nung thạch cao trong lò quay được giới thiệu trên bảng 1.5.

Bảng 1.5 : Nhiệt độ và thời gian lưu sản phẩm nung trong lò quay

Đại lượng đặc trưng		Trị số
Nhiệt độ khí cháy trong buồng đốt	[^{0}C]	1000÷1250
Nhiệt độ khí cháy vào lò nung	[^{0}C]	750÷1000
Nhiệt độ khí thải ra khỏi lò nung	[^{0}C]	130÷180
Nhiệt độ sản phẩm ra khỏi lò nung	[^{0}C]	130÷170
Thời gian lưu sản phẩm nung	[h]	0,5÷2



Hình 1.14: Lò quay nung thạch cao

1- Ghi đốt; 2- Phễu nạp than; 3- Buồng đốt; 4- Cửa nạp liệu ; 5- Cửa chớp; 6- Hạt to; 7- Sàng; 8- Cửa tháo sản phẩm; 9- Tháo xỉ than.

Thạch cao sau khi nung, cần được ủ tối thiểu 1 giờ đối với phương pháp nồi nấu, với phương pháp lò quay cần ủ khoảng 2 giờ. Sau khi ủ, sản phẩm nung thạch cao được nghiền nhỏ trong các thiết bị nghiền thích hợp, đạt độ mịn 12÷30%, tính theo lượng còn lại trên sàng 200 μm (N^0 02).

2.3.2.3 - Nung thạch cao trong nồi hấp (autoclave)

Để tăng chất lượng sản phẩm nung, người ta sử dụng một phương pháp mới là nung thạch cao trong nồi hấp (autoclave).

Thạch cao bán hydrat α-$CaSO_4.0,5H_2O$ chỉ được tạo thành dưới áp suất của hơi nước bão hòa trong autoclave hay được nấu trong nước. Thạch cao nung trong autoclave hàm lượng α-$CaSO_4.0,5H_2O$ có thể đạt đến 75%.

Có 3 phương pháp nung trong autoclave khác nhau, dựa trên cơ sở loại tổ hợp thiết bị và quá trình thực hiện:

- **Phương pháp khô nung trong autoclave, nguyên liệu dạng cục**

Phương pháp này sử dụng loại autoclave dạng nằm (với đường kính 2÷3m, chiều dài 10÷ 40 m), nguyên liệu vào ở dạng cục to. Đá thạch cao có kích thước d = 60÷200mm, được chất lên xe goòng đẩy vào trong autoclave. Lượng nhiệt do hơi nước cung cấp để sấy được dẫn vào thiết bị qua tường hay qua hệ thống ống đốt. Sản phẩm nung được đập thô và nghiền mịn, đồng thời được trộn thêm chất điều chỉnh thời gian ninh kết.

- **Phương pháp khô nung trong autoclave, nguyên liệu dạng hạt mịn.**

Phương pháp này làm việc với nguyên liệu vào ở dạng hạt mịn, có kích thước hạt 0÷3 mm. Đá thạch cao đã nghiền mịn được cho vào autoclave có thiết bị khuấy, gia nhiệt bằng hơi nước, sản phẩm nung tái kết tinh ở dạng thạch cao α.$CaSO_4.0,5H_2O$.

- **Phương pháp ướt nung trong autoclave, nguyên liệu dạng hạt mịn.**

Phương pháp này làm việc cũng với nguyên liệu vào ở dạng hạt mịn. Đá thạch cao được nghiền mịn có kích thước hạt 0÷3 mm, cho vào một bể khuấy, hỗn hợp với nước, dung dịch muối và hóa chất để điều chỉnh sự kết tinh. Bùn thạch cao được bơm vào autoclve có thiết bị khuấy, dung tích 5÷30 m^3, được đốt nóng bên ngoài. Sau khi đạt thời gian phản ứng, bùn α-bán hydrat được bơm lên một bể khuấy và tiếp tục đi vào máy phân ly để tách nước. Tiếp theo được chuyển vào máy sấy để bốc hết hơi ẩm còn lại, sau đó được nghiền mịn.

Những đại lượng đặc trưng các phương pháp nung trong autolave nêu trên bảng 1.6.

So sánh giữa các phương pháp nung trong autoclave cho phép rút ra những đánh giá sau:

- Phương pháp khô nung trong autoclave, nguyên liệu dạng cục: thời gian thực hiện quá trình lâu, chất lượng sản phẩm tốt, tiêu tốn ít máy móc thiết bị.

- Phương pháp khô nung trong autoclave, nguyên liệu dạng hạt mịn: thời gian thực hiện quá trình trung bình, chất lượng sản phẩm tốt, tiêu tốn máy móc thiết bị trung bình.

- Phương pháp ướt nung trong autoclave, nguyên liệu dạng hạt mịn: thời gian thực hiện quá trình ngắn, chất lượng sản phẩm rất tốt, tiêu tốn nhiều máy móc thiết bị.

Bảng 1.6 : So sánh giữa các phương pháp nung trong autoclave

Đại lượng đặc trưng		Trị số
Phương pháp khô trong autoclave, nguyên liệu dạng cục		
Thời gian phun hơi nước cho 1 mẻ	[h]	4 ÷ 8
Thời gian sấy	[h]	20 ÷ 26
Thời gian làm lạnh	[h]	3 ÷ 4
Áp suất hơi nước	[atm]	4 ÷ 6
Nhiệt độ hơi nước	[^{0}C]	143 ÷ 160
Nhiệt độ sấy	[^{0}C]	160 ÷ 80
Phương pháp khô trong autoclave, nguyên liệu dạng hạt mịn		
Thời gian đốt nóng sơ bộ	[h]	1 ÷ 2
Thời gian phun hơi nước cho 1 mẻ	[h]	4 ÷ 5
Thời gian sấy	[h]	4 ÷ 5
Thời gian làm lạnh	[h]	3 ÷ 4
Áp suất hơi nước	[atm]	3 ÷ 4
Nhiệt độ hơi nước	[^{0}C]	130 ÷ 145
Nhiệt độ sấy	[^{0}C]	145 ÷ 125
Phương pháp ướt trong autoclave, nguyên liệu dạng hạt mịn		
Thời gian đốt nóng sơ bộ	[h]	1 ÷ 2
Thời gian nấu trong nước	[h]	3 ÷ 4
Thời gian giữ nóng, máy ly tâm	[h]	3 ÷ 4
Thời gian sấy	[h]	1 ÷ 3
Áp suất trong khi nấu	[atm]	1
Nhiệt độ nấu	[^{0}C]	102
Nhiệt độ sấy	[^{0}C]	80 ÷ 50

2.4 - TÍNH CHẤT CỦA THẠCH CAO XÂY DỰNG

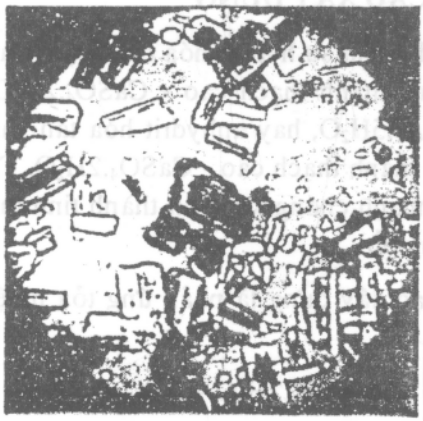
Thạch cao nung dưới 200^{0}C, sẽ chuyển thành thạch cao bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$, tồn tại ở dạng α- hay β-, bên cạnh còn có một lượng nhỏ anhydrit III, nhưng dễ dàng hydrat hóa trở lại thành thạch cao

$CaSO_4.0,5H_2O$. Sản phẩm nung có khả năng liên kết lại với nước, tạo cho sản phẩm đóng rắn những tính năng kỹ thuật cần thiết. Nếu nhiệt độ nung đến 500^0C, sẽ tạo thành anhydrit II (anhydrit không hòa tan), vì vậy không có tính kết dính - gọi là "thạch cao nung chết". Nhưng nếu tiếp tục nung đến > 1000^0C, tạo thành thạch cao estrich, sẽ cho tính kết dính trở lại, vì vai trò CaO có tác dụng như chất kích thích đóng rắn.

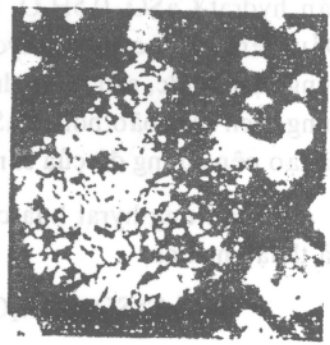
Trong 2 dạng α-hydrat và β-hydrat, dạng α-hydrat có tính chất kỹ thuật tốt hơn nhiều so với dạng β-hydrat.

Bảng 1.7 : Các tính chất kỹ thuật của thạch cao bán hydrat- $CaSO_4.0,5H_2O$

Tính chất kỹ thuật	α - $CaSO_4.0,5H_2O$	β -$CaSO_4.0,5H_2O$
Lượng thạch cao nhào nước (g thạch cao/100g H_2O)	230÷250	130÷170
Thời gian kết thúc ninh kết (phút)	15÷20	20÷40
Cường độ chịu kéo (kG/cm^2)	125	40÷50
Cường độ chiu nén (kG/cm^2)	450	100÷130



α - $CaSO_4.0,5H_2O$



β - $CaSO_4.0,5H_2O$

Hình 1.15: Các dạng tinh thể của thạch cao bán hydrat [7]

Các tính chất đặc trưng của hệ $CaSO_4$ và các hydrat của chúng được giới thiệu trên bảng 1.8.

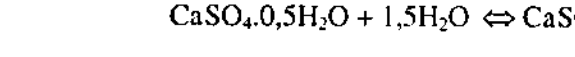
Bảng 1.8 : Các tính chất đặc trưng của hệ $CaSO_4$ và các hydrat của chúng

Các tính chất đặc trưng	$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4.0,5H_2O$		$CaSO_4$ III		$CaSO_4$ II
Tên gọi các hợp chất	Dihydrat	Bán hydrat		Anhydrit III		Anhydrit II
Tên gọi các dạng thù hình		α	β	α	β	
Tỷ lệ hàm lượng nước [%]	20,93	6,21	6,21	0,00	0,00	0,00
Trọng lượng phân tử	172,17	145,15		136,14		136,14
Trọng lượng riêng [g/cm³]	2,32	2,76	2,63	2,59	2,48	2,93÷2,98
Nhiệt hydrat ở 25°C [kj/kg dihydrat]		100	112	150	176	98
Độ hòa tan trong nước [g/100 cm³ d.d.]						
Ở 3 °C	0,181	0,825	1,006	1,15		0,377
Ở 25 °C	0,204	0,426	0,426	~0,48		0,184
Mạng lưới tinh thể	Đơn tà	Khối mặt thoi		Lục phương		Hình thoi
Thông số mạng						
a-nm	1,047					0,622
b-nm	1,515					0,696
c-nm	0,628					0,697
β- °C	98,58					-

2.5 - SỰ ĐÓNG RẮN CỦA THẠCH CAO XÂY DỰNG

Sự đóng rắn của thạch cao xây dựng là sự hydrat hóa của thạch cao bán hydrat-$CaSO_4.0,5H_2O$, hay anhydrit thành thạch cao - $CaSO_4.2H_2O$. Đầu tiên thạch cao bán hydrat- $CaSO_4.0,5H_2O$, hay anhydrit hòa tan vào dung dịch nước, sau đó hydrat hóa tạo thành thạch cao - $CaSO_4.2H_2O$. Từ dung dịch quá bão hòa, $CaSO_4.2H_2O$ nhanh chóng kết tinh thành tinh thể và tạo nên cường độ của sản phẩm đóng rắn.

Phản ứng hyrat hóa của thạch cao xây dựng là phản ứng tỏa nhiệt và thuận nghịch:



$$CaSO_4.0,5H_2O + 1,5H_2O \Leftrightarrow CaSO_4.2H_2O + Q$$

Tùy thuộc vào loại thạch cao xây dựng lượng nhiệt tỏa ra khác nhau:

α - bán hydrat 4100 cal/mol

β - bán hydrat 4600 cal/mol

α -anhydrit III 6100 cal/mol

Trong quá trình hydrat hóa của thạch cao xây dựng, có sự dãn nở thể tích 1%.

Đối với thạch cao nung nhiệt độ cao, ngoài sự tái hydrat hóa của anhydrit I tạo thành $CaSO_4.2H_2O$, còn có phản ứng tạo thành $CaCO_3$ của CaO :

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$

× 200 lần × 700 lần × 2000 lần

Hình 1.16: Sản phẩm đóng rắn của thạch cao bán hydrat $CaSO_4.0,5H_2O$ sau 7 ngày hydrat hóa.

Phần 2

XI MĂNG PORTLAND

Xi măng portland (XMP) là loại chất kết dính (CKD) bền nước, nó có khả năng đóng rắn không chỉ trong môi trường không khí, mà ngay cả trong môi trường nước và bền vững trong môi trường nước. Thành phần chủ yếu của XMP gồm những hợp chất cơ bản chứa CaO (oxyt base) liên kết với các oxyt acid: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3.

Xi măng portland được chế tạo bằng cách nung đến "kết khối" hỗn hợp phối liệu đã được nghiền mịn, chủ yếu là đá vôi, đất sét và một vài phụ gia điều chỉnh khác, tạo thành clinke. Sau đó clinke được nghiền mịn với hàm lượng nhỏ thạch cao tạo thành xi măng portland.

Chương 1

ĐẶC TRƯNG THÀNH PHẦN VÀ CÁC HỆ SỐ MODUL CỦA CLINKE XI MĂNG PORTLAND

1.1 - THÀNH PHẦN HÓA HỌC CỦA CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Thành phần hoá học của clinke XMP gồm các oxyt chính: CaO,SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Tổng hàm lượng các oxyt trên chiếm ≈ 95-97%. Giới hạn hàm lượng các oxyt chính sau:

$CaO = 63\text{-}67\%$

$SiO_2 = 21\text{-}24\%$

$Al_2O_3 = 4\text{-}7\%$

$Fe_2O_3 = 2\text{-}4\%$.

Ngoài ra trong clinke còn chứa một hàm lượng nhỏ các oxyt khác:

$MgO < 5\%$; $TiO_2 < 0.5\%$; $R_2O < 1\%$; $P_2O_5 < 0.3\%$; Mn_2O_3...

1.2 - THÀNH PHẦN KHOÁNG CỦA CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Clinke XMP không phải là một sản phẩm đồng nhất, mà nó tập hợp của nhiều khoáng khác nhau.

Bảng 2.1: Các thành phần khoáng của clinke XMP

Tên khoáng tinh khiết	Công thức phân tử	Viết tắt	Tên khoáng trong clinke
Tricalcium silicat	$3CaO.SiO_2$	C_3S	alit
Dicalcium silicat	$2CaO.SiO_2$	C_2S	belit
Tricalcium aluminat	$3CaO.Al_2O_3$	C_3A	aluminat
Alumoferitcalci	$2CaO.pAl_2O_3(1-p)Fe_2O_3$	C_4AF	alumoferit

Các khoáng C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF chính xác chỉ tồn tại trong pha tinh khiết, nó không tồn tại trong clinke công nghiệp. Những khoáng này thường tạo thành dung dịch rắn với các oxyt khác. Theo Bogue đối với xi măng portland thường các khoáng chính nằm trong giới hạn sau:

C_3S = 45-65%, C_2S = 20-30%, C_3A = 5-15%, C_4AF = 5-15%.

1.2.1 - Dicalciumsilicat–$2CaO.SiO_2$

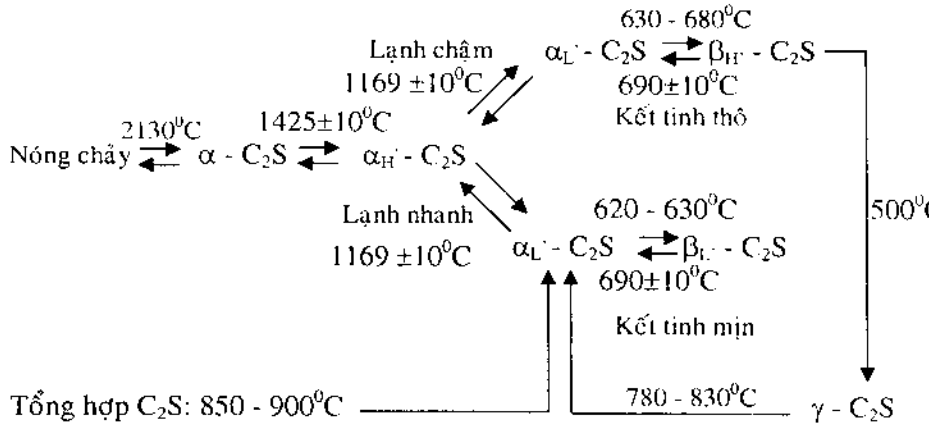
Thành phần cấu tử tạo thành C_2S gồm: 65,12%CaO, 34,88%SiO_2

Tỷ lệ CaO/SiO_2 = 1,867; γ_α = 3,04 g/cm^3; $\gamma_{\alpha'}$ = 3,40 g/cm^3; γ_β =3,28 g/cm^3; $\gamma\gamma$ = 2,96 g/cm^3. Dicalciumsilicat tồn tại ở 5 dạng thù hình: α- C_2S, $\alpha_{H'}$- C_2S, $\alpha_{L'}$- C_2S, β - C_2S và γ - C_2S.

Trong quá trình nung nóng và làm lạnh sự biến đổi thù hình của C_2S tinh khiết theo sơ đồ hình 2.1.

Trong quá trình làm lạnh α-C_2S sẽ chuyển thành $\alpha_{H'}$-C_2S, chuyển tiếp đến β-C_2S và cuối cùng ở dạng γ-C_2S.

Khi làm lạnh nhanh, kết tinh mịn, $\alpha_{L'}$-C_2S sẽ chuyển thành $\beta_{L'}$-C_2S; nếu tiếp tục làm lạnh đến nhiệt độ bình thường (nhiệt độ phòng) nó không chuyển sang dạng γ-C_2S. Còn nếu làm lạnh chậm, kết tinh ở dạng thô, $\alpha_{L'}$-C_2S sẽ chuyển thành β_H -C_2S và tiếp tục làm lạnh ở dưới nhiệt độ 500^{0}C nó sẽ chuyển thành dạng γ -C_2S, kèm theo hiện tượng tăng thể tích phân tử 10%, làm clinke tả thành bột.



Hình 2.1: Phạm vi ổn định của dạng thù hình C_2S tinh khiết theo LEHMANN, NIESEL và THORMANN [8]

Khi tổng hợp dicalciumsilicat bằng cách nung nóng hỗn hợp gồm CaO và SiO_2 đến nhiệt độ 850-900°C nó sẽ tạo thành α_L'-C_2S, mà không chuyển qua các pha trung gian γ-C_2S và β-C_2S. Ở nhiệt độ khoảng 2130°C C_2S nóng chảy.

Nhiệt độ biến đổi của các dạng thù hình của C_2S phụ thuộc vào khối lượng riêng của mẫu thử, độ tinh khiết của phối liệu, kích thước của tinh thể và tốc độ làm lạnh. Nếu trong quá trình nung C_2S có sự tạo thành dung dịch rắn sẽ làm hạ thấp nhiệt độ biến đổi của các dạng thù hình.

Cấu tạo tinh thể các dạng thù hình của C_2S. Loại tinh thể và thông số mạng lưới của các dạng thù hình của C_2S được nêu trên bảng 2.2.

Sự ổn định của các dạng thù hình β-C_2S: Về mặt nhiệt động học γ-C_2S là dạng thù hình ổn định ở nhiệt độ trong phòng, nhưng γ-C_2S hầu như không có khả năng hydrat hoá, nghĩa là không có tính chất kết dính. Còn β-C_2S chỉ là pha giả ổn định ở nhiệt độ bình thường. β-C_2S chỉ có thể ổn định ở nhiệt độ bình thường bằng con đường vật lý và hoá học.

• Bằng con đường vật lý. Khi được làm lạnh nhanh α-C_2S có thể chuyển đổi thành α_H'-C_2S kết tinh ở dạng tinh thể rất nhỏ, khi được tiếp tục làm lạnh α_H'-C_2S chuyển thành β_L-C_2S cũng kết tinh ở dạng tinh thể rất nhỏ, vì vậy β_L- C_2S ổn định được ở nhiệt độ bình thường.

Bảng 2.2: Hằng số mạng lưới tinh thể của các khoáng clinke và các dạng thù hình của nó. Theo REGOURD và GUINTER.[9,10]

Các khoáng và các thù hình	Loại tinh thể	Nhiệt độ (^{0}C)	Thông số mạng tinh thể					
			a nm	b nm	c nm	α^0	β^0	γ^0
α - C_2S	Hệ lục giác	1500	0.553	-	0.731	-	-	-
α_H-C_2S	Hệ trực thoi	1250	0.559	0.954	0.686	-	-	-
α_L-C_2S	Hệ trực thoi	1000	1.118	1.895	0.684	-	-	-
β-C_2S	Hệ đơn tà	650	0.555	0.681	0.942	-	93.6	-
γ-C_2S	Hệ trực thoi	20	0.508	0.677	1.124	-	-	-
R-C_3S	Hệ mặt thoi	1100	1.283	0.715	2.556	90	90	90
M II-C_3S	Hệ đơn tà	1000	1.234	0.714	2.543	90	90	90
M I-C_3S	Hệ đơn tà	985	1.233	0.714	2.542	90	89.85	90
TIII- C_3S	Hệ tam tà	940	2.463	1.429	2.541	90.06	89.86	89.91
T II- C_3S	Hệ tam tà	680	2.453	1.427	2.530	89.98	89.75	89.82
T I- C_3S	Hệ tam tà	20	2.440	1.421	2.510	89.91	89.69	89.69
C_2F	Hệ trực thoi	-	0.543	1.476	0.559	-	-	-
C_6AF	Hệ trực thoi	-	0.538	1.461	0.559	-	-	-
C_4AF	Hệ trực thoi	-	0.535	1.451	0.556	-	-	-
C_6A_2F	Hệ trực thoi	-	0.531	1.446	0.551	-	-	-

1nm = 10Å

Cũng bằng con đường vật lý SCHRADER và SCHUMANN [11] đã chứng minh rằng có thể chuyển đổi dạng thù hình ổn định γ-C_2S thành dạng ổn định β-C_2S, bằng cách nghiền rất mịn trong máy nghiền bi rung (hoạt tính bằng cơ học).

• Bằng con đường hoá học cũng có thể ổn định β-C_2S ở nhiệt độ bình thường. Phương thức này là dùng các loại phụ gia ổn định tạo thành dung dịch rắn với C_2S. Những phụ gia này thay thế các cation Ca^{2+} và anion SiO_4^{4-} trong mạng lưới tinh thể của C_2S, tạo nên mạng lưới ở trạng thái không trật tự, điều đó sẽ nâng cao Entropy của hệ. Vì vậy khi làm quá lạnh nó sẽ ổn định theo thứ tự α-C_2S, α'-C_2S, β-C_2S.

Những chất ổn định với 3 dạng thù hình ở nhiệt độ cao là các cation Ba^{2+}, Sr^{2+}, P^{6+}, V^{5+}, B^{3+}, K^+, Na^+, trong các hợp chất với các anion SO_4^{2-}, SiO_4^{4-}, CO_2^{2-} hoặc là các oxyt của chúng.

Giới hạn hoà tan của một vài oxyt trong mạng lưới tinh thể của C_2S được giới thiệu trên bảng 2.3. Đối với các clinke sản xuất ở nhà máy belit tồn tại chủ yếu ở dạng β-C_2S, rất khó tồn tại ở dạng α-C_2S và α'-C_2S. Theo ONO, WAMURA và SODA [12] đã chứng minh rằng dạng α-C_2S có cường độ chịu nén cao hơn 3 lần so vớiβ-C_2S.

Trong các nhà máy sản xuất xi măng theo phương pháp hiện đại, các thiết bị làm lạnh (dàn làm lạnh, ống chùm làm lạnh) bảo đảm tốc độ làm lạnh nhanh, vì vậy không có sự biến chuyển từ dạng β-C_2S sang dạng γ-C_2S.

Một trong những dạng kết tinh của tinh thể belit của clinke sản xuất ở nhà máy được giới thiệu trên hình 2.2.

Bảng 2.3: Giới hạn hoà tan của một vài oxyt trong C_2S theo NURSE [13], BUTT và TIMASEV.[14]

Các oxyt	Dạng thù hình của C_2S	Nhiệt độ nghiên cứu [^{0}C]	Độ hoà tan cực đại [%]	Belit trong clinke nhà máy
Fe_2O_3	α-C_2S	1500	2,5	0,8-1,3
	α-C_2S	1400	1,5	
	α'-C_2S	1300-1350	<1,0	
Al_2O_3	α-C_2S	1400-1500	2-3	1,9-2,6
	α'-C_2S	1300-1350	<1	
Fe_2O_3+			3-3,5	
Al_2O_3			1,5	
MgO	α-C_2S	1600	1,5	0,4-0,5
	α'-C_2S	1400	1-2	
CaO	α-C_2S	1850	6	
	α'-C_2S	1350	1	
Na_2O			0,6	0,1-0,6
K_2O			4,46*	0,3-1,4
SO_3	β-C_2S		6,2	0,0-0,5
	α'-C_2S		5,8	

(*) Theo quan điểm mới $K_2O.23CaO.12SiO_2$ không phải là hợp chất mà là dung dịch rắn của K_2O trong α'-C_2S.

Hình 2.2: Tinh thể belit dạng tròn với cấu trúc bản mỏng.

1.2.2 - Tricalciumsilicat-3CaO.SiO_2

Thành phần cấu tạo của C_3S gồm: 73,69%CaO; 26,31%SiO_2.

Tỷ lệ CaO/SiO_2 = 2,801; γ = 3,13g/cm^3.

Trong phạm vi nhiệt độ, từ nhiệt độ bình thường đến 1100^{0}C C_3S có 6 dạng biến đổi thù hình :

$$\text{Pha lỏng} \underset{}{\overset{2700^0C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{Trực thoi hay tam giác}}{R\text{-}C_3S} \overset{1050^0C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Đơn tà}}{M_{II}\text{-}C_3S} \overset{990^0C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Đơn tà}}{M_{I}\text{-}C_3S} \overset{980^0C}{\rightleftharpoons}$$

$$\overset{920^0C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Tam tà}}{T_{III}\text{-}C_3S} \overset{600^0C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{Tam tà}}{T_{II}\text{-}C_3S} \rightleftharpoons \underset{\text{Tam tà}}{T_{I}\text{-}C_3S}$$

Hình 2.3: Phạm vi ổn định của dạng thù hình C_3S tinh khiết, theo GUINTER và REGOURD [10]

Sự khác nhau trong mạng lưới tinh thể của các dạng thù hình rất ít. Thông số mạng lưới tinh thể của các dạng thù hình này được giới thiệu trên bảng 2.2. Chính sự khác biệt rất nhỏ này, nên trên quang phổ rơnghen rất khó phân biệt. Tất cả 6 dạng thù hình này có thể tạo thành một dung dịch rắn.

Nhiệt độ biến đổi các dạng thù hình chỉ có thể rõ đối với C_3S tinh khiết. Theo HOFMAENNER [15] trong alit chỉ có thể phân biệt 3 dạng khác nhau bằng kính hiển vi.

Dạng dung dịch rắn của C_3S: Độ hoà tan cực đại của các oxyt lạ trong mạng lưới tinh thể của C_3S, cũng như loại và hàm lượng các oxyt liên kết ổn định trong các dạng thù hình của C_3S được giới thiệu trên bảng 2.4.

Bảng 2.4: Giới hạn hoà tan của vài oxyt trong C_3S theo WOERMANN, EYSEL và HAHN[17]

Oxyt	Dạng thù hình ổn định	Nhiệt độ [^{0}C]	Độ hoà tan cực đại[%]	Alit trong clinke
Fe_2O_3	T_I (0-0.9%) T_{II} (0.9-1.1%)	1550	1,1	0.5- 0.7
Al_2O_3	T_I (0-0.45%) T_{II} (0.45-1.0%)	1550	1,0	0.9-1.2
MgO	T_I (0-0.55%) T_{II} (0.55-1.45%)	1550	2,0	0.6-1.0
Cr_2O_3	T_I (0-1.4%) T_{II} (1.4-1.7%)	-	1,7	
Na_2O			0,7	0,1-0,2
K_2O				0,1-0,2
CaF_2		1175	1,5	
P_2O_5			1,0	
MnO_2		1500-1600	0,7	
TiO_2		1500-1600	0,6	
SrO			6-7	
BaO			1,2-2,0	
ZnO			2,0	
SO_3			2,9	0,0-0,2

Trong thực tế, điều quan trọng là trong mạng lưới tinh thể của C_3S chỉ có thể tiếp nhận 2%MgO, nếu vượt quá giới hạn trên MgO sẽ tồn tại ở dạng Periklaz.

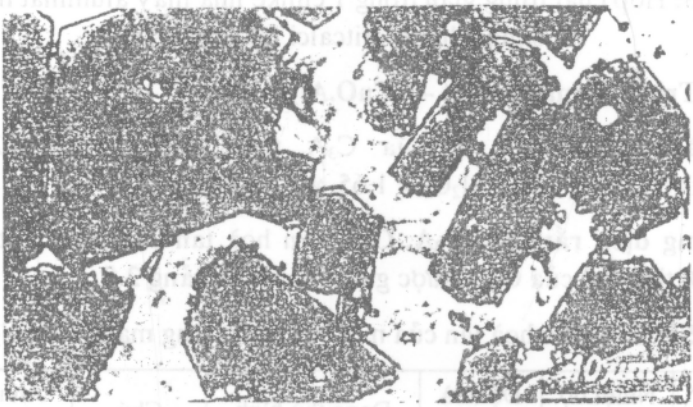
Phạm vi ổn định của C_3S và C_2S: Theo WELCH và GUTT [16] C_3S bền vững trong phạm vi nhiệt độ từ 1250-2070^{0}C. Ở 2070^{0}C C_3S nóng chảy tạo thành pha lỏng và CaO. Dưới 1250^{0}C, C_3S tinh khiết bị phân huỷ rất chậm, ví dụ: sau thời gian nung nóng 100 giờ ở nhiệt độ 1175^{0}C sự

phân huỷ của C_3S chỉ xác định được 2%CaO tự do. Ngược lại alit, khi có mặt hàm lượng xác định của 1 hỗn hợp (K_2O, CaF_2 đặc biệt Fe^{3+}) nó sẽ phân huỷ thành belit và CaO tự do.

$$C_3S \rightarrow \beta\text{-}C_2S + \text{CaO tự do}$$

Tốc độ phân huỷ lớn nhất ở 1175^0C. Ở nhiệt độ thấp thực tế tốc độ phân huỷ của C_3S bằng không.

Alit trong clinke: Trong clinke alit tồn tại ở dạng đơn tà MII và mặt thoi R- C_3S . Ở nhiệt độ cao alit tồn tại ổn định dưới dạng 1 dung dịch rắn. Hình 2.4, là tinh thể alit trong một clinke nhà máy. Hàm lượng của các oxyt hoà tan trong tinh thể alit, đối với mỗi loại clinke dao động trong phạm vi tương đối lớn, nó tuỳ thuộc vào những điều kiện khác nhau của quá trình nung (bảng 2.4).



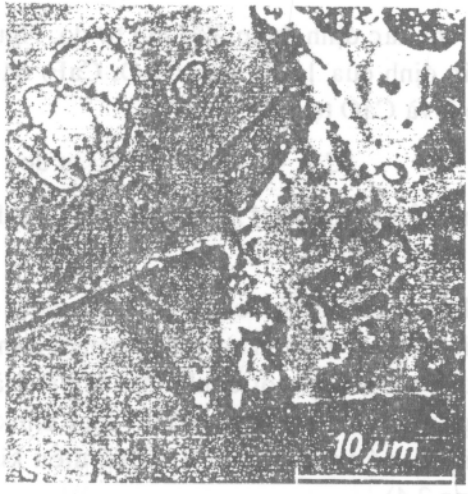
Hình 2.4: Dạng tinh thể alit trong clinke nhà máy (đen).

Từ bảng cho thấy alit không có một công thức chung xác định, mà thành phần của nó dao động trong một giới hạn nào đó tuỳ thuộc vào loại nguyên liệu sử dụng.

Không có sự khác biệt rõ rệt về độ hoạt tính thuỷ lực (mức độ hydrat hoá) giữa các dạng thù hình của alit. Cường độ ban đầu của các loại alit khác nhau tuỳ thuộc vào mức độ khuyết tật của mạng lưới tinh thể của chúng.

1.2.3 - Hợp chất trung gian (chất đệm)

Hợp chất trung gian nằm xen kẽ giữa các tinh thể alit và belit, thành phần của nó chủ yếu được tạo thành từ các khoáng tricalciumaluminat C_3A và alumoferitcalci $C_2A_pF_{1-p}$.



Hình 2.5: Hợp chất trung gian trong 1 clinke nhà máy aluminat màu xám sáng, alumoferitcalci màu trắng.

1.2.4 - Tricalciumaluminat – $3CaO.Al_2O_3$

Thành phần cấu tử của C_3A tinh khiết gồm 62.27%CaO, 37.73%Al_2O_3. Tỷ lệ $CaO/Al_2O_3 = 1.65$, $\gamma = 3.04 g/cm^3$.

Dung dịch rắn của C_3A. Giới hạn hoà tan của các oxyt lạ trong mạng lưới tinh thể của C_3A được giới thiệu trên bảng 2.5.

Bảng 2.5: Giới hạn hoà tan của một vài oxyt trong mạng lưới C_3A.[18]

Các oxyt	Nhiệt độ nghiên cứu [^{0}C]	Độ hoà tan cực đại [%]	Dạng thù hình ổn định	Chú thích	Aluminat trong clinke
Fe_2O_3	1325	4.5	–	Al^{3+} thay Fe^{3+}	4,8-8,0
MgO	–	2.5	–	Mg^{2+} thay Ca^{2+}	0,4-2,0
Na_2O	1350	5.7	0-1,9 Lập phương 1,9-3,7Lập phương 3.7-4.6 Trực thoi 4.6-5.7 Đơn tà	–	0,5-2,4
K_2O	–	1.4	–	K^+ thay Ca^{2+}	0,2-3,1
SiO_2	–	–	–	–	2,9-5,9
TiO_2	–	–	–	–	0,.3-0,8

Tricalciumaluminat không có các dạng biến đổi thù hình. Nhiệt độ nóng chảy của $C_3A \approx 1542^0C$, nó tạo thành pha lỏng và CaO. Mạng lưới tinh thể của C_3A ở dạng khối lập phương (a = 1,526nm).

Sự thay thế CaO bằng Na_2O sẽ làm biến đổi hình học cấu trúc tinh thể của C_3A. Độ hoà tan cực đại của Na_2O trong C_3A là 5,7%. Vì vậy không thể có hợp chất $Na_2O.8CaO.3Al_2O_3$. Khi có mặt SiO_2 sẽ làm biến đổi giới hạn hoà tan của Na_2O trong C_3A. Nếu trong C_3A có chứa 3%C_2S độ hoà tan cực đại của Na_2O trong C_3A = 7,6%, tương ứng hợp chất $Na_2O.8CaO.3Al_2O_3$. Khi có mặt SiO_2 cũng có thể tồn tại hợp chất $K_2O.8CaO.3Al_2O_3$, [19], nhưng chỉ có thể xuất hiện trong clinke khi hàm lượng K_2O quá thừa đối với SO_3, nếu không nó dễ dàng tạo thành K_2SO_4. Khi có mặt phụ gia fluorit cũng có thể tạo hợp chất aluminatfluoritcalci - $11CaO.7Al_2O_3.CaF_2$.

C_3A trong clinke nhà máy: Trong clinke nhà máy C_3A có thể tồn tại ở dạng tinh thể lập phương, trực thoi hay tứ diện. Hai trong những dạng trên có thể tồn tại lẫn nhau. Thành phần hoá học của clinke nhà máy được nêu trên bảng 2.5.

1.2.5 - Alumoferitcalci – $2CaO.pAl_2O_3.(1-p)Fe_2O_3$ ($p \leq 0.7$)

Pha alumoferitcalci không có thành phần hoá học nhất định. Khoáng Brownmillerit mà chúng ta quen gọi là alumoferittetracalcit – $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$, có thành phần cấu tử gồm 6,16%CaO; 20,98%Al_2O_3; 32,86%Fe_2O_3; γ = 3,77g/cm^3. Alumoferitcalci là một hỗn hợp tinh thể, trong hàng loạt hỗn hợp tinh thể giữa hợp chất $2CaO.Fe_2O_3$ và hợp chất giả thiết "$2CaO.Al_2O_3$". Trong dãy này tồn tại chủ yếu các hỗn hợp tinh thể C_6A_2F, C_4AF, C_6AF_2. Khoáng Brownmillerit - C_4AF - có thành phần tương ứng $C_2A_{0,5}F_{0,5}$. Sự tạo thành dung dịch rắn trong dãy C_2F -"C_2A" có thể xem như là sự thay thế lẫn nhau giữa ion Fe^{3+} và ion Al^{3+} trong mạng lưới tinh thể của C_2F. Mạng lưới tinh thể của C_2F ở dạng trực thoi, vì vậy mạng lưới tinh thể của dung dịch rắn alumoferitcalci cũng tồn tại ở dạng trực thoi.

Alumoferitcalci cũng không có các dạng biến đổi thù hình. Do bán kính ion Al^{3+} (0.056nm) nhỏ hơn ion bán kính ion Fe^{3+}(0.067nm), vì vậy hàm lượng Al_2O_3 càng lớn, kích thước mạng lưới tinh thể càng nhỏ (xem bảng 3.2). Độ hoà tan cực đại của ion Al^{3+} trong C_2F khi p = 0,7 tương ứng với hợp chất C_6A_2F.

Khoáng C_2F tồn tại ở 2 dạng thù hình ở 430^0C và 690^0C. Khoáng C_4AF nóng chảy ≈ 1415^0C, còn C_2F nóng chảy ≈ 1449^0C.

Dung dịch rắn của $C_2A_PF_{1-P}$.

• **$C_2A_PF_{1-P}$ + MgO:** trong mạng lưới tinh thể của C_2F ở 1300^0C có thể hòa tan hàm lượng MgO cực đại là 0,7%. Trong mạng lưới tinh thể của C_4AF hàm lượng MgO hòa tan cực đại là 1,5%. Trên giới hạn nồng độ này MgO tồn tại ở dạng periklaz. Giới hạn nồng độ hoà tan của MgO càng lớn, khi hàm lượng Al_2O_3 trong dung dịch rắn càng lớn và ở nhiệt độ nung càng cao. Trong mạng lưới tinh thể ion Mg^{2+} có thể chiếm 3 vị trí ở khoảng trống của mạng lưới tinh thể.

$$Mg^{2+} \leftrightarrow Ca^{2+} \qquad\qquad Mg^{2+} \leftrightarrow (Fe^{3+}, Al^{3+})$$

• **$C_2A_PF_{1-P}$+ SiO_2:** Độ hoà tan cực đại của SiO_2 trong $C_2A_PF_{1-P}$ ở 1450^0C là 1%. Trên giới hạn này nó tạo thành hợp chất ghelenit C_2AS. Hàm lượng SiO_2 trong mạng lưới cấu trúc càng lớn, khi hàm lượng Al_2O_3 càng tăng. Trong cấu trúc mạng lưới SiO_2 thay thế theo sơ đồ:

$$Si^{4+} \leftrightarrow (Fe^{3+}, Al^{3+})$$

Khi có mặt MgO, hàm lượng SiO_2 hoà tan vào dung dịch rắn càng tăng. Ngoài ra ở dạng dung dịch rắn, $C_2A_PF_{1-P}$ còn có thể tiếp nhận thêm các oxyt khác: Cr_2O_3, Mn_2O_3, CaO, TiO_2, Na_2O.

• **$C_2A_PF_{1-P}$ trong clinke:** Pha alumoferitcalci trong clinke sản xuất ở các nhà máy có thành phần các cấu tử thay đổi. Theo nghiên cứu của MIDGLEY và MOORE [20] với 87 loại clinke khác nhau cho rằng: thành phần của alumoferitcalci trong xi măng portland thường tồn tại ở dạng C_4AF. Theo nghiên cứu của COPELAND [10] cho rằng thành phần trung bình của alumoferitcalci trong các loại clinke của Mỹ là $C_6A_{1,47}F_{1,53}$. Thực tế nó cũng tương ứng với C_4AF. Trong nghiên cứu đối với clinke của Pháp và của Liên Xô (cũ) cũng tìm thấy thành phần pha alumoferitcalci gần tương tự C_4AF. Chính vì vậy người ta cho rằng pha alumoferitcalci tồn tại trong clinke là C_4AF.

1.2.6 - Các thành phần khác của clinke xi măng portland

• **Pha thuỷ tinh**: Khác với quan điểm trước đây người ta cho rằng trong clinke XMP tồn tại một hàm lượng nhỏ pha thuỷ tinh hoặc vi kết tinh. Nhưng thực tế qua nghiên cứu cho thấy ngay cả trong điều kiện làm lạnh nhanh clinke, pha nóng chảy không chuyển thành pha thủy tinh mà sẽ

chuyển thành trạng thái tinh thể. Nguyên nhân là do pha nóng chảy của clinke chỉ chứa một hàm lượng nhỏ SiO_2 và lại có mặt Fe_2O_3 nên nó dễ dàng kết tinh thành tinh thể.

• **Vôi tự do:** Trong clinke XMP thường, CaO tự do chỉ tồn tại nhiều nhất trong giới hạn cho phép 0-1%. CaO tự do được tạo thành, hoặc là do trong quá trình nung nó không liên kết hoàn toàn với các oxyt khác, hoặc là do trong quá trình làm lạnh có sự phân huỷ một phần của khoáng alit, hoặc khoáng C_3A (kích thước tinh thể là 1-5μm). Nếu hàm lượng CaO tự do cao, trong quá trình đóng rắn do khả năng hydrat hoá chậm, khi hydrat hoá tạo thành $Ca(OH)_2$ (tăng thể tích phân tử) không đồng thời với các khoáng khác, gây giãn nở thể tích, dẫn đến phá hủy cấu trúc đá XMP.

• **MgO tự do**: Trong clinke XMP luôn tồn tại MgO tự do (MgO <5%), có thể tạo thành ở dạng tinh thể periklaz. Tốc độ làm lạnh của clinke, có ảnh hưởng rất lớn đến sự tạo thành và kích thước của tinh thể periklaz. Ngoài ra nó còn nằm trong dung dịch rắn với các khoáng của clinke, hoặc tồn tại trong pha thủy tinh. MgO ở dạng periklaz với hàm lượng lớn, hydrat hoá rất chậm (chậm hơn cả CaO tự do); trong quá trình đóng rắn cuả XMP sẽ gây giãn nở thể tích dẫn đến phá hủy cấu trúc đá XMP. Tuy nhiên, nếu ổn định được MgO trong clinke XMP, có thể nâng hàm lượng MgO >20%. Loại xi măng này gọi là xi măng portland giàu MgO [21].

Nếu như trong hỗn hợp phối liệu đất sét có chứa các muối sunfat hay sunfit, hoặc trong nhiên liệu có các hợp chất chứa lưu huỳnh S, trong quá trình nung luyện clinke sẽ có sự tạo thành SO_2, SO_2 sẽ phản ứng với kiềm alkali và O_2 của khí lò tạo thành K_2SO_4 trong clinker XMP.

Trong clinke XMP cũng có thể tồn tại hợp chất $C_{12}A_7$, cũng như dung dịch rắn của nó, nhưng nó là một pha không ổn định.

1.3 - CÁC HỆ SỐ VÀ MODUL ĐẶC TRƯNG CỦA CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Để đánh giá chất lượng của clinke XMP về:

- Khả năng đóng rắn.
- Tính chất cường độ.
- Độ bền nước.
- Khả năng nung luyện.
- Khả năng nghiền mịn...

Người ta sử dụng các hệ số và modul cơ bản (KN, m, n, p), được xác định trên cơ sở hàm lượng % các oxyt chính trong clinke XMP.

1.3.1 - Modul thủy lực (chịu nước): m

Modul thủy lực được Michaelis nêu lên từ 1890. Modul thủy lực đặc trưng cho tỷ lệ % giữa hàm lượng CaO (kết hợp) với tổng hàm lượng % các oxyt acid kết hợp.

Đối với clinke XMP m = 1,7 - 2,4

$$m = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

SiO_2 ;Al_2O_3 ; Fe_2O_3: Gọi là các yếu tố thủy lực. Nếu SiO_2; Al_2O_3; Fe_2O_3 tăng, độ bền nước của xi măng tăng.

1.3.2 Modul silicat: n

Modul silicat: đặc trưng tỷ lệ hàm lượng % giữa SiO_2 với tổng hàm lượng % các oxyt $Al_2O_3 + Fe_2O_3$.

$$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Modul silicat còn đặc trưng hàm lượng các khoáng silicat ($C_3S + C_2S$) được tạo thành, so với hàm lượng khoáng nóng chảy (C_3A và C_4AF).

Đối với XMP : n = 1,7 - 3,5

Nếu modul silicat cao, hàm lượng khoáng silicat lớn, khoáng nóng chảy nhỏ, xi măng có chất lượng cao; nhưng phối liệu khó nung đến kết khối, năng suất lò giảm, tuổi thọ lò giảm. Ngược lại n nhỏ, hàm lượng pha lỏng tăng, nhiệt độ nóng chảy của phối liệu giảm thấp.

1.3.3 - Modul alumin P : modul alumin đặc trưng tỷ lệ hàm lượng % giữa Al_2O_3 và Fe_2O_3 trong clinke.

$$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$$

Modul alumin còn đặc trưng tỷ lệ hàm lượng giữa khoáng C_3A và các khoáng chứa Fe_2O_3. Đối với xi măng portland p = 1 - 3

Nếu modul alumin p tăng: Clinke XMP chứa nhiều khoáng aluminat, phối liệu nung luyện khó, xi măng portland đóng rắn nhanh, tỏa nhiều nhiệt, kém bền sunfat.

Ngược lại, p giảm, pha lỏng tạo thành nhiều, xi măng portland có cường độ không cao, nhưng bền sunfat tốt.

1.3.4 - Hệ số bão hòa vôi

KUEHL [22] cho rằng có thể sản xuất loại clinke XMP có tính chất tốt nhất, khi CaO kết hợp bão hòa hoàn toàn với các oxyt khác (SiO_2, Al_2O, Fe_2O_3) tạo thành các khoáng C_3A, C_3S, C_2F hoặc C_4AF.

Trong đó, các hợp chất có tỷ lệ trọng lượng phân tử như sau:

Trong C_3S, 1 phần trọng lượng SiO_2 liên kết với 2,8 phần trọng lượng CaO.

Trong C_3A, 1 phần trọng lượng Al_2O_3 liên kết với 1,65 phần trọng lượng CaO.

Trong C_4AF, 1 phần trọng lượng Al_2O_3 liên kết với 1,1 phần trọng lượng CaO.

Trong C_4AF, 1 phần trọng lượng Fe_2O_3 liên kết với 0,35 phần trọng lượng CaO.

Trong C_2F, 1 phần trọng lượng Fe_2O_3 liên kết với 0,7 phần trọng lượng CaO.

KUEHL cho rằng clinke thỏa mãn điều kiện trên, là clinke lý tưởng và phải thỏa mãn phương trình sau:

$$CaO = 2{,}8SiO_2 + 1{,}65Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3 \text{ (hoặc } 0{,}7\ Fe_2O_3)$$

Trong thực tế khó sản xuất loại clinke lý tưởng trên, vì khi nung luyện không phải tất cả CaO đều kết hợp hoàn toàn với các oxyt axit, mà bao giờ cũng còn một lượng CaO tự do, nên KUEHL đưa ra hệ số KSG, phương trình trên có dạng:

$$CaO = KSG\ (2{,}8SiO_2 + 1{,}65Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3)$$

Hoặc: $$KSG = \frac{CaO}{2{,}8SiO_2 + 1{,}65Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3}$$

KUEHL cho rằng hợp chất sắt trong clinke XMP không tạo thành C_2F mà tạo thành C_4AF.

Bảng 2.6 : Tổng quát các hệ số và modul đặc trưng của clinke XMP

KÝ HIỆU	TÊN GỌI	CÔNG THỨC	TÁC GIẢ	PHẠM VI CỦA XMP
KSG	Mức độ bão hòa vôi	$KSG = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3}$	KUEHL	–
LSF	Yếu tố bão hòa vôi	$LSF = \frac{CaO - 0,7SO_3}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	–	90 ÷ 102
KSt I	Hệ số vôi tiêu chuẩn	$KSt I = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,70Fe_2O_3}$	KUEHL	90 ÷ 102
KSt II	Hệ số vôi tiêu chuẩn	$KSt II = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$	LEA và PARKER	–
KSt III	Hệ số vôi tiêu chuẩn	$KSt III = \frac{100(CaO + 0,75MgO)}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$ (MgO <= 2 %)	SPOHN, KNOEFEL [24]	90 ÷ 102
KSt III	Hệ số vôi tiêu chuẩn	$KSt III = \frac{100(CaO + 1,50MgO)}{2,8SiO_2 + 1,18Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$ (MgO >= 2 %)	–	–
KN	Hệ số bão hòa vôi	$KN = \frac{CaO - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3}{2,8SiO_2}$	KIND	0,85÷ 0,95
m	Modul thủy lực	$m = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	MICHAE-LIS	1,7÷ 2,4
n	Modul silicat	$n = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$	KUEHL	1,8 ÷ 3,4
P	Modul alumin	$p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$	KUEHL	1,5 ÷ 2,5
S	Modul silic	$s = \frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	MEADE và MUSSGNUG	3,0 ÷ 4,0

Theo nhà khoa học Nga KIND [23] cho rằng: trong thực tế nung luyện không phải tất cả các oxyt acid phản ứng hoàn toàn với CaO, mà chỉ có Al_2O_3 và Fe_2O_3 kết hợp hoàn toàn với CaO tạo thành C_3A và C_4AF, còn SiO_2 sẽ không kết hợp hoàn toàn với CaO để tạo thành C_3S, mà tạo thành C_2S và luôn luôn còn lại một lượng CaO tự do.

Nghĩa là công thức trên được viết dưới dạng:

$$CaO = KN\,2{,}8SiO_2 + 1{,}65Al_2O_3 + 0{,}35Fe_2O_3$$

Hoặc $$KN = \frac{CaO - 1{,}65Al_2O_3 - 0{,}35Fe_2O_3}{2{,}8SiO_2}$$

KN: gọi là hệ số bão hòa vôi của clinke XMP

Hệ số bão hòa vôi KN: Là tỷ lệ giữa phần trọng lượng CaO thực tế còn lại để tạo thành C_3S và C_2S, sau khi đã tác dụng bão hòa hoàn toàn với các oxyt Al_2O_3 và Fe_2O_3 để tạo thành C_3A và C_4AF; với phần trọng lượng CaO lý thuyết cần bão hòa hoàn toàn SiO_2 tạo thành C_3S.

Đối với clinke XMP KN < 1, thường KN = 0,85 - 0,95

- Nếu KN lớn, hàm lượng alit trong clinke cao, tạo cho xi măng portland có cường độ cao, đóng rắn nhanh; nhưng khó nung luyện, vì nhiệt độ kết khối cao.

- Nếu KN nhỏ, hàm lượng alit trong clinke thấp, chất lượng XMP thấp; nhưng nhiệt độ kết khối thấp, clinke dễ nung luyện.

Ngoài KUEHL và KIND, hệ số bão hòa vôi và các modul còn được đưa ra dưới các dạng khác của một số nhà nghiên cứu (xem bảng 2.6):

1.4 - PHÂN LOẠI CLINKE XI MĂNG PORTLAND THEO THÀNH PHẦN KHOÁNG

Tính chất của clinke XMP chủ yếu phụ thuộc vào thành phần khoáng chứa trong clinke. Tỷ lệ hàm lượng (%) các khoáng chính của clinke XMP nằm trong giới hạn :

- C_3S = 37,5 – 60%
- C_2S = 15 - 37,5%

} Nhóm khoáng silicat

- C_3A = 7 - 15%
- C_4AF = 10 -18%.

} Nhóm khoáng nóng chảy

Các khoáng trên được chia thành 2 nhóm chính: Nhóm khoáng silicat và nhóm khoáng nóng chảy.

Clinke XMP chứa hàm lượng khoáng silicat càng cao, chất lượng xi măng portland càng tốt. Sản phẩm đóng rắn cho cường độ cao, nhưng khả năng nung luyện khó (nhiệt độ nung cao).

Bảng 2.7 : Phân loại clinke xi măng portland theo nhóm khoáng silicat.

Loại clinke	C_3S/C_2S	KN	$C_3S + C_2S = 75\%$	
			C_3S	C_2S
Alit	> 4	> 0,92	> 60	< 15
Thường	4 - 1	0,92 - 0,81	60 - 37,5	15 - 37,5
Belit	< 1	< 0,81	< 37,5	> 37,5

Clinke XMP chứa hàm lượng khoáng nóng chảy càng cao, pha lỏng trong clinke càng lớn, nhiệt độ kết khối thấp, trong nung luyện dễ tạo ano (với lò quay) và dễ dính lò (đối với lò đứng). Loại clinke này chất lượng sản phẩm đóng rắn không cao.

Bảng 2.8 : Phân loại clinke xi măng portland theo nhóm khoáng nóng chảy.

Loại Clinke	C_3A/C_4AF	P	$C_3A + C_4AF = 25\%$	
			C_3A	C_4AF
Aluminat	> 1,5	> 2,3	> 15	< 10
Thường	1,5 - 0,4	2,3 - 1,1	15 - 7	10 – 18
Celit	< 0,4	<1,1	< 7	> 18

1.5 - MỐI QUAN HỆ GIỮA THÀNH PHẦN KHOÁNG VỚI CÁC HỆ SỐ VÀ MODUL

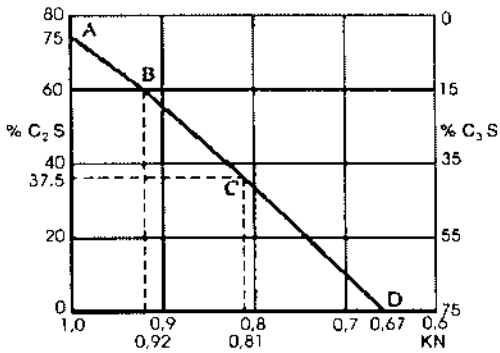
Mối quan hệ giữa thành phần khoáng với các hệ số và modul cơ bản được biểu thị trên các biểu đồ sau:

- Mối quan hệ giữa KN và hàm lượng các khoáng C_3S và C_2S (hình 2.6):

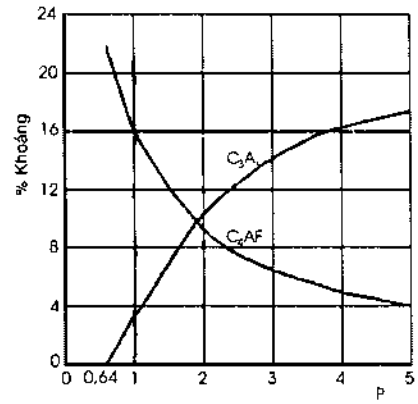
Khi KN biến thiên từ 1÷ 0,67 hàm lượng các khoáng C_3S và C_2S thay đổi theo biểu đồ. AB: xi măng alit; BC: xi măng thường; CD: xi măng belit

- Mối quan hệ giữa P và hàm lượng các khóang C_3A và C_4AF (hình 2.7)

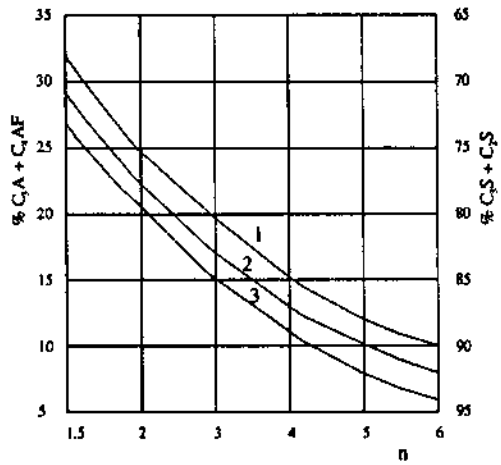
Khi P biến thiên từ 0,64 ÷ 5 hàm lượng khoáng C_3A càng tăng và hàm lượng khoáng C_4AF càng giảm.



Hình 2.6: Mối quan hệ giữa KN và hàm lượng các khoáng C_3S và C_2S



Hình 2.7: Mối quan hệ giữa p và hàm lượng các khoáng C_3A và C_4AF



Hình2.8: Mối quan hệ giữa n với tổng hàm lượng các khoáng silicat và các khoáng nóng chảy

• Mối quan hệ giữa n và tổng hàm lượng các khoáng silicat và khoáng nóng chảy (hình 2.8):

Khi n biến thiên từ 1,5 ÷ 6 tổng hàm lượng khoáng $C_3S + C_2S$ tăng, đồng thời tổng hàm lượng các khoáng nóng chảy ($C_3A + C_4AF$) giảm. Trên biểu đồ ứng với

1/. KN = 0,9, p = 4

2/. KN = 0,9, p = 1,5

3/. KN = 0,9, p = 0,64

Chương 2

NGUYÊN LIỆU, NHIÊN LIỆU VÀ TÍNH TOÁN HỖN HỢP PHỐI LIỆU SẢN XUẤT CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Clinke XMP được chế tạo bằng cách nung đến kết khối hỗn hợp phối liệu chứa các cấu tử cơ bản: CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Với tỷ lệ hàm lượng xác định được tính toán theo tính chất yêu cầu của XMP mong muốn. Để bảo đảm thành phần hóa học của clinke, thường dùng 2 loại nguyên liệu cơ bản là đá vôi và đất sét để chế tạo hỗn hợp phối liệu. Ngoài ra còn dùng một vài loại nguyên liệu đặc biệt hay còn gọi là phụ gia điều chỉnh như: xỉ pyrit, trepen, diatomit...

2.1 - NGUYÊN LIỆU

2.1.1 - Cấu tử đá vôi

Đá vôi là cấu tử chính của hỗn hợp phối liệu, dùng sản xuất clinke XMP, nên không thể thiếu được. Trong thiên nhiên đá vôi thường tồn tại dưới nhiều dạng:

Đá vôi	: 9 0 - 100% $CaCO_3$
Đá vôi - mergel	: 75 - 90% $CaCO_3$
Đá mergel	: 40 - 70% $CaCO_3$

Vì thành phần phối liệu của clinke XMP chứa khoảng 75% $CaCO_3$, nên đá vôi và đá vôi mergel rất thích hợp dùng làm nguyên liệu để sản xuất clinke XMP, đặc biệt là đá vôi mergel, vì thành phần gần giống thành phần phối liệu của clinke XMP, nên có thể đơn giản hóa quá trình kỹ thuật sản xuất clinke XMP. Trong đá vôi ngoài thành phần chủ yếu là $CaCO_3$, còn có thể cho phép lẫn 1 hàm lượng nhỏ MgO (< 5%) và hàm lượng nhỏ R_2O (<1%).

Ngoài đá vôi và đá vôi mergel là những nguyên liệu thiên nhiên chứa CaO, còn có thể dùng các phế liệu chứa CaO khác để sản xuất clinke XMP.

Bùn nephelin: Là phế liệu của ngành sản xuất nhôm, có thành phần hoá học nằm trong các giới hạn sau:

- SiO_2 = 5 - 30%.
- Al_2O_3 = 2 -5%.
- Fe_2O_3 = 3 - 5%.
- CaO = 50 - 55%.
- R_2O = 1,5 - 3%.

Dùng bùn nephelin sản xuất clinke XMP rất có lợi, vì chỉ cần thêm một lượng CaO thích hợp. Khi nung luyện tiêu tốn ít nhiệt năng, năng suất lò cao, tuy nhiên, nhược điểm là hàm lượng R_2O cao.

Xỉ lò cao: Là phế liệu của ngành sản xuất gang, thành phần hóa học gần giống thành phần clinke XMP, chỉ khác nhau về hàm lượng các oxyt.

- SiO_2 = 8 - 38%.
- Al_2O_3 = 8 - 24%.
- CaO = 40 - 50%.
- MgO = 1 – 18%
- MnO = 1 – 3%

Xỉ lò cao có thể dùng làm nguyên liệu, cũng có thể dùng làm phụ gia sản xuất XMP.

2.1.2 -Cấu tử đất sét

Trong thiên nhiên đất sét tồn tại dưới dạng nham thạch trầm tích, chúng là những alumosilicat có thành phần hoá học khác nhau:

+ Kaolinit: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ (SiO_2=46,5%; Al_2O_3=39,5%; H_2O =14%)

+ Montmorillonit: $Al_4[Si_8O_{20}][OH]_4.nH_2O$ (SiO_2= 66,7%; Al_2O_3 = 38,2%; H_2O = 5%)

+ Ilit: $K_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}][OH]_4.pH_2O$ (SiO_2 = 45,2%; Al_2O_3 = 38,2%; H_2O = 4,5%; K_2O=11,8%).

Ngoài ra còn các alumosilicat khác cũng có thể dùng làm nguyên liệu sản xuất clinke XMP như: đá bọt, granit... Trong đất sét ngoài thành phần chủ yếu là SiO_2 và Al_2O_3 còn chứa các tạp chất khác như: Fe_2O_3 (7-10%), SO_3 (1%), R_2O (<1%). Đất sét dùng sản xuất clinke XMP yêu cầu không chứa MgO, sunfat và có hàm lượng kiềm nhỏ.

2.1.3 - Các loại phụ gia khác

Trong công nghiệp sản xuất XMP, ngoài những nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét, còn dùng các loại phụ gia khác pha vào khi nghiền clinke. Việc sử dụng phụ gia trong công nghiệp sản xuất xi măng portland có ý nghĩa rất lớn về mặt kỹ thuật cũng như về hiệu quả kinh tế.

• Phụ gia điều chỉnh:

Clinke XMP nghiền mịn có tốc độ ninh kết, đóng rắn rất nhanh khi tiến hành hydrat hóa, điều đó sẽ không bảo đảm thời gian thi công trong xây dựng, như đổ bê tông, xây, trát... Để điều chỉnh tốc độ ninh kết của XMP thường pha vào clinke XMP khi nghiền mịn một hàm lượng thích hợp các loại phụ gia điều chỉnh: thạch cao, $CaCl_2$, NaCl... phổ biến nhất là dùng $CaSO_4.2H_2O$ với hàm lượng tính theo $SO_3 < 3,5\%$.

• Phụ gia thủy hoạt tính:

Phụ gia thủy là những chất khi nghiền mịn trộn với vôi cho ta những sản phẩm có khả năng đóng rắn và bền nước; còn khi pha vào clinke XMP với hàm lượng nhất định, sẽ kết hợp với vôi tự do và $Ca(OH)_2$ (sản phẩm thủy phân của các khoáng clinke XMP trong quá trình đóng rắn), tạo thành sản phẩm hydrat mới có tính bền nước, đồng thời nâng cao tính bền nước của XMP. Ngoài ra, còn làm tăng sản lượng của XMP, hạ giá thành sản phẩm.

Phụ gia thủy hoạt tính tồn tại dưới 2 dạng:

- **Phụ gia thủy thiên nhiên:**

Là những loại nham thạch trầm tích hoặc nham thạch phún xuất như: puzoland, diatomit, trepen, opoka...

- **Phụ gia thủy nhân tạo:**

Là những phế liệu của công nghiệp như: xỉ lò cao hoạt hóa, xỉ tro nhiên liệu, phế liệu công nghiệp phèn nhôm, đất sét nung... Thành phần hóa học của các loại phụ gia thủy trên, chủ yếu là các oxyt SiO_2 và Al_2O_3 ở dạng vô định hình và một lượng nước liên kết hóa học.

Độ hoạt tính của phụ gia thủy càng cao khi hàm lượng các oxyt vô định hình càng cao. Các loại phụ gia thủy trên khi sử dụng, có thể nghiền mịn đồng thời với clinke, hoặc nghiền mịn pha trộn vào xi măng Portland

theo tỷ lệ xác định, nhằm bảo đảm các đặc tính kỹ thuật của xi măng, đồng thời tăng giá trị kinh tế của sản phẩm.

• Phụ gia lười (phụ gia đầy):

Phụ gia lười pha vào clinke XMP khi nghiền mịn với 1 tỷ lệ cho phép, chỉ nhằm mục đích tăng sản lượng và hạ giá thành sản phẩm. Pha phụ gia lười vào clinke XMP cần khống chế chặt chẽ tỷ lệ hàm lượng, nếu không dẫn đến hạ thấp chất lượng sản phẩm rất nhiều. Các loại phụ gia lười thường được sử dụng như đá vôi, cát, đất sét.

• Phụ gia bảo quản:

XMP khi chứa trong silô, hoặc bảo quản trong kho thường dễ dàng hút ẩm và khí CO_2 trong không khí, xảy ra phản ứng hydrat hóa và cacbonat hóa cục bộ trước khi sử dụng, làm giảm chất lượng của XMP.

Để khắc phục hiện tượng trên, khi nghiền clinke thường được pha thêm một lượng nhỏ phụ gia bảo quản, như dầu lạc hoặc các loại dầu thực vật khác... Các loại phụ gia này có khả năng tạo một màng mỏng xung quanh hạt xi măng, làm giảm khả năng hydrat hóa và cacbonat hóa trong thời gian bảo quản.

2.2 - NHIÊN LIỆU

Nhiên liệu dùng cho lò nung clinke XMP có thể là nhiên liệu rắn, nhiên liệu lỏng hoặc nhiên liệu khí. Muốn bảo đảm năng suất lò cao cần phải cung cấp đầy đủ nhiên liệu cho lò để đạt được nhiệt độ yêu cầu, muốn vậy nhiên liệu cần phải bảo đảm các tính năng kỹ thuật sau:

- Nhiên liệu có nhiệt năng cao.
- Hàm lượng tro nhỏ nhất
- Hiệu quả kinh tế cao

Trong các loại nhiên liệu trên, nhiên liệu khí sử dụng cho lò nung thích hợp nhất, vì có nhiệt năng cao, không có tro nhiên liệu lẫn vào.

2.2.1. Nhiên liệu rắn

Nhiên liệu rắn dùng sản xuất clinke XMP là than đá. Yêu cầu than đá dùng cho lò quay: than phải có chất bốc cao, tạo được ngọn lửa dài, tro nhiên liệu ít, thường sử dụng than đá:

- Nhiệt năng $\geq$ 5500 kcal/kg

- Chất bốc 20 - 30%

- Hàm lượng tro 10 - 20%

Nếu than không đạt được một trong các tính năng kỹ thuật trên, phải phối hợp hai hay nhiều loại than, để tạo hỗn hợp than mịn bảo đảm các tính năng kỹ thuật theo yêu cầu.

Than dùng cho lò quay phải sấy khô và nghiền mịn, yêu cầu độ mịn 8-12%, tính theo lượng còn lại trên sàng N^0 009 và hàm ẩm của than mịn $W \leq 3\%$. Độ mịn của than còn phụ thuộc vào hàm lượng tro và chất bốc. Than có tro ít, chất bốc nhiều, thường nghiền thô hơn than có tro nhiều chất bốc ít.

2.2.2 - Nhiên liệu khí

Khí thiên nhiên được khai thác từ các mỏ. Khí đốt thường là những hợp chất của các loại carbua hydro hữu hạn khác nhau, chủ yếu là khí metan, ngoài ra còn chứa 1 số loại khí khác như etan, propan, butan, pentan và một lượng nhỏ khí CO_2, N_2.

Ưu điểm của khí thiên nhiên dùng cho lò quay nung clinke XMP là thuận tiện và hiệu quả kinh tế cao, clinke sau khi nung không lẫn tro nhiên liệu, trước khi sử dụng không cần qua các khâu gia công, gạn lọc.

Bảng 2.9: Thành phần và tính chất của một số loại khí thiên nhiên

Số TT	Thành phần khí khô %								Q_H^P kcal/m^3	Tỉ trọng kg/m^3
	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	CO_2	N_2	H_2S		
1	93,2	4,4	0,8	0,6	0,3	0,1	0,8	-	8550	0,800
2	85,0	3,1	1,0	0,4	0,1	0,1	9,4	-	7970	0,804
3	98	0,3	0,1	0,1	-	0,3	1,2	-	8950	0,800
4	77,7	4,5	1,7	0,8	0,6	0,2	13,5	1	8080	0,889
5	51	6,0	8,0	4,0	0,3	0,7	30	-	8230	1,108

2.2.3 - Nhiên liệu lỏng

Nhiên liệu lỏng được sử dụng cho lò nung clinke XMP ở dạng mazut. Mazut thu được từ sản phẩm sau khi chưng cất dầu lửa. Mazut cũng là một loại nhiên liệu tốt dùng cho lò quay nung clinke XMP.

Ưu điểm của mazut là ít tạp chất, hàm lượng tro ≈ 0,1- 0,3%, W = 1 - 4%. Nhiệt năng khá cao > 8000 kcal/kg.

Mazut được phân loại dựa vào hàm lượng lưu huỳnh:

Mazut ít lưu huỳnh: S tổng < 0,5%

Mazut có S trung bình: S tổng 0,5 - 1%

Mazut nhiều S: S tổng 1 - 3%

Mazut còn được phân loại theo mác dựa vào độ nhớt và nhiệt độ.

Bảng 2.10: Bảng phân loại mazut

Các thông số	Mác của mazut				
Độ nhớt ở 80°C [độ]	2,5-5	0,5-8	8-11	11-13	13-15,5
Nhiệt độ đông đặc [°C]	+5	+10	+15	+20	+25
Điều kiện bốc cháy [°C]	80	100	110	120	125
Trọng lượng riêng ở 0°C [g/cm^3]	0,961	0,992	1,080	1,058	0,962
Trọng lượng riêng ở100°C[g/cm^3]	0,905	0,938	0,962	1,018	0,900

Mazut là loại vật liệu không nặng, γ = 0,9-1,06 g/cm^3. Trong mazut có chứa một số chất không hòa tan. Mazut trước khi phun vào lò nung cần qua quá trình gia công:

- Đốt nóng mazut chủ yếu để giảm độ nhớt, vận chuyển trong đường ống và phun được dễ dàng.
- Đưa vào thiết bị gạn lọc, để loại bỏ tạp chất tránh tắc ống và vòi phun.

Nhược điểm:

- Không thuận tiện khi vận chuyển, chứa đựng bảo quản.
- Trong quá trình bảo quản, tạp chất có thể tăng cao có khi tới 2,5%, hàm ẩm tăng 5 - 10%.

2.3 - TÍNH TOÁN PHỐI LIỆU SẢN XUẤT CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Có nhiều phương pháp tính toán:

- Phương pháp toán học: dựa vào các hệ số cơ bản KN, p, n và thành phần hóa học của nguyên liệu.

- Phương pháp đồ thị

- Phương pháp hiệu chỉnh v.v...

Mục đích của việc tính toán phối liệu là xác định tỷ lệ pha trộn giữa các cấu tử nguyên liệu, bảo đảm clinke đạt chất lượng đúng yêu cầu.

Cơ sở tính toán phối liệu của phương pháp này, là dựa vào các hệ số cơ bản KN, p, n và thành phần hóa học của các cấu tử nguyên liệu đã được phân tích.

2.3.1 - Nguyên tắc tính toán

2.3.1.1 - Từ yêu cầu chất lượng clinke mà định các hệ số KN, p, n.

Số lượng các cấu tử (n) bao giờ cũng lớn hơn số các hệ số (n - 1), cụ thể như sau:

- Nếu tính phối liệu 2 cấu tử thì sử dụng một hệ số: KN
- Nếu tính phối liệu 3 cấu tử thì sử dụng hai hệ số: KN, p hoặc KN và n.
- Nếu tính phối liệu 4 cấu tử thì sử dụng ba hệ số: KN, p và n.

2.3.1.2 - Chọn các cấu tử phụ

Nếu phối liệu 2 cấu tử thì bao giờ cũng sử dụng 2 nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét.

Nếu phối liệu 3 cấu tử, thì ngoài 2 nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét, còn một nguyên liệu phụ nữa là quặng sắt hay diatomit.

Nếu phối liệu 4 cấu tử, thì bao giờ cũng sử dụng 2 nguyên liệu chính là đá vôi, đất sét và 2 nguyên liệu phụ nữa là quặng sắt và trepen hay diatomit, nếu các cấu tử có hàm lượng oxyt sắt hoặc oxyt silic nhỏ.

Khi tính toán giải các phương trình toán học, mỗi cấu tử nguyên liệu chiếm một tỷ lệ nhất định (phần trăm hay phần trọng lượng), nếu một trong hai cấu tử phụ khi giải ra có giá trị âm, thì loại trừ cấu tử phụ đó, xem như bài toán tính phối liệu không cần cấu tử phụ đó.

2.3.1.3 - Tro nhiên liệu.

Tro nhiên liệu lẫn vào clinke XMP phụ thuộc vào phương pháp sản xuất, loại lò, kích thước lò...

➢ **Đối với phương pháp ướt lò quay.**

- Nếu L/D = 30 - 50 lần, có mắc xích trao đổi nhiệt, tro lẫn vào clinke là 100%.

- Nếu L/D < 30 lần có xích trao đổi nhiệt, tro lẫn vào là 80%, không có xích trao đổi nhiệt tro lẫn vào clinke là 60%.

- Với lò quay có thiết bị cô đặc bùn (bốc hơi ẩm), tro lẫn vào 70%

➢ **Đối với phương pháp khô lò quay.**

- Loại không có thiết bị tận dụng nhiệt khí thải, tro lẫn vào clinke là 30 - 40%.

- Loại có thiết bị tận dụng nhiệt khí thải, tro lẫn vào clinke là 100%.

- Lượng tro nhiên liệu lẫn vào clinke XMP được xác định theo

công thức:

$$q = \frac{P \times A \times n}{100 \times 100}\%$$

Trong đó, P: Lượng nhiên liệu tiêu tốn riêng [%] (Lượng than cần nung kg/kgcl); A: Hàm lượng tro có trong nhiên liệu [%]; n : Lượng tro lẫn vào clinke so với tổng hàm lượng tro có trong nhiên liệu, phụ thuộc vào loại lò, phương pháp sản xuất [%].

Để dễ dàng trong khi tính toán qui định một số ký hiệu sau:

Cấu tử	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO
Cấu tử 1	S_1	A_1	F_1	C_1
Cấu tử 2	S_2	A_2	F_2	C_2
Cấu tử 3	S_3	A_3	F_3	C_3
Cấu tử 4	S_4	A_4	F_4	C_4
Hỗn hợp phối liệu	S_0	A_0	F_0	C_0
Clinke	S	A	F	C

2.3.2 - Trình tự tính toán

• Phân tích thành phần hóa học của các nguyên liệu cần tính toán :

Nếu tổng thành phần hóa học của nguyên liệu chưa đủ 100% hay lớn hơn 100%, phải quy đổi về 100%.

Nếu bài tính phối liệu không có lẫn tro nhiên liệu, thì sau khi qui đổi về 100%, bắt đầu tiến hành tính theo công thức hướng dẫn.

Nếu bài tính phối liệu có tro nhiên liệu lẫn vào, sau khi qui đổi về 100%, lại tiếp tục tính chuyển từ nguyên liệu chưa nung, sang thành phần hóa học của nguyên liệu đã nung để thuận lợi cho việc tính toán (nghĩa là trừ đi mất khi nung).

• Ấn định các hệ số cơ bản KN, p, n (dựa vào số các cấu tử, vào chất lượng clinke XMP mà định giá trị cụ thể)

• Thiết lập các phương trình và tiến hành tính theo các công thức hướng dẫn.

• Tính xong phải kiểm tra lại các hệ số đã ấn định ban đầu, để sai số trong phạm vi cho phép (KN sai số 0,005%; n và p sai số 0,05%).

• Tính thành phần khoáng clinke, lượng pha lỏng trong clinke và tít phối liệu.

2.3.3 - Tính toán theo phương thức của KIND (CHLB Nga) [25]

2.3.3.1- Hệ 2 cấu tử không lẫn tro nhiên liệu.

Quy đổi thành phần hóa học của các nguyên liệu về 100%.

Chọn số các hệ số cơ bản và ấn định giá trị các hệ số đó (KN = 0,85 - 0,95).

Thiết lập các phương trình:

Cứ 1 phần trọng lượng cấu tử thứ hai cần phối hợp với

X_0 phần trọng lượng cấu tử thứ nhất, ta có các biểu thức sau:

$$C_o = \frac{X_o C_1 + C_2}{X_o + 1} \qquad (1)$$

$$S_o = \frac{X_o S_1 + S_2}{X_o + 1} \qquad (2)$$

$$A_o = \frac{X_o A_1 + A_2}{X_o + 1} \qquad (3)$$

$$F_o = \frac{X_o F_1 + F_2}{X_o + 1} \qquad (4)$$

$$KN = \frac{C_O - (1,65A_O + 0,35F_O)}{2,8S_O} \quad (5)$$

Thay giá trị C_o, S_o, A_o, F_o ở (1), (2), (3), (4) vào (5) và giải ra ta có:

$$X_0 = \frac{(2,8S_2 + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2}{C_1 - (2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1)} \quad (6)$$

Đổi ra kết quả : X_0 phần trọng lượng cấu tử thứ nhất

1 phần trọng lượng cấu tử thứ hai

Đổi ra phần trăm ta có:

$$\%\ \text{Cấu tử } 1 = \frac{X_O}{X_O + 1} \times 100\ (\%)$$

$$\%\ \text{Cấu tử } 2 = \frac{1}{X_O + 1} \times 100\ (\%)$$

Kiểm tra lại hệ số KN, nếu sai số trong khoảng cho phép thì chấp nhận được. Tính thành phần khoáng, hàm lượng pha lỏng trong clinke và tít phối liệu.

* Tính thành phần khoáng của clinke XMP.

- Khoáng silicat :

$\%C_3S = 3,8\times(3KN - 2)\times S$

$\%C_2S = 8,6\times(1 - KN)\times S$

- Khoáng nóng chảy:

Khi $p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \geq 0,64$

$$\%C_4AF = 3,04 \times F$$

$$\%C_3A = 2,65(A - 0,64 \times F)$$

Khi $p = \frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3} \leq 0,64$

$$\%C_4AF = 4,77 \times A$$

$$\%C_2F = 1,7(F - 1,57 \times A)$$

Cũng có thể tính thành phần khoáng của clinke XMP theo các công thức sau:

- Đối với clinke XMP thường: (p> 0,64)

$$\%C_3S = 4,07C - 7,60S - 6,72A - 1,43F$$

$$\%C_2S = 2,87S - 0,75\ C_3S$$

$$\%C_3A = 2,65A - 1,69F$$

$$\%C_4AF = 3,04F$$

- Đối với clinke XMP giàu oxyt sắt (p< 0,64)

$$\%C_3S = 4,07C - 7,60S - 4,48A - 2,86F$$

$$\%C_2S = 2,87S - 0,75\ C_3S$$

$$\%C_4AF = 4,77F$$

$$\%C_2F = 1,70F - 2,67A$$

* Hàm lượng % $CaSO_4$:

$$\%\ CaSO_4 = 1,7SO_3$$

* Hàm lượng pha lỏng trong clinke:

$$L = 1,12C_3A + 1,35\ C_4AF$$

* Tít phối liệu :

$$T = 1,785CaO + 2,09MgO$$

2.3.3.2 - Hệ 3 cấu tử không lẫn tro nhiên liệu.

- Qui đổi thành phần hóa học của nguyên liệu về 100%
- Ấn định giá trị các hệ số KN, n hoặc KN, p
- Thiết lập các phương trình tính toán

Cứ 1 phần trọng lượng cấu tử thứ ba cần phối hợp với

X_0 phần trọng lượng cấu tử thứ nhất và
Y_0 phần trọng lượng cấu tử thứ hai, ta có các biểu thức sau:

$$C_o = \frac{X_O C_1 + Y_O C_2 + C_3}{X_O + Y_O + 1} \quad (7)$$

$$F_0 = \frac{X_0 F_1 + Y_0 F_2 + F_3}{X_0 + Y_0 + 1} \quad (8)$$

$$S_0 = \frac{X_0 S_1 + Y_0 S_2 + S_3}{X_0 + Y_0 + 1} \quad (9)$$

$$A_0 = \frac{X_0 A_1 + Y_0 A_2 + A_3}{X_0 + Y_0 + 1} \quad (10)$$

$$KN = \frac{C_0 - (1,65A_0 + 0,35F_0)}{2,8S_0} \quad (11)$$

$$n = \frac{S_0}{A_0 + F_0} \quad (12)$$

$$p = \frac{A_0}{F_0} \quad (13)$$

Thay các trị số của C_o, F_o, A_o, S_o ở phương trình (7), (8), (9), (10) vào phương trình (11), (12) hoặc (11), (13) sẽ có:

$$X_0[(2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1] + Y_0[(2,8S_2KN + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2] = C_3 - (2,8S_3KN + 1,65A_3 + 0,35F_3) \quad (14)$$

và $X_0[n(A_1 + F_1) - S_1] + Yo[n(A_2 + F_2) - S_2] = S_3 - n(A_3 + F_3)$ (15)

hay $X_0(pF_1 - A_1) + Y(pF_2 - A_2) = A_3 - pF_3$ (15')

Đặt $a_1 = (2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1$

$b_1 = (2,8S_2KN + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2$

$c_1 = C3 - (2,8S_3KN + 1,65A_3 + 0,35F_3)$

$a_2 = n(A_1 + F_1) - S_1$

$b_2 = n(A_2 + F_2) - S_2$

$c_2 = S_3 - n(A_3 + F_3)$

hay $a_2 = pF_1 - A_1$

$b_2 = pF_2 - A_2$

$c_2 = A_3 - pF_3$

Thay a_1, a_2, b_1, b_2, c_1, c_2 vào phương trình (14),(15), ta có:

$$\begin{cases} a_1X_0 + b_1Y_0 = c_1 \\ a_2X_o + b_2Y_o = c_2 \end{cases} \quad (16)$$

Giải hệ phương trình (16) ta có X_o,Y_o, tính ra phần trọng lượng

$$X_0 = \frac{c_1b_2 - c_2b_1}{a_1b_2 - b_1a_2} \text{[Phần trọng lượng]}$$

$$Y_0 = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - b_1a_2} \text{[Phần trọng lượng]}$$

Đổi X_0, Y_0 ra phần trăm ta có:

$$\%\text{Cấu tử } 1 = \frac{X_0 \times 100}{X_0 + Y_0 + 1}\%$$

$$\%\text{Cấu tử } 2 = \frac{Y_0 \times 100}{X_0 + Y_0 + 1}\%$$

$$\%\text{Cấu tử } 3 = \frac{1 \times 100}{X_0 + Y_0 + 1}\%$$

Kiểm tra các hệ số KN, p, n.

Tính thành phần khoáng, lượng pha lỏng trong clinke, tít phối liệu như bài tính hệ hai cấu tử ở trên.

2.3.3.3 - Hệ 4 cấu tử không lẫn tro nhiên liệu.

- Qui đổi thành phần hóa học của nguyên liệu về 100%
- Ấn định các hệ số cơ bản KN, p, n.
- Thiết lập các phương trình tính

Cứ 1 phần trọng lượng cấu tử thứ tư cần phối hợp với

X_0 phần trọng lượng cấu tử thứ nhất và

Y_0 phần trọng lượng cấu tử thứ hai và

Z_0 phần trọng lượng cấu tử thứ ba, ta có các biểu thức tính toán sau:

$$C_o = \frac{X_oC_1 + Y_oC_2 + Z_0C_3 + C_4}{X_o + Y_o + Z_0 + 1} \quad (17)$$

$$F_0 = \frac{X_0F_1 + Y_0F_2 + Z_0F_3 + F_4}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1} \quad (18)$$

$$S_0 = \frac{X_0S_1 + Y_0S_2 + Z_0S_3 + S_4}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1} \quad (19)$$

$$A_0 = \frac{X_0A_1 + Y_0A_2 + Z_0A_3 + A_4}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1} \quad (20)$$

$$KN = \frac{C_0 - (1,65A_0 - 0,35F_0)}{2,8S_0} \quad (21)$$

$$n = \frac{S_0}{A_0 + F_0} \quad (22)$$

$$p = \frac{A_0}{F_0} \quad (23)$$

Thay trị số A_0, F_0, S_0, C_0 ở phương trình (17), (18), (19), (20) vào phương trình (21) và giải ra ta có:

$$\begin{aligned} &X_0[2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1] + Y_0[2,8S_2KN + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2] \\ &+Z_0[(2,8S_3KN + 1,65A_3 + 0,35F_3) - C_3] = C_4 - (2,8S_4KN + 1,65A_4 + 0,35F_4) \end{aligned} \quad (24)$$

Thay trị số A_0, F_0, S_0 ở phương trình (18), (19), (20) vào (22) ta có:

$$X_0[n(A_1 + F_1) - S_1] + Y_0[n(A_2 + F_2) - S_2] + Z_0[n(A_3 + F_3) - S_3]$$
$$= S_4 - n(A_4 + F_4) \quad (25)$$

Thay trị số A_0, F_0 ở phương trình (20), (18) vào (23) ta có:

$$X_0(pF_1 - A_1) + Y_0(pF_2 - A_2) + Z_0(pF_3 - A_3) = A_4 - pF_4 \quad (26)$$

Đặt : $a_1 = (2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1$

$b_1 = (2,8S_2KN + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2$

$c_1 = (2,8S_3KN + 1,65A_3 + 0,35F_3) - C_3$

$d_1 = C_4 - (2,8S_4KN + 1,65A_4 + 0,35F_4)$

$a_2 = n(A_1 + F_1) - S_1$

$b_2 = n(A_2 + F_2) - S_2$

$c_2 = n(A_3 + F_3) - S_3$

$$d_2 = S_4 - n(A_4 + F_4)$$

$$a_3 = pF_1 - A_1$$

$$b_3 = pF_2 - A_2$$

$$c_3 = pF_3 - A_3$$

$$d_3 = A_4 - pF_4$$

Ta có hệ 3 phương trình bậc nhất có 3 ẩn số:

$$\begin{cases} a_1X_0 + b_1Y_0 + c_1Z_0 = d_1 \\ a_2X_0 + b_2Y_0 + c_2Z_0 = d_2 \\ a_3X_0 + b_3Y_0 + c_3Z_0 = d_3 \end{cases} \quad (27)$$

Giải hệ phương trình (27) ta có X_0, Y_0, Z_0, tính ra phần trọng lượng

$$X_0 = \frac{d_1(b_2c_3 - b_3c_2) - d_2(b_1c_3 - b_3c_1) + d_3(b_1c_2 - b_2c_1)}{D} \text{[Phần trọng lượng]}$$

$$Y_0 = \frac{a_1(d_2c_3 - d_3c_2) - a_2(d_1c_3 - d_3c_1) + a_3(d_1c_2 - d_2c_1)}{D} \text{[Phần trọng lượng]}$$

$$Z_0 = \frac{a_1(b_2d_3 - b_3d_2) - a_2(b_1d_3 - b_3d_1) - a_3(b_1d_2 - b_2d_1)}{D} \text{[Phần trọng lượng]}$$

$$D = a_1(b_2c_3 - b_3c_2) - a_2(b_1c_3 - b_3c_1) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)$$

Đổi X_o, Y_o, Z_o ra phần trăm ta có:

$$\%\text{Cấu tử } 1 = \frac{X_0 \times 100}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1}\%$$

$$\%\text{Cấu tử } 2 = \frac{Y_0 \times 100}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1}\%$$

$$\%\text{Cấu tử } 3 = \frac{Z_0 \times 100}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1}\%$$

$$\%\text{Cấu tử } 4 = \frac{1 \times 100}{X_0 + Y_0 + Z_0 + 1}\%$$

Kiểm tra các hệ số KN, p, n. Tính thành phần khoáng, lượng pha lỏng trong clinke, tít phối liệu như bài tính hệ hai cấu tử ở trên.

2.3.3.4 - Hệ hai, ba cấu tử có lẫn tro nhiên liệu.

- Qui đổi thành phần hóa học của nguyên liệu và tro nhiên liệu về 100%.
- Đổi thành phần hóa học của nguyên liệu chưa nung về đã nung (trừ đi mất khi nung).
- Ấn định hệ số cơ bản.
- Xác định hàm lượng tro lẫn vào clinke theo công thức:

$$q = \frac{P \times A \times n}{100 \times 100}\% \qquad (28)$$

a) Tính phối liệu hệ hai cấu tử có lẫn tro.

Cứ 100 phần clinke (hay phối liệu đã nung) thì có :

X phần trăm cấu tử thứ nhất đã nung

Y phần trăm cấu tử thứ hai đã nung

q phần trăm tro nhiên liệu lẫn vào

Ta thiết lập phương trình : $X + Y + q = 100$ (29)

Có các biểu thức sau:

$$C = \frac{XC_1 + YC_2 + qC_3}{X + Y + q} \qquad (30)$$

$$F = \frac{XF_1 + YF_2 + qF_3}{X + Y + q} \qquad (31)$$

$$S = \frac{XS_1 + YS_2 + qS_3}{X + Y + q} \qquad (32)$$

$$A = \frac{XA_1 + YA_2 + q}{X + Y + q} \qquad (33)$$

$$KN = \frac{C - (1,65A + 0,35F)}{2,8S} \qquad (34)$$

Thay các trị số của C, F, A, S ở phương trình (30)), (31), (32), (33) vào phương trình (34) và giải ra ta có phương trình bậc nhất hai ẩn số :

$$a_1X + b_1Y = c_1 \quad (35)$$

Đặt $a_1 = (2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1$

$b_1 = (2,8S_2KN+1,65A_2+0,35F_2)-C_2$

$c_1 = [C_3 - (2,8S_3KN + 1,65A_3 + 0,35F_3)]q$

Từ phương trình (29, 35), có hệ 2 phương trình bậc nhất 2 ẩn số:

$$\begin{cases} a_1X + b_1Y = c_1 \\ X + \quad Y = 100 - q \end{cases} \quad (36)$$

Trong đó : $a_2 = b_2 = 1$; $c_2 = 100 - q$

Giải hệ phương trình (36) ta có X, Y tính ra phần %

$$X = \frac{c_1b_2 - c_2b_1}{a_1b_2 - b_1a_2}[\%]$$

$$Y = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - b_1a_2}[\%]$$

Đổi phần trăm X,Y là nguyên liệu đã nung, về nguyên liệu chưa nung, ta có: Trong đó (MKN)X, (MKN)Y là lượng mất khi nung của cấu tử 1 và 2.

$$X_0 = \frac{X \times 100}{100 - (MKN)X}[\text{Phần trọng lượng}]$$

$$Y_0 = \frac{Y \times 100}{100 - (MKN)Y}[\text{Phần trọng lượng}]$$

Đổi X_0,Y_0 ra phần trăm.

$$\%\text{Cấu tử } 1 = \frac{Xo[\text{Phần trọng lượng}]}{(Xo + Yo)[\text{Phần trọng lượng}]}\%$$

$$\%\text{Cấu tử } 2 = \frac{Yo[\text{Phần trọng lượng}]}{(Xo + Yo)[\text{Phần trọng lượng}]}\%$$

Kiểm tra các hệ số KN, p, n.Tính thành phần khoáng, hàm lượng pha lỏng của clinke và tít phối liệu, như các hệ số không lẫn tro ở trên.

b) Tính phối liệu hệ 3 cấu tử có lẫn tro.

Cứ 100 phần clinke (hay phối liệu đã nung) ta có :

X phần trăm cấu tử thứ nhất đã nung

Y phần trăm cấu tử thứ hai đã nung

Z phần trăm cấu tử thứ ba đã nung

q phần trăm tro nhiên liệu lẫn vào

Thiết lập phương trình : $X + Y + Z + q = 100$ (37)

Ta có các biểu thức sau :

$$C = \frac{XC_1 + YC_2 + ZC_3 + qC}{X + Y + Z + q} \quad (38)$$

$$F = \frac{XF_1 + YF_2 + ZF_3 + qF_4}{X + Y + Z + q} \quad (39)$$

$$S = \frac{XS_1 + YS_2 + ZS_3 + qS_4}{X + Y + Z + q} \quad (40)$$

$$A = \frac{XA_1 + YA_2 + ZA_3 + qA_4}{X + Y + Z + q} \quad (41)$$

$$KN = \frac{C - (1,65A + 0,35F)}{2,8S} \quad (42)$$

$$n = \frac{S}{A + F} \quad (43)$$

$$\text{Hay} \quad p = \frac{A}{F} \quad (44)$$

Thay các trị số của C, F, A, S ở phương trình (38), (39), (40), (41) vào phương trình (42), (43) và giải ra ta sẽ có hệ 3 phương trình bậc nhất chứa 3 ẩn số:

$$\begin{cases} a_1X + b_1Y + c_1Z = 100 - q \\ a_2X + b_2Y + c_2Z = d_2 \\ a_3X + b_3Y + c_3Z = d_3 \end{cases} \quad (45)$$

Trong đó $a_1 = b_1 = c_1 = 1$; $d_1 = 100 - q$

Đặt $a_2 = (2,8S_1KN + 1,65A_1 + 0,35F_1) - C_1$

$b_2 = (2,8S_2KN + 1,65A_2 + 0,35F_2) - C_2$

$c_2 = (2,8S_3KN + 1,65A_3 + 0,35F_3) - C_3$

$d_2 = [C_4 - (2,8S_4KN + 1,65A_4 + 0,35F_4)]q$

$a_3 = n(A_1 + F_1) - S_1$

$b_3 = n(A_2 + F_2) - S_2$

$c_3 = n(A_3 + F_3) - S_3$

$d_3 = [S_4 - n(A_4 + F_4)]q$

Giải hệ phương trình (45) ta có, tính ra phần %

$$X = \frac{d_1(c_3b_2 - c_2b_3) - d_2(b_1c_3 - b_3c_1) + d_3(b_1c_2 - b_2c_1)}{D}[\%]$$

$$Y = \frac{a_1(d_2c_3 - d_3c_2) - a_2(d_1c_3 - d_3c_1) + a_3(d_1c_2 - d_2c_1)}{D}[\%]$$

$$Z = \frac{a_1\left(b_2d_3 - b_3d_2) - a_2(b_1d_3 - b_3d_1) + a_3(b_1d_2 - d_1b_2)\right)}{D}[\%]$$

$$D = a_1(b_2c_3 - b_3c_2) - a_2(b_1c_3 - b_3c_1) + a_3(b_1c_2 - b_2c_1)$$

Đổi phần trăm X, Y, Z là nguyên liệu đã nung, chuyển về nguyên liệu chưa nung, như bài tính 2 cấu tử có lẫn tro.

Kiểm tra các hệ số KN, p, n.

Tính thành phần khoáng, hàm lượng pha lỏng của clinke và tít phối liệu, như các hệ số không lẫn tro ở trên.

2.3.4 -Tính toán theo phương thức của KUEHL (CHLB Đức) [18]

Về nguyên tắc tính toán cơ bản tương tự như phương thức tính toán của KIND (xem mục 2.3.1). Điều khác biệt là dựa vào công thức mức độ bão hòa vôi của KUEHL:

$$KSG = \frac{CaO}{2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3}$$

Phương trình trên được áp dụng cho clinke lý tưởng, nhưng đối với clinke XMP trong điều kiện nung và làm lạnh trong lò công nghiệp, lượng CaO cực đại để phản ứng với các oxyt SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 tạo thành các silicat- aluminat- và alumoferitcalci- gọi là hệ số vôi tiêu chuẩn- có dạng phương trình (xem bảng 2.6):

$$KSt = \frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,70Fe_2O_3}$$

Đối với xi măng yêu cầu cường độ cao, hệ số vôi tiêu chuẩn nằm trong giới hạn: KSt = 95-100.

Phương pháp tính: Tính cho hệ 4 cấu tử không lẫn tro nhiên liệu.

- Quy đổi thành phần hóa học của nguyên liệu về 100%
- Chọn các hệ số cơ bản và ấn định giá trị các hệ số. Với hệ 4 cấu tử, phải chọn KSt, n và p.
- Nguyên tắc để tính toán thành phần của mỗi một nguyên liệu trong hỗn hợp phối liệu, được xác định bằng sự chênh lệch các giá trị của các hệ số và modul đã cho (KSt,n,p) của mỗi một nguyên liệu đối với hỗn hợp phối liệu cần sản xuất, nhờ đó xác định được tỉ lệ hỗn hợp phối liệu tương ứng.

Độ chênh lệch của hệ số vôi tiêu chuẩn (gọi là độ chênh lệch thủy lực φ):

$$\varphi = CaO - \frac{KSt}{100}(2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3)$$

Độ chênh lệch của modul silicat (gọi là độ chênh lệch silicat ψ):

$$\psi = SiO_2 - n(Al_2O_3 + Fe_2O_3)$$

Độ chênh lệch của modul alumin (gọi là độ chênh lệch oxyt χ):

$$\chi = Al_2O_3 - PFe_2O_3$$

Đối với mỗi một nguyên liệu tương ứng với độ chênh lệch thủy lực, silicat và oxyt riêng theo bảng sau:

Bảng 2.11: Độ chênh lệch thủy lực, silicat và oxyt của các nguyên liệu

Cấu tử nguyên liệu	Độ chênh lệch thủy lực, silicat và oxyt
Cấu tử 1 – đá vôi	φ_1 ψ_1 χ_1
Cấu tử 2 – đất sét	φ_2 ψ_2 χ_2
Cấu tử 3 – đá phấn	φ_3 ψ_3 χ_3
Cấu tử 4 – xỉ pyrit	φ_4 ψ_4 χ_4

Đối với hệ 4 cấu tử :

Cứ 1 phần trọng lượng cấu tử thứ nhất (đá vôi-giàu CaO)

Cần phối hợp với x phần trọng lượng cấu tử thứ hai (đất sét-giàu Al_2O_3).

Cần phối hợp với y phần trọng lượng cấu tử thứ ba (đá phấn-giàu SiO_2).

Cần phối hợp với z phần trọng lượng cấu tử thứ tư (xỉ pyrit-giàu Fe_2O_3).

Để tiện tính toán cần xác định các đại lượng phụ trợ A...F:

$$A = (\varphi_1.\psi_4) \quad (\varphi_4.\psi_1)$$

$$B = (\psi_3.\chi_4) \quad (\psi_4.\chi_3)$$

$$C = (\psi_1.\chi_4) \quad (\psi_4.\chi_1)$$

$$D = (\varphi_3.\psi_4) - (\varphi_4.\psi_3)$$

$$E = (\varphi_2.\psi_4) - (\varphi_4.\psi_2)$$

$$F = (\psi_2.\chi_4) \quad (\psi_4.\chi_2)$$

Lập phương trình tính phần trọng lượng của đất sét (x), của đá phấn giàu oxyt silic (y) và xỉ pyrit (z), những phần trọng lượng này phối liệu với 1 phần trọng lượng đá vôi tạo nên hỗn hợp phối liệu theo yêu cầu:

$$x = -\frac{A.B - C.D}{E.B - F.D}$$

$$y = -\frac{A + x.E}{D}$$

$$z = -\frac{\varphi_1 + x\varphi_2 + y\varphi_3}{\varphi_4}$$

Cần lưu ý:

- Tương tự như tính cho hệ 4 cấu tử, việc tính hỗn hợp phối liệu cho hệ 2 hay 3 cấu tử, số nguyên liệu sử dụng luôn lớn hơn số các hệ số và modul cho trước. Ví dụ số nguyên liệu sử dụng là 3, chọn số hệ số và modul là 2 (KSt và n hoặc KSt và p).

- Cần để ý hàm lượng tro lẫn vào phối liệu khi sử dụng nhiên liệu rắn nung clinke XMP.

Bài tính ví dụ:

Cần sản xuất một loại clinke XMP từ 4 nguyên liệu: đá vôi, đất sét, đá phấn giàu oxyt silic và xỉ pyrit. Thành phần hóa học của các nguyên liệu trên được phân tích trên bảng 2.12. Clinke XMP cần sản xuất tương ứng với KSt = 98, n = 2,5 và p = 1,5.

Bảng 2.12 :Thành phần hóa học của nguyên liệu

Cấu tử nguyên liệu	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Cấu tử 1 – đá vôi	50,32	6,78	0,79	0,36
Cấu tử 2 – đất sét	1,82	51,08	20,52	7,12
Cấu tử 3 – đá phấn	40,14	21,07	1,60	0,74
Cấu tử 4 – xỉ pyrit	1,05	13,81	3,44	73,08

Bài giải:

Từ các phương trình đã nêu ở trên, tính độ chênh lệch thủy lực (φ), độ chênh lệch silicat (ψ) và độ chênh lệch oxyt (χ) cho mỗi một nguyên liệu. Các giá trị tính toán được như sau:

$\varphi_1 = 30,6171$ $\psi_1 = 3,90$ $\chi_1 = 0,25$

$\varphi_2 = -165,3484$ $\psi_2 = -18,02$ $\chi_2 = 9,84$

$\varphi_3 = -19,9085$ $\psi_3 = 15,22$ $\chi_3 = 0,49$

$\varphi_4 = -90,6858$ $\psi_4 = -177,49$ $\chi_4 = -106,18$

Tính toán giá trị các đại lượng phụ trợ A-F :

$$A = (\varphi_1.\psi_4)\_(\varphi_4.\psi_1) = -5080,5545$$

$$B = (\psi_3.\chi_4)\_(\psi_4.\chi_3) = -1529,0895$$

$$C = (\psi_1.\chi_4)\_(\psi_4.\chi_1) = -369,7295$$

$$D = (\varphi_3.\psi_4)\_(\varphi_4.\psi_3) = 4913,7976$$

$$E = (\varphi_2.\psi_4)\_(\varphi_4.\psi_2) = 27713,5294$$

$$F = (\psi_2.\chi_4)\_(\psi_4.\chi_2) = 3659,8652$$

Kết quả tính được x phần trọng lượng đất sét, y phần trọng lượng đá phấn giàu oxyt silic và z phần trọng lượng xỉ pyrit, những phần trên kết hợp với một phần trọng lượng đá vôi tạo thành hỗn hợp phối liệu theo yêu cầu:

$$x = -\frac{A.B - C.D}{E.B - F.D} = 0,1588$$

$$y = -\frac{A + x.E}{D} = 0,1383$$

$$z = -\frac{\varphi_1 + x\varphi_2 + y\varphi_3}{\varphi_4} = 0,0177$$

Bảng 2.13: Thành phần hóa học của hỗn hợp phối liệu

Nguyên vật liệu	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
1,0000 phần đá vôi	50,32	6,78	0,79	0,36
(x) 0,1558 phần đất sét	0,2890	8,1115	3,2586	1,1307
(y) 0,1383 phần đá phấn giàu SiO_2	5,5514	2,9140	0,2213	0,1023
(z) 0,0177 phần xỉ pyrite	0,0186	0,2444	0,0609	1,2935
1,3118 phần phối liệu	56,1790	18,0499	4,3308	2,8865
1,000 phần phối liệu	42,83	13,76	3,30	2,20

Tính hỗn hợp phối liệu gồm 4 cấu tử nguyên liệu, với KSt, n và p cho trước, đã cho giá trị dương đối với x, y và z; điều đó có nghĩa là việc sử dụng các loại nguyên liệu dưới những điều kiện tạo thành hỗn hợp phối liệu là phù hợp. Trên bảng 3.13 giới thiệu các thành phần tương ứng của đất sét (x), đá phấn giàu SiO_2 (y), xỉ pyrit (z) và thành phần hóa học của hỗn hợp phối liệu bằng cách nhân x , y và z với thành phần phân tích của nguyên liệu nêu trên bảng 2.12.

Bằng cách tính chuyển thành phần 1 (đá vôi), x, y và z thành 100%, ta nhận được thành phần của các nguyên liệu trong hỗn hợp phối liệu (%):

76,06% Đá vôi
12,08% Đất sét
10,52% Đá phấn giàu SiO_2
1,34% Xỉ pyrit
100,00% Hỗn hợp phối liệu

Bằng cách tính chuyển thành phần phân tích của hỗn hợp phối liệu trên tổng số 95%, vì thành phần phụ có trong clinke thường chiếm 5%, như MgO, kiềm alkali..., sẽ cho thành phần hóa học của clinke XMP:

21,05% oxyt silic

5,05% oxyt alumin

3,37% oxyt sắt

65,53% oxyt canxi

5,00% Chất còn lại(MgO, alkali...)

100,00% Clinke

Tính kiểm tra các hệ số và modul:

Với những trị số trên cần tính kiểm tra lại KSt, n và p. Trong bài tập ví dụ trên tính kiểm tra lại, ta nhận được: KSt = 98,02, n = 2,50 và p = 1,50. Sai số của các hệ số và modul nằm trong phạm vi cho phép.

Chương 3

GIA CÔNG NGUYÊN LIỆU VÀ CHUẨN BỊ HỖN HỢP PHỐI LIỆU SẢN XUẤT CLINKE XI MĂNG PORTLAND

3.1 - CÁC QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XI MĂNG PORTLAND

Để tiến hành gia công nguyên liệu và chuẩn bị hỗn hợp phối liệu sản xuất clinke XMP, trước hết cần phải nắm vững các quy trình công nghệ sản xuất XMP.

Quy trình công nghệ sản xuất XMP có thể phân thành 3 giai đoạn cơ bản:

Giai đoạn 1: Gia công nguyên liệu và chuẩn bị hỗn hợp phối liệu.

Giai đoạn 2: Nung hỗn hợp phối liệu thành clinke.

Giai đoạn 3: Nghiền clinke và phụ gia thành XMP.

Quá trình sản xuất XMP được tiến hành theo 3 phương pháp sản xuất cơ bản:

- Sản xuất XMP theo phương pháp ướt.
- Sản xuất XMP theo phương pháp bán khô.
- Sản xuất XMP theo phương pháp khô.

Sự khác nhau chủ yếu của 3 phương pháp nằm ở giai đoạn 1 và 2 của quá trình sản xuất XMP. Còn giai đoạn 3, nghiền clinke cùng với phụ gia thành XMP cơ bản giống nhau.

– Chuẩn bị hỗn hợp phối liệu: Phối liệu được chế tạo ở dạng huyền phù, dạng bột hay dạng viên. Tùy thuộc yêu cầu chất lượng sản phẩm, mà các nguyên liệu được tính toán và phối trộn theo tỷ lệ thích hợp.

– Nung hỗn hợp phối liệu: Hỗn hợp phối liệu được nung trong lò quay, lò đứng, băng kết khối... Có thể nói kỹ thuật sản xuất XMP chủ yếu dựa trên cơ sở thiết bị lò nung.

Lựa chọn phương pháp thích hợp là một trong những vấn đề quan trọng, nó quyết định các chỉ tiêu kinh tế kỹ thuật của một nhà máy. Cơ sở của việc lựa chọn phương pháp sản xuất dựa trên các điều kiện sau:

– Tính chất lý học và thành phần hóa học của nguyên liệu (hàm ẩm tự nhiên, độ rắn vật liệu, hàm lượng kiềm...).

– Điều kiện cung cấp điện năng và nhiệt năng.

– Điều kiện trang thiết bị.

– Điều kiện vệ sinh công nghiệp.

– Tính chất khí hậu, địa lý nơi sản xuất.

– Khả năng và quy mô mở rộng sản xuất.

Ngoài ra, việc lựa chọn phương pháp sản xuất cũng cần phải xuất phát từ hoàn cảnh cụ thể của mỗi nước, khả năng từng địa phương. Tuy nhiên, phải đạt yêu cầu cơ bản sau:

– Quy trình sản xuất đơn giản, nâng cao hiệu suất sử dụng máy móc thiết bị.

– Nâng cao sản lượng và chất lượng sản phẩm, giá thành sản phẩm hạ.

– Chỉ tiêu tiêu tốn nhiệt năng, điện năng và nguyên vật liệu thấp.

– Có khả năng nâng cao trình độ cơ khí hóa và tự động hóa.

– Đảm bảo vệ sinh công nghiệp và an toàn lao động.

Có nhiều phương pháp sản xuất XMP:

– Phương pháp ướt

– Phương pháp khô

– Phương pháp bán khô

– Nung clinke XMP trong lò đứng

– Nung clinke XMP trong lò quay

– Nung clinke XMP trên băng kết khối...

Tuy nhiên, về nguyên liệu, quá trình hóa lý khi nung, sản phẩm cuối cùng và các tính chất cơ bản của chúng luôn luôn giống nhau, chúng chỉ khác nhau về kỹ thuật của phương pháp sản xuất.

Với điều kiện khoa học và kỹ thuật hiện đại, việc lựa chọn phương pháp sản xuất nào phải được xét kỹ, toàn diện. Tuy nhiên, giữa các phương pháp sản xuất có những ưu khuyết điểm nổi bật sau:

Bảng 2.14: So sánh hiệu quả cuả các phương pháp sản xuất XMP

Các chỉ tiêu	Lò quay phương pháp ướt	Lò quay phương pháp khô
Nhiệt năng tiêu tốn riêng (kcal/kg clinke)	1350 - 1600	700 - 1350
Điện năng tiêu tốn riêng (kWh/Tclinke)	55	79 - 83
Tiêu hao vật liệu nghiền (kg/tấn xi măng)	1,5-2,0	0,2-0,5
Tiêu hao vật liệu chịu lửa (kg/tấn clinke)	2,0-2,5	0,5-0,8
Độ đồng nhất phối liệu	Tốt	Thấp hơn
Chất lượng sản phẩm	Đảm bảo	Thấp hơn
Diện tích sản xuất	Lớn	Nhỏ
Số lượng thiết bị	Ít	Nhiều
Năng suất	Thấp	Cao

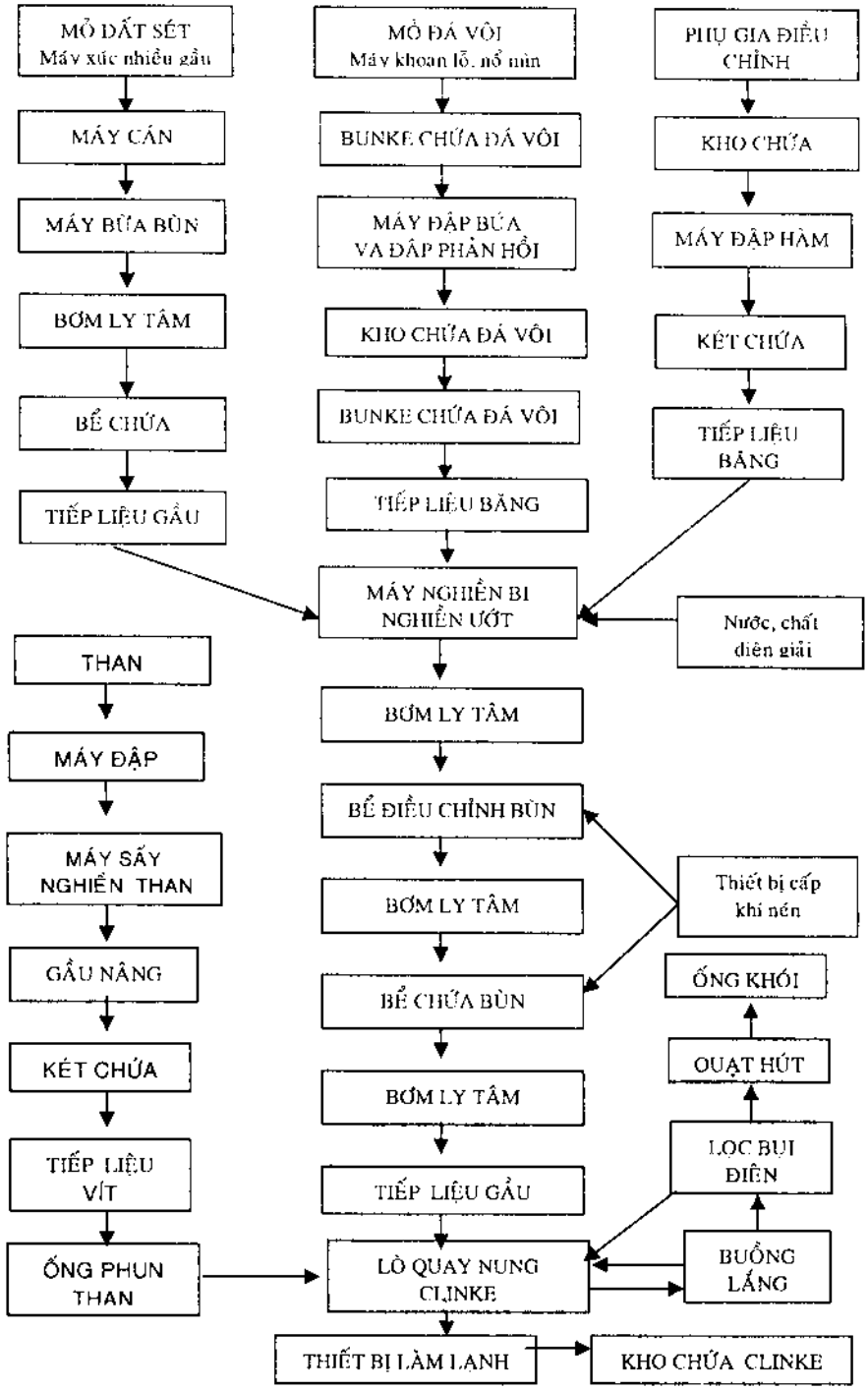
Như đã nêu ở trên, có 3 phương pháp cơ bản trong công nghệ sản xuất clinke XMP: Sản xuất clinke XMP theo phương pháp ướt, phương pháp bán khô và phương pháp khô. Có thể nung clinke XMP trong lò quay, lò đứng, hay trên băng kết khối...

Ở đây, giới thiệu 2 quy trình công nghệ cơ bản sản xuất clinke XMP:

+ Quy trình công nghệ sản xuất clinke XMP phương pháp ướt lò quay (hình 2.9).

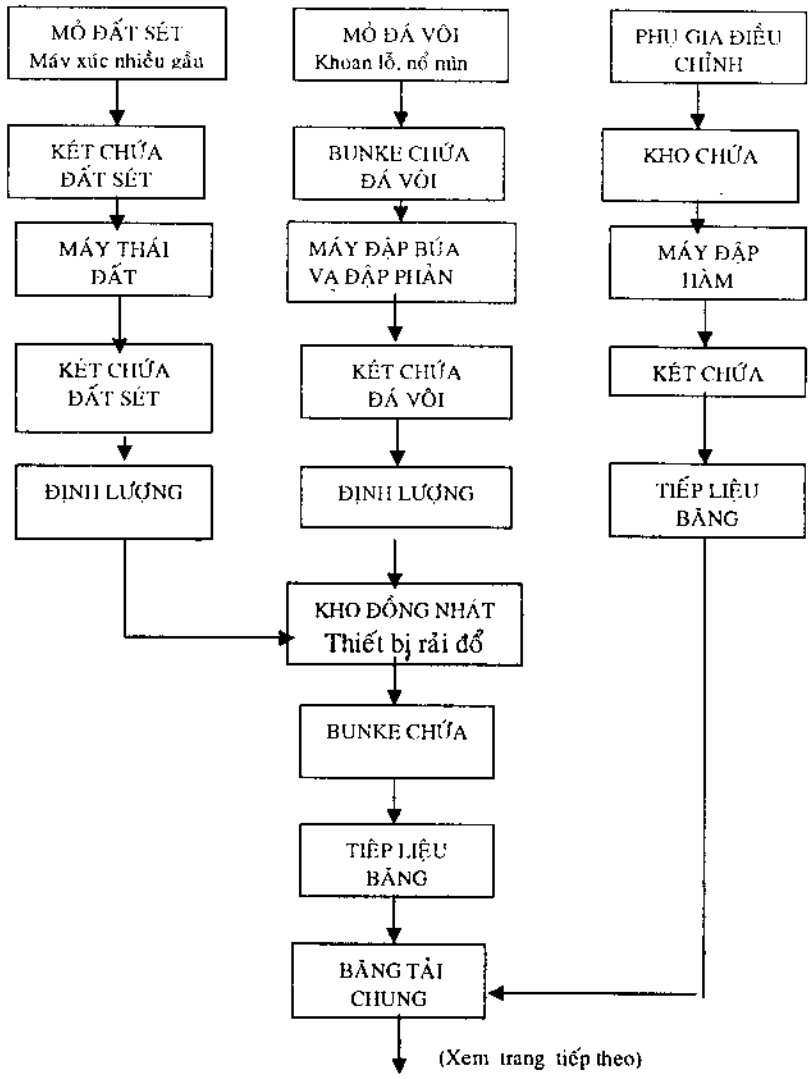
+ Quy trình công nghệ sản xuất clinke XMP phương pháp khô lò quay (hình 2.10).

➢ Đặc trưng của quy trình công nghệ sản xuất clinke XMP theo phương pháp ướt lò quay: Hỗn hợp phối liệu được nghiền ướt trong máy nghiền bi, thành dạng huyền phù (bùn pâte), có hàm ẩm cao w=36...42%. Do nghiền ướt nên dễ nghiền mịn, phối liệu đạt độ đồng nhất cao, nhờ đó clinke có thể đạt chất lượng tốt. Tuy nhiên, do hàm ẩm của phối liệu khá cao, nên nhiệt năng tiêu tốn riêng trong quá trình sấy và nung lớn (q= 1350...1600 kcal/kgcl); đồng thời do các quá trình sấy, dehydat các khoáng sét, decarbonat hóa đá vôi đều xảy ra trong lò quay (chiếm khoảng 50...60% chiều dài lò), nên chiều dài lò lớn, chiếm nhiều diện tích mặt bằng sản xuất.

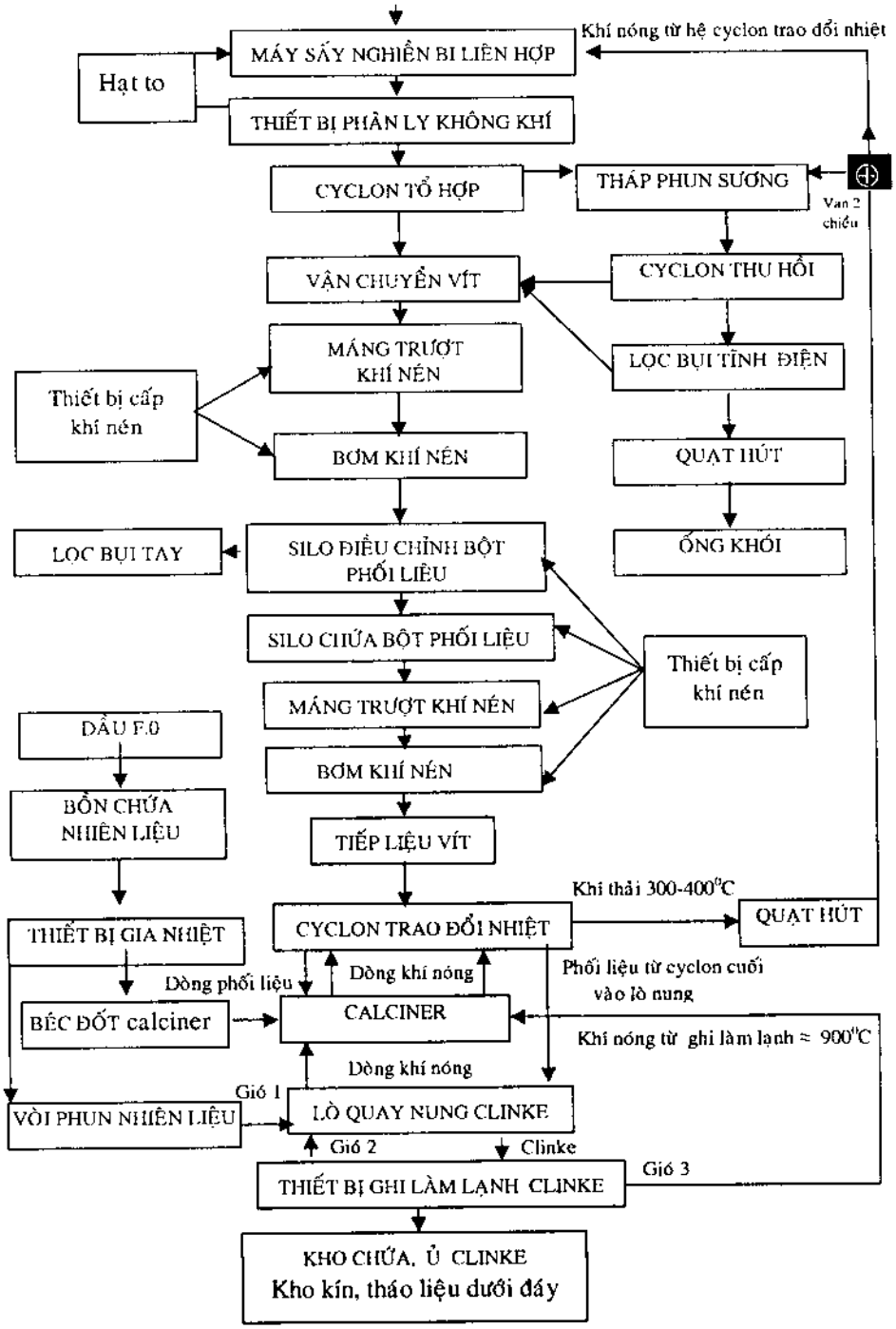


Hình 2.9: Sơ đồ công nghệ sản xuất clinke XMP theo phương pháp ướt lò quay

➢ Đặc trưng của quy trình công nghệ sản xuất clinke XMP theo phương pháp khô lò quay: Hỗn hợp phối liệu được nghiền khô thành dạng bột mịn, có hàm ẩm w=0,5...1%. Do nghiền khô, nên cần tiêu tốn nhiều điện năng cho quá trình đập nghiền. Tuy nhiên, phương pháp khô lò quay có những ưu điểm cơ bản: quá trình trao đổi nhiệt giữa khí cháy và phối liệu, xảy ra trong hệ cyclon trao đổi nhiệt và trong tháp calciner, ở trạng thái lơ lửng hoặc dòng xoáy, đạt hiệu quả cao. Mặt khác khả năng tận dụng nhiệt của khí thải tối ưu để sấy nghiền phối liệu, cũng như tăng cường sự decarbonat hoá của đá vôi trong tháp calciner.



(Xem trang tiếp theo)



Hình 2.10: Sơ đồ công nghệ sản xuất clinke XMP theo phương pháp khô lò quay

Vì vậy, giảm thấp nhiệt năng tiêu tốn riêng trong quá trình nung tạo khoáng clinke XMP (q = 700...1350 kcal/kgcl). Ngoài ra, chiều dài của lò nung được rút ngắn hơn nhiều so với lò quay nung clinke theo phương pháp ướt.

Hiện nay thế giới đang trong thời kỳ khủng hoảng năng lượng; bên cạnh đó khoa học kỹ thuật ngày càng phát triển, cho phép khắc phục những nhược điểm, đồng thời phát huy những ưu điểm vượt trội của phương pháp khô lò quay. Vì vậy, xu thế phát triển trên thế giới là công nghệ sản xuất XMP theo phương pháp khô lò quay.

3.2 - KHAI THÁC VÀ VẬN CHUYỂN NGUYÊN LIỆU

Việc khai thác, gia công nguyên liệu và chuẩn bị hỗn hợp phối liệu, để sản xuất clinke XMP là một khâu quan trọng trong quy trình sản xuất, ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng sản phẩm. Muốn chất lượng sản phẩm tốt, cần đảm bảo những chỉ tiêu kỹ thuật sau:

- Nguyên liệu có đủ thành phần hóa học thích hợp
- Hỗn hợp phối liệu đạt độ nghiền mịn theo yêu cầu
- Hỗn hợp phối liệu có độ đồng nhất cao
- Hỗn hợp phối liệu có hàm ẩm thích hợp
- Nếu hỗn hợp phối liệu vào lò ở dạng viên, viên phối liệu cần có hình dáng và kích thước yêu cầu.

Việc khai thác và vận chuyển nguyên liệu được thực hiện qua các giai đoạn sau:

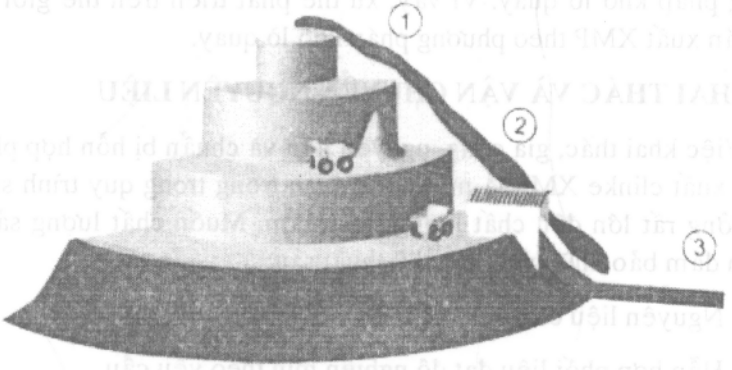
3.2.1 - Khai thác và vận chuyển đá vôi.

Mỏ đá vôi hầu hết tồn tại ở dạng lộ thiên, rất hiếm khi khai thác ở mỏ ngầm, vì vậy việc khai thác dễ dàng thuận lợi. Trước khi khai thác cần loại bỏ tạp chất trên bề mặt, những vỉa đá dolomit nằm xen trong mỏ đá vôi.

Đá vôi được khai thác bằng phương pháp nổ mìn, cắt tầng (khai thác theo phân tầng hình 2.11). Theo phương pháp này, công trình mỏ được phát triển lần lượt từ trên xuống dưới, hết lớp này đến lớp khác. Sau đó, dùng xe ủi thu gom, dùng máy xúc đổ lên ô tô, xe goòng, hoặc băng tải (nếu nhà máy đặt gần nơi khai thác), chuyển về nhà máy. Trong công

nghiệp hiện đại, đá vôi được khai thác và đập tại mỏ đạt kích thước yêu cầu, sau đó được vận chuyển trực tiếp về kho chứa bằng băng tải.

Việc vận chuyển nguyên liệu về nhà máy có thể dùng những phương tiện và thiết bị khác nhau, tùy thuộc chủ yếu vào năng suất của nhà máy và khoảng cách từ công trường khai thác đến nhà máy. Tuy nhiên, cần bảo đảm an toàn lao động và hệ số sử dụng thiết bị vận chuyển tốt nhất.



Hình 2.11: Khai thác đá vôi theo phương pháp cắt tầng.

1.Tầng khai thác; 2. Gia công đá vôi; 3. Vận chuyển đá vôi về nhà máy

3.2.2 - Khai thác và vận chuyển đất sét.

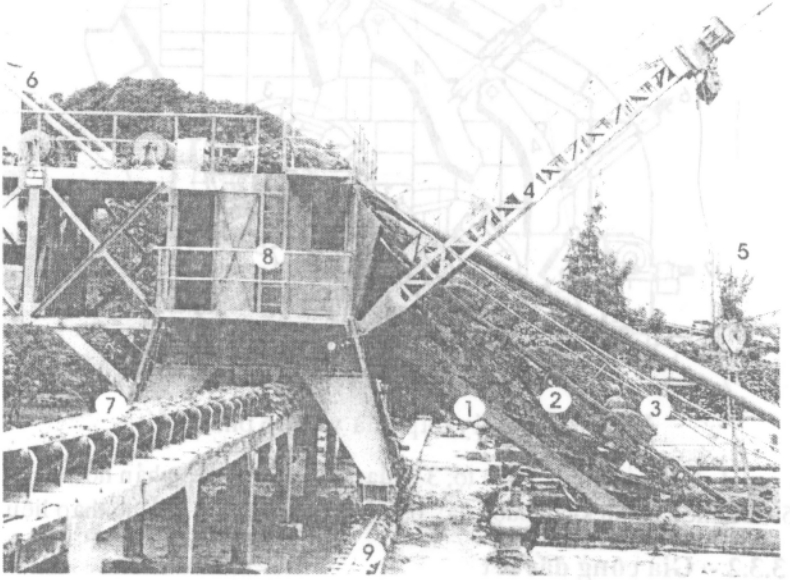
Trước khi khai thác cần loại bỏ những lớp đất màu, mùn, sỏi v.v... Mỏ đất sét có thể là lộ thiên hoặc ngầm trong đất hay dưới nước. Tùy cấu tạo mỏ đất sét mà sử dụng các máy và thiết bị khai thác thích hợp:

- Máy xúc 1 gầu, máy xúc nhiều gầu, máy gạt.

- Tàu cuốc, thiết bị khai thác cơ khí thủy lực.

- Nếu sản xuất clinke XMP theo phương pháp ướt, nên khai thác đất sét bằng thiết bị cơ khí thủy lực, sẽ cho năng suất cao và thích hợp nhất. Nguyên tắc làm việc là dùng máy phun nước có áp suất cao, phun vào các vỉa đất sét, biến đất sét thành bùn lỏng, có độ ẩm 60 – 70%, sau đó bơm bùn vào đường ống dẫn về nhà máy. Phương pháp này chỉ áp dụng đối với đất sét loại mềm.

Tùy thuộc vào năng suất của nhà máy và khoảng cách từ mỏ đến nhà máy, mà sử dụng các thiết bị vận chuyển thích hợp: ô tô, xe goòng, băng vận chuyển v.v...



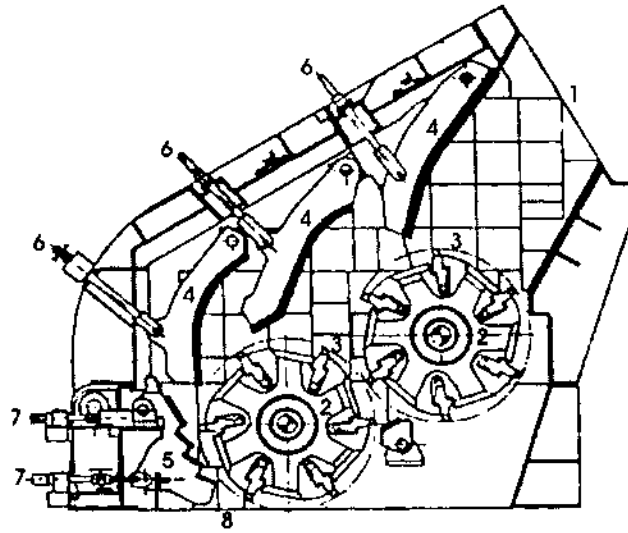
Hình 2.12: Khai thác đất sét bằng máy xúc nhiều gầu

1- Giá gầu; 2- Băng xích mang gầu; 3- gầu xúc; 4- Cần treo; 5- Cáp treo giá gầu; 6- Giàn đối trọng; 7- Băng tải vận chuyển đất sét; 8- Buồng máy di chuyển ; 9- Đường ray dọc tầng khai thác.

3.3 - GIA CÔNG NGUYÊN LIỆU

3.2.1 - Gia công đá vôi

Đá vôi là nguyên liệu rắn, sau khi khai thác đá (nổ mìn) đá thường có kích thước từ 600-1000mm. Nếu đá vẫn có d >1000 mm thì tiếp tục nổ mìn mũi cho đến khi có d < 1000 mm. Đá vôi sau khi khai thác cần phải đập sơ bộ trong máy đập hàm đạt kích thước 150-300mm. Sau đó, chuyển vào máy đập búa đạt kích thước 5-25mm. Trong công nghệ hiện đại, thường đá được đập đồng thời trong máy đập búa va đập phản hồi (hình 2.13); kích thước đá từ 1000mm, sau khi đập đạt < 25mm. Đá vôi sau khi đập xong sẽ được chuyển về kho chứa cũng bằng hệ thống băng chuyền; từ kho chứa, đá vôi được chuyển đến các thiết bị nghiền phối liệu để sản xuất clinke XMP.



Hình 2.13: Máy đập búa va đập phản hồi

1- Cửa nạp liệu; 2- Rô to; 3- Búa; 4- Tấm va đập phản hồi;
5 - Đe điều chỉnh kích thước đá; 6,7- Vít điều chỉnh; 8- Khe tháo liệu

3.3.2 - Gia công đất sét

Đất sét là loại nguyên liệu mềm, việc gia công đất sét tùy thuộc vào phương pháp sản xuất:

- Sản xuất theo phương pháp ướt lò quay: đất sét sau khi khai thác được đập nhỏ bằng máy cán trục, sau đó cho vào máy bừa bùn, bùn ra khỏi máy có độ ẩm 60 -70%, được đưa vào bể chứa, chuyển vào máy nghiền bi nghiền ướt cùng với đá vôi.

- Sản xuất theo phương pháp khô lò quay: đất sét sau khi khai thác được đập sơ bộ, bằng máy cán trục hoặc máy thái đất, trước khi đưa vào máy sấy nghiền liên hợp, sấy nghiền chung với đá vôi (độ ẩm trước khi vào máy sấy nghiền < 10%).

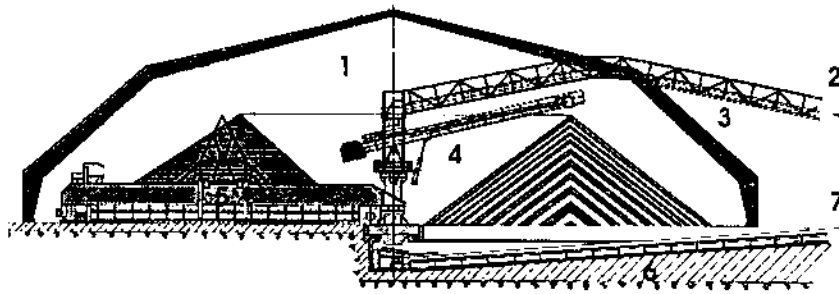
- Sản xuất theo phương pháp khô lò đứng: nếu nguyên liệu, nhiên liệu có độ ẩm tự nhiên cao, cần phải qua thiết bị sấy đến độ ẩm yêu cầu, trước khi vào máy nghiền bi.

Bảng 2.14: Yêu cầu độ ẩm của nguyên liệu trước khi vào máy nghiền bi:

Tên nguyên liệu	Độ ẩm tự nhiên %	Độ ẩm vào máy %
Đá vôi	3-7	≤ 1
Đất sét	15-25	≤10
Xỉ lò cao	15-25	≤ 2
Than	10-15	≤ 2-3

3.4 - NGHIỀN MỊN VÀ ĐIỀU CHỈNH HỖN HỢP PHỐI LIỆU

Sau khi tính toán, hỗn hợp phối liệu được xác định tỷ lệ thành phần các cấu tử thích hợp ; cũng như nguyên liệu được gia công sơ bộ đảm bảo các yêu cầu kỹ thuật; tiếp tục được đưa qua các thiết bị định lượng. Đối với sản xuất clinke XMP theo phương pháp khô lò quay, đá vôi và đất sét, hai nguyên liệu chính, cần được đồng nhất sơ bộ trong kho đồng nhất phối liệu có thiết bị rải đổ (hình 2.14). Hỗn hợp phối liệu, cùng với phụ gia điều chỉnh, tiếp tục cho vào máy sấy nghiền bi liên hợp hoặc máy sấy nghiền đứng con lăn liên hợp nghiền mịn; đồng thời tăng độ đồng nhất của hỗn hợp phối liệu.



Hình 2.14: Kho đồng nhất phối liệu đá vôi và đất sét với thiết bị rải đổ

1-Kho đồng nhất hình tròn; 2- Nguyên liệu vào; 3 - Băng tải vận chuyển; 4 - Thiết bị rải đổ nguyên liệu; 5 - Thiết bị cào, đồng nhất phối liệu; 6 - Băng tải vận chuyển; 7 - Phối liệu chuyển đến máy sấy nghiền.

Độ mịn của hỗn hợp phối liệu có ảnh hưởng rất lớn đến quá trình nung luyện và chất lượng của clinke. Độ mịn của hỗn hợp phối liệu càng cao, bề mặt tiếp xúc giữa các cấu tử nguyên liệu càng lớn, quá trình hóa lý khi nung xảy ra càng nhanh, chất lượng clinke càng cao.

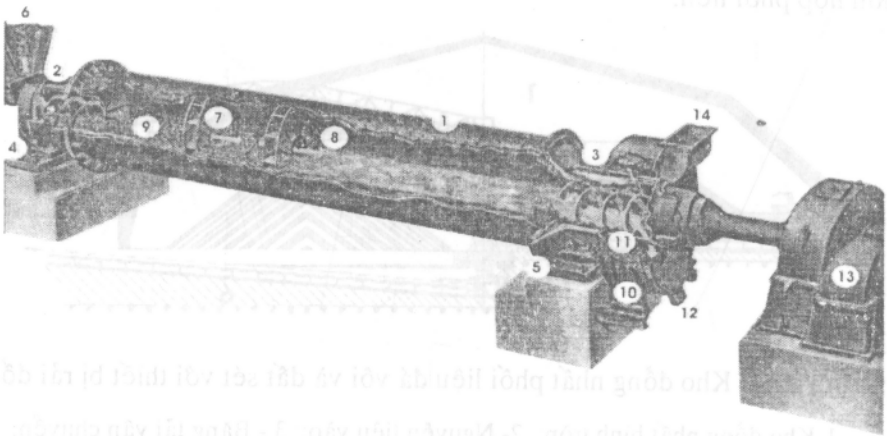
Qua nghiên cứu cho thấy:

Nếu độ mịn của phối liệu : 5-8% tính theo lượng còn lại trên sàng 4900 lỗ/cm^2. Ứng với hệ số KN = 0,87- 0,89; n = 2, xi măng có thể đạt mác 300 – 400. Nếu độ mịn của phối liệu: 5-8%, tính theo lượng còn lại trên sàng10.000 lỗ/cm^2. Ứng với hệ số KN = 0,9-0,95; n = 2,5, xi măng có thể đạt mác 700 - 800.

Quá trình nghiền mịn, khuấy trộn và điều chỉnh hỗn hợp phối liệu, tùy thuộc vào phương pháp sản xuất có quy trình thích ứng khác nhau.

3.4.1 - Phương pháp ướt lò quay

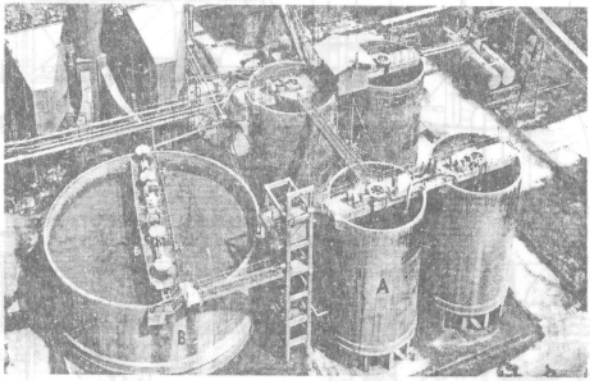
Hỗn hợp phối liệu sau khi nghiền chung trong máy nghiền bi thành dung dịch huyền phù (bùn pâte) với W = 36 - 42%. Máy nghiền bi ngoài nhiệm vụ nghiền mịn hỗn hợp phối liệu, còn có nhiệm vụ khuấy trộn đều đồng nhất hỗn hợp phối liệu (hình 2.15). Sau đó phối liệu được bơm lên hệ thống si lô điều chỉnh (hình 2.16), tại si lô điều chỉnh có nhiệm vụ kiểm tra và điều chỉnh: độ ẩm, thành phần hóa học và tít phối liệu, đồng thời khuấy trộn bằng khí nén, nhằm chống lắng và đảm bảo độ đồng nhất của phối liệu, sau đó bùn được bơm lên bể dự trữ (hình 2.17) và chuẩn bị cung cấp cho lò nung.



Hình 2.15 : Máy nghiền bi liên tục nhiều ngăn, nghiền ướt hỗn hợp phối liệu

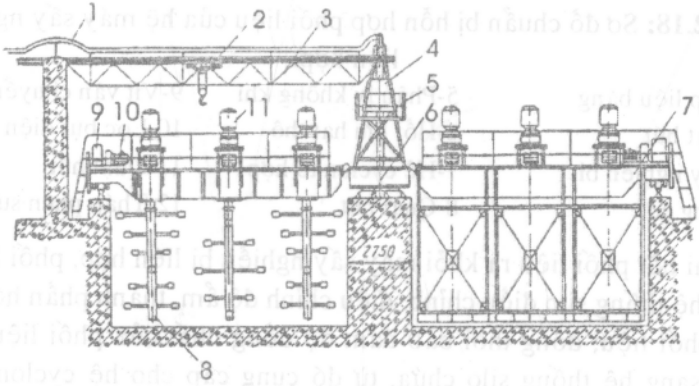
1-Thân máy nghiền	7-Các ghi ngăn	12-Cửa tháo vật liệu lạ
2-Ngổng trục nạp liệu	8-Tấm lót	13-Bộ phận truyền động
3-Ngổng trục tháo liệu	9-Bi đạn	14-Cửa thông khí
4, 5-Bệ đở ngổng trục	10-Ngăn tháo liệu	
6-Phểu nạp liệu	11-Sàng thùng quay	

Cấu tạo máy nghiền bi nhiều ngăn : thân máy 1, hai đầu có 2 ngổng trục 2 và 3, tựa trên 2 bệ đở 4 và 5; đầu máy có phểu nạp liệu 6, bên trong máy nghiền được chia nhiều ngăn bởi các tấm ghi 7, trong vỏ máy được lót các tấm lót 8, trong các ngăn được đổ bi đạn 9 có kích thước khác nhau, ngăn đầu nạp bi có kích thước lớn, tác dụng lên vật liệu lực đập là chủ yếu, các ngăn sau nạp bi đạn có kích thước nhỏ hơn, tác dụng lên vật liệu lực đập và lực mài. Cuối máy lắp ngăn tháo liệu 10, trong đó có lắp động sàng 11, cùng quay theo với máy nghiền, nhằm loại bỏ bi đạn vở hoặc những vật liệu lạ, theo cửa 12 tháo ra ngoài. Máy nghiền quay được nhờ hệ truyền động 13, phía trên ngăn tháo liệu có cửa thông gió 14.



Hình 2.16: Hệ silo điều chỉnh và bể chứa bùn phối liệu

A – Hệ 4 silo điều chỉnh ; B – Bể chứa bùn phối liệu

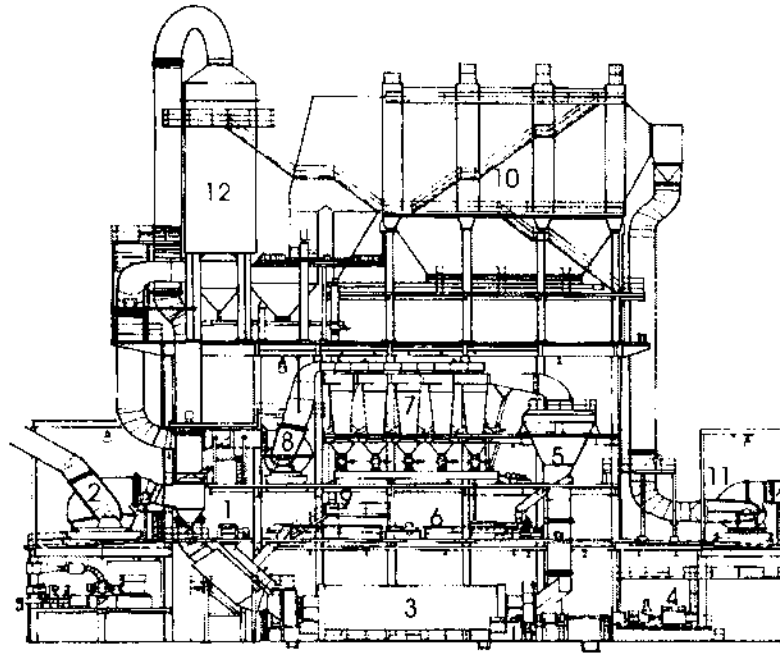


Hình 2.17 : Bể chứa bùn phối liệu

1- Ống dẫn cung cấp bùn; 2-Palăng điện; 3- Dầm cầu trục; 4- Trụ dẫn trung tâm; 5- Thùng tiếp nhận bùn; 6- Trụ chính tâm; 7- Dầm cầu chạy; 8- Cánh khuấy; 9- Hộp giảm tốc; 10- Động cơ để di chuyển dầm cầu chạy; 11- Động cơ để quay cánh khuấy.

3.4.2 - Phương pháp khô lò quay, phối liệu vào lò dạng bột

Hỗn hợp phối liệu được nghiền chung trong máy nghiền bi, hoặc máy sấy nghiền bi liên hợp thành bột mịn. Đồng thời máy sấy nghiền cũng có tác dụng khuấy trộn.



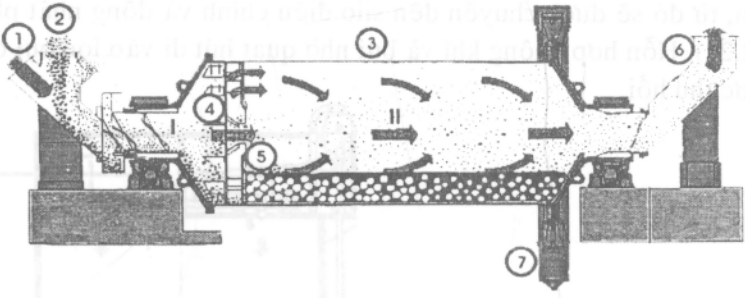
Hình 2.18: Sơ đồ chuẩn bị hỗn hợp phối liệu của hệ máy sấy nghiền bi liên hợp.

1-Tiếp liệu băng	5-Phân ly không khí	9-Vít vận chuyển
2-Quạt hút	6-Hồi lưu hạt thô	10-Lọc bụi điện
3-Máy nghiền bi	7-Hệ cyclon tổ hợp	11-Quạt hút
4-Động cơ	8-Quạt hút	12-Tháp phun sương

Khi bột phối liệu ra khỏi máy sấy nghiền bi liên hợp, phối liệu được đưa lên hệ thống silo điều chỉnh: điều chỉnh độ ẩm, thành phần hóa học và tít của phối liệu; đồng thời bảo đảm độ đồng nhất của phối liệu. Sau đó chuyển sang hệ thống silo chứa, từ đó cung cấp cho hệ cyclon trao đổi nhiệt. Hàm ẩm của bột phối liệu: W = 0,5 - 1%.

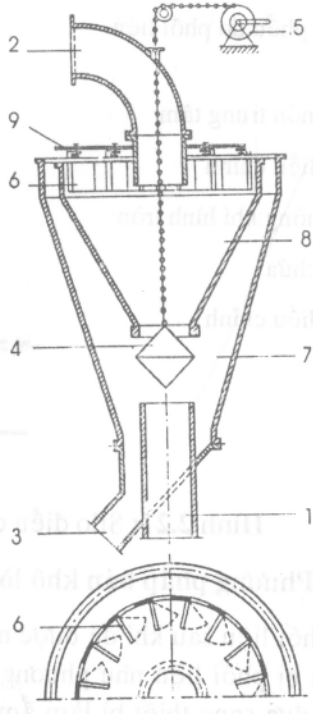
Trên hình 2.18, là sơ đồ công nghệ hệ máy sấy nghiền bi liên hợp, chuẩn bị hỗn hợp phối liệu theo phương pháp khô lò quay. Nguyên vật liệu từ các bunke chứa được định lượng bằng tiếp liệu băng, chuyển xuống

băng tải chung 1, không khí nóng từ cyclon trao đổi nhiệt nhờ quạt gió 2, hỗn hợp vật liệu cùng không khí nóng đi vào máy nghiền bi 3, nguyên vật liệu được sấy và nghiền mịn đồng thời trong máy nghiền bi. Trên hình 2.19 là sơ đồ nguyên lý làm việc của máy sấy nghiền bi liên hợp.



Hình 2.19 : Sơ đồ nguyên lý làm việc của máy sấy nghiền bi liên hợp

1-Khí nóng
2-Phễu nạp liệu
3-Thân máy nghiền
4-Tấm ghi nâng
5-Bi đạn
6-Dòng khí nóng hỗn hợp với phối liệu nghiền
7-Bánh răng truyền động



1- Ống dẫn vật liệu vào
2-Ống dẫn vật liệu mịn ra
3-Ống dẫn vật liệu thô ra
4-Tấm chắn hình nón
5-Trục định vị tấm chắn
6-Cánh định hướng
7-Vùng phân ly 1
8-Vùng phân ly 2
9-Vít điều chỉnh cánh định hướng

Hình 2.20 : Thiết bị phân ly không khí loại đi qua.

Hỗn hợp không khí nóng và phối liệu đã được nghiền mịn, nhờ quạt hút 8 đi lên thiết bị phân ly không khí 5 (hình 2.20). Tại thiết bị phân ly không khí những hạt to được phân loại, nhờ vít vận chuyển 6 chuyển về máy nghiền bi nghiền lại. Những hạt đạt kích thước yêu cầu, đi vào hệ cyclon tổ hợp 7 được thu hồi lại. Nhờ vít vận chuyển 9 chuyển đến bơm khí nén, từ đó sẽ được chuyển đến silo điều chỉnh và đồng nhất phối liệu (hình 2.21). Hỗn hợp không khí và bụi nhờ quạt hút đi vào lọc bụi điện 10, bụi được thu hồi.

1-Thiết bị nạp liệu phân phối song song

2 - Những lớp phối liệu

3- Dạng phểu do phối liệu tạo ra

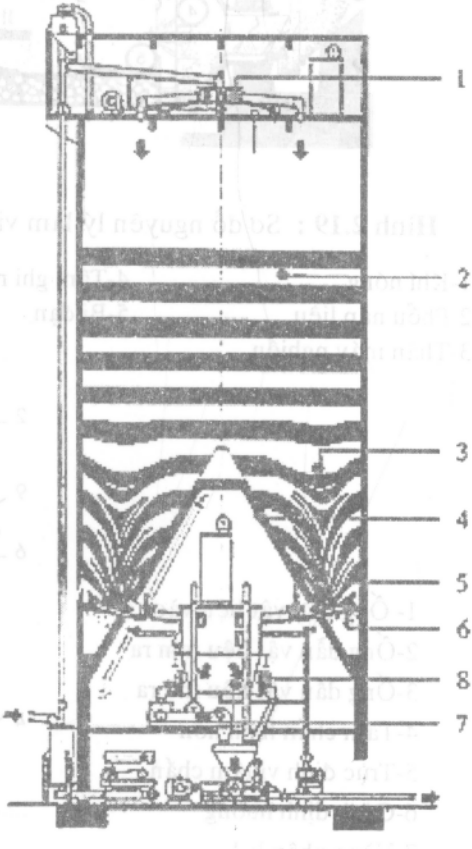
4- Hình nón trung tâm

5- Cửa điều chỉnh

6-Đáy thông khí hình tròn

7-Phểu chứa

8- Cửa điều chỉnh



Hình 2.21: Silo điều chỉnh và đồng nhất phối liệu

3.4.3 -Phương pháp bán khô lò quay, phối liệu vào lò dạng viên

Bột phối liệu sau khi đã được nghiền mịn trong máy sấy nghiền liên hợp, (chuẩn bị phối liệu như phương pháp khô) đảm bảo các yêu cầu kỹ thuật, được đưa sang thiết bị làm ẩm, tạo viên phối liệu (hình 2.22). Phối liệu dạng viên được đổ trực tiếp xuống băng xích calcinator của lò quay nung clinke XMP. Viên phối liệu cần đạt các yêu cầu kỹ thuật sau:

• Độ ẩm viên phối liệu trước khi vào lò: Độ ẩm càng nhỏ càng tốt, vì giảm được nhiệt lượng để bốc hơi ẩm, năng suất lò cao. Nếu độ ẩm quá nhỏ, không đảm bảo độ bền của viên phối liệu dễ vở thành bột, ảnh hưởng đến quá trình nung luyện và năng suất lò. Độ ẩm thích hợp nhất W = 12-16%.

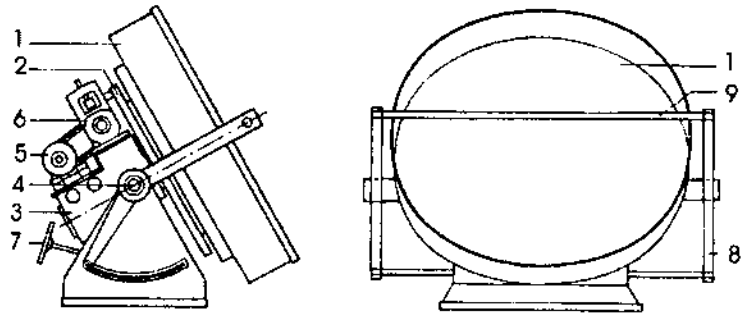
• Độ bền viên phối liệu: Phải đảm bảo cường độ > 0,5kG/cm^2 có thể tăng độ bền bằng cách pha thêm chất hóa dẻo như: aluminic, sulphonic..., không ảnh hưởng đến tính chất của clinke XMP.

• Độ xốp của viên phối liệu: Nếu độ xốp nhỏ, viên phối liệu có độ bền tốt, nhưng sự cháy xảy ra trong viên phối liệu trở nên khó khăn, có thể cháy không hoàn toàn, ảnh hưởng đến năng suất lò và chất lượng clinke.

• Kích thước viên phối liệu: Có ảnh hưởng trực tiếp đến quá trình nung và chất lượng sản phẩm :

- Nếu viên phối liệu lớn: Nung lâu, quá trình cháy xảy ra không hoàn toàn, dễ bị sống, ảnh hưởng đến năng suất và chất lượng clinke.

- Nếu viên phối liệu nhỏ quá: Ảnh hưởng đến thông gió của lò và sự vận chuyển nguyên liệu trong lò. Kích thước thích hợp của viên phối liệu :10 - 20mm.



Hình 2.22 : Sơ đồ máy vê viên kiểu đĩa quay

1- Đĩa quay; 2- Vành răng; 3- Ổ trục quay; 4- Trục nghiêng; 5- Động cơ; 6- Bộ truyền động; 7- Vô lăng điều chỉnh góc nghiêng; 8- Khung nghiêng; 9- Vòi phun nước và giàn chổi quét

Chương 4

QUÁ TRÌNH NUNG LUYỆN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

4.1 - HOÁ LÝ QUÁ TRÌNH NUNG LUYỆN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Clinke XMP được sản xuất bằng cách nung đến kết khối, hỗn hợp phối liệu nghiền mịn gồm nhiều cấu tử. Trong quá trình nung nóng hay làm lạnh clinke, đều xảy ra quá trình lý học và quá trình hoá học. Các quá trình này không thể tách rời một cách rõ ràng mà nó xảy ra nối tiếp nhau hoặc đồng thời. Tuy nhiên chúng ta có thể tạm chia thành các quá trình riêng rẽ như sau:

- Sấy hỗn hợp phối liệu (mất nước lý học) – zôn sấy.
- Dehydrat hoá khoáng sét (mất nước hoá học) – zôn đốt nóng.
- Sự phân huỷ $CaCO_3$ và $MgCO_3$ (decarbonat hóa) – zôn phân huỷ.
- Phản ứng trong pha rắn (phản ứng toả nhiệt) – zôn toả nhiệt.
- Phản ứng khi có mặt pha nóng chảy (phản ứng kết khối) – zôn kết khối.
- Quá trình kết tinh khi làm lạnh – zôn làm lạnh.

Động học phản ứng của từng quá trình riêng rẽ đó, cần phải được tính toán khống chế một cách chặt chẽ, nhằm đảm bảo năng lượng tiêu tốn thấp nhất cho phép, phản ứng xảy ra hoàn toàn với thời gian ngắn nhất, năng suất và chất lượng sản phẩm tốt nhất. Vì vậy chúng ta cần đi sâu nghiên cứu từng quá trình riêng rẽ đó.

4.1.1 - Sấy hỗn hợp phối liệu.

Trong quá trình này, dưới những điều kiện áp suất và nhiệt độ nhất định, một lượng lớn nước lý học của hỗn hợp phối liệu bị bốc hơi. Đối với nguyên liệu dạng bùn (pâte) hàm ẩm w = 36-42%. Với nguyên liệu dạng viên w = 12-16%. Với nguyên liệu dạng bột mịn w = 0,5-1%. Nhiệt độ của phối liệu trong quá trình sấy khoảng 200^0C.

4.1.2 - Dehydrat hoá các khoáng sét.

Các khoáng sét tồn tại dưới những dạng chính sau:

Kaolinit: $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O - Al_4[Si_4O_{10}][OH]_8$

Illit (Mica) : $(K_2O,H_2O).3Al_2O_3.6SiO_2.2H_2O - K_2Al_4[Al_2Si_6O_{20}][OH]_4$

Montomorillonit: $2[Al_2O_3.4SiO_2.\ H_2O]nH_2O - Al_4[Si_8O_{20}][OH]_4.nH_2O$

Clorit: $10(Mg,Fe)O.2Al_2O_3.6SiO_2.8H_2O-(Mg,Fe)_{6-p}(Al,Fe)2pSi_{4-p}O_{10}.[OH]_8$

Cấu tử đất sét dùng để sản xuất clinke XMP phần lớn là hỗn hợp của nhiều khoáng khác nhau, trong đó chủ yếu là khoáng sét. Ví dụ nhà máy xi măng Hà Tiên 2 ngoài khoáng kaolinit còn pha khoáng quatz, đất laterite...

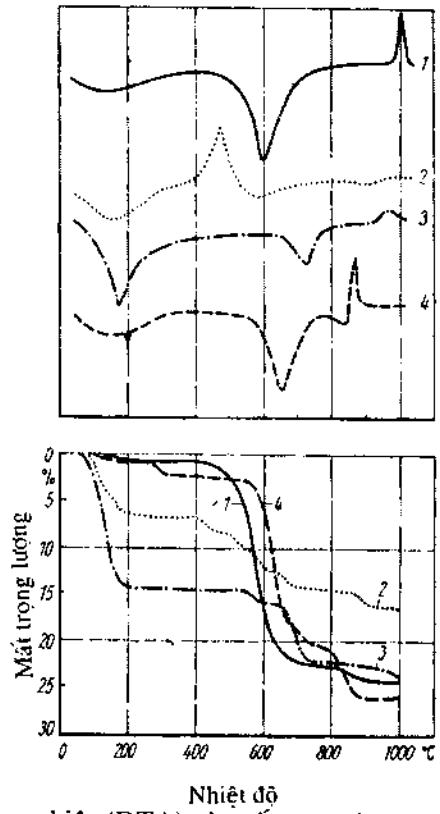
Trong quá trình nung, khi nhiệt độ của hỗn hợp phối liệu tăng dần trong phạm vi từ 100-250^{0}C, sẽ xảy ra sự tách nước hấp thụ của các khoáng sét. Tiếp theo, khi nhiệt độ tăng dần trong phạm vi 250-1000^{0}C, sẽ xảy ra sự dehydrat hoá (mất nước liên kết hoá học) của các khoáng sét khỏi mạng lưới tinh thể của chúng; đồng thời có sự biến đổi cấu trúc mạng lưới tinh thể. Quá trình biến đổi nhiệt động của các khoáng, phụ thuộc rất nhiều vào hàm lượng các khoáng trong hỗn hợp phối liệu, trạng thái trật tự của mạng tinh thể, kích thước hạt, độ sít đặc của các khoáng, khả năng dẫn nhiệt, áp suất khí của môi trường... Phạm vi nhiệt độ của sự biến đổi nhiệt động của các loại khoáng sét được nêu trên bảng 2.15.

Bảng 2.15: Sự biến đổi nhiệt động các khoáng sét, phạm vi nhiệt độ đến 1000^{0}C [26]

Các loại khoáng sét	Hàm lượng nước %	Biến đổi nhiệt động ở nhiệt độ khác nhau			Hợp chất mới tạo thành đến 1000^{0}C
		Tách nước hấp thụ	Dehydrat hoá	Trạng thái vô định hình	
Kaolinit	≅ 14	100-200	500-700	700-950	γ - k + M
Illit	≤ 20	100-200	400-650	850-900	γ→ α-k-T+KAS_6
Montmorillonit	≤ 25	100-200	450-750	750-950	M+Q+C
Clorit	≤ 14	100-200	500-750	750-900	O+S

M:Mulit, O:Olivin, T: Tridimit, S:Spinel, Q:Quarz, C:Cristobalit, K:Korun, KAS_6-$K_2O.\ Al_2O_3.6SiO_2$.

Trên hình 2.23, biểu diễn các đường hiệu ứng nhiệt (DTA) và đường mất trọng lượng (TG) tương ứng của các khoáng.



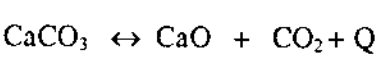
Hình 2.23: Hiệu ứng nhiệt (DTA) và mất trọng lượng (TG) của các khoáng

1/ Kaolinit; 2/ Illit; 3/ Montmorillonit; 4/ Clorit.

Trong hỗn hợp phối liệu, quá trình biến đổi nhiệt động xảy ra ở nhiệt độ tương đối thấp hơn, so với quá trình biến đổi nhiệt động trong các khoáng sét nguyên chất. Nguyên nhân là do các khoáng mới tạo thành có khả năng phản ứng với CaO, cũng như với các thành phần khác của hỗn hợp phối liệu.

4.1.3 - Sự phân hủy nhiệt của các khoáng cacbonat (decarbonat hoá)

Nhiệt động học của các quá trình decacbonat là quá trình thu nhiệt lớn :



$$CaCO_3 \leftrightarrow CaO + CO_2 + Q$$

Q = 760kcal/kgCaO, hay 396kcal/kg$CaCO_3$. Đồng thời là phản ứng dị thể, thuận nghịch. Tốc độ phân huỷ $CaCO_3$ phụ thuộc vào áp suất cân bằng

của CO_2, nhiệt độ nung, kích thước hạt và trạng thái mạng lưới tinh thể của $CaCO_3$:

- Tốc độ phân huỷ $CaCO_3$ phụ thuộc vào áp suất cân bằng của CO_2

Nếu gọi:

P CO_2 = áp suất riêng phần của CO_2 trong không khí.

p CO_2 = áp suất phân ly của CO_2

P CO_2 > p CO_2 : phản ứng theo chiều nghịch.

P CO_2 = p CO_2 : phản ứng cân bằng.

P CO_2 < p CO_2 : phản ứng xảy ra theo chiều thuận.

Trong môi trường không khí, áp suất phân ly CO_2 (pCO_2) ứng với 1 atm. Nhiệt độ phân ly ứng với 895°C.

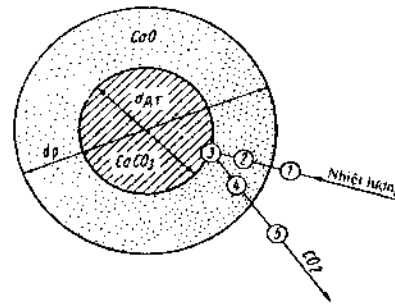
- Tốc độ phân huỷ đá vôi phụ thuộc vào nhiệt độ nung.

Qua thí nghiệm cho thấy, nhiệt độ nung càng tăng, tốc độ phân huỷ đá vôi càng mạnh:

Ở 900°C tốc độ phân huỷ 0,3cm/h

Ở 1100°C tốc độ phân huỷ 1,4cm/h

Trên 900°C, khi nhiệt độ nung cứ tăng 100°C, tốc độ phân huỷ $CaCO_3$ tăng 3 lần.



Hình 2.24: Sơ đồ quá trình phản ứng phân huỷ của $CaCO_3$.

1- Truyền nhiệt đối lưu trên bề mặt hạt đá vôi; 2- Dẫn nhiệt qua lớp CaO đến vùng phản ứng; 3- Phản ứng hoá học ở vùng phản ứng ($CaCO_3$ phân ly, CaO tạo mầm và kết tinh); 4- Khuếch tán CO_2 qua lớp CaO đến bề mặt; 5- CO_2 từ bề mặt thoát vào môi trường.

Tốc độ phân huỷ đá vôi phụ thuộc vào kích thước hạt, loại đá vôi, độ tinh khiết, mà trước hết là trạng thái mạng lưới tinh thể. Tốc độ phân huỷ đá vôi càng đi sâu vào trong lòng cục đá vôi càng giảm. Do trở lực

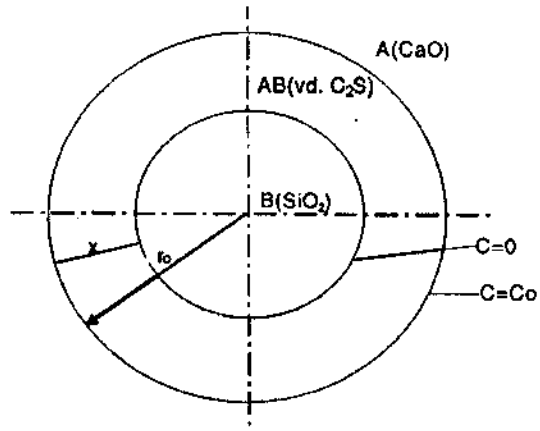
truyền nhiệt tăng từ ngoài vào trong, đồng thời sự khuếch tán CO_2 giảm từ trong ra ngoài. Vì vậy kích thước hạt đá vôi càng lớn tốc độ phân huỷ càng chậm (hình 2.24).

Đá vôi có nhiều loại: đá vôi, đá phấn, đá vôi mergel, calcit, aragonit... có cấu trúc mạng lưới tinh thể khác nhau. Đá vôi có độ sít đặc càng lớn, tốc độ phân huỷ càng chậm. Nguyên nhân, do CaO trong quá trình nung, sẽ liên kết với các tạp chất sét (SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3) tạo thành những hợp chất, làm tăng độ kết khối của CaO.

4.1.4 - Phản ứng trong pha rắn

Phản ứng trong pha rắn xảy ra tiếp theo sự dehydrat hoá các khoáng sét và sự phân huỷ của $CaCO_3$. Phạm vi nhiệt độ có thể từ 550°C đến nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pha lỏng 1250°C. Phản ứng pha rắn là phản ứng hoá học xảy ra trên giới hạn bề mặt của các pha rắn. Vì vậy phản ứng pha rắn xảy ra chậm, sự khuếch tán giữa các pha ảnh hưởng rất lớn đến tốc độ phản ứng. Khi nung hỗn hợp phối liệu của clinke XMP, hàng loạt phản ứng pha rắn sẽ xảy ra.

Nếu xét hệ $CaO–SiO_2$, ta thấy sự khuếch tán của kation Ca^{2+}(A) qua hợp chất mới tạo thành (ví dụ C_2S) (AB) để phản ứng với SiO_2 (B) rất khó khăn.



Hình 2.25: Sơ đồ mô tả sự khuếch tán của phản ứng pha rắn

Sự tăng chiều dày lớp sản phẩm phản ứng dx/dτ, dưới điều kiện đẳng nhiệt, có thể biểu thị theo phương trình:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{D.c_0}{x} = \frac{k}{x}$$

Trong đó: x – Chiều dày của lớp mới tạo thành.

D – Hệ số khuếch tán.

c_0 – Hằng số nồng độ của vật khuếch tán A tại bề mặt giới hạn pha A/AB.

τ - Thời gian phản ứng.

k – Hằng số tốc độ phản ứng.

Để tăng nhanh tốc độ phản ứng của pha rắn cần thực hiện các biện pháp:

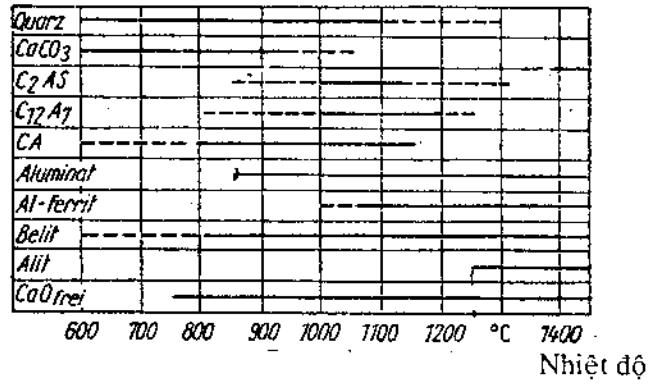
- Tăng độ nghiền mịn của hỗn hợp phối liệu.
- Nâng cao nhiệt độ nung.
- Giảm thấp năng lượng kích động bằng sự tạo khuyết tật của mạng lưới tinh thể.
- Nâng cao hệ số khuếch tán qua mạng lưới tinh thể khuyết tật.

Bảng 2.16 : Chế tạo một vài clinke tinh khiết trong phòng thí nghiệm. Theo BUTT, TIMASEV [27] ; theo SCHUMANN, CONRAD và SCHRADER.[28]

Các khoáng clinke	Hoá chất ban đầu	Nhiệt độ nung (^{0}C)	Thời gian nung (h)	Số lần nung	Chú thích
β-C_2S	$CaCO_3$,SiO_2	1400-1500	3	2	+ 0.5%B_2O_3 sau lần nung 1 để ổn định β-C_2S
C_3S	$CaCO_3$,SiO_2	1500-1550	5 -7	4-6	3-4h lần nung 1
C_3S	γ-C_2S,$CaCO_3$	1550	4	2	
C_3S	$(C_2H_5).SiO_4$,	1550	6	1	kết tủa bằng dung dịch
C_2S	$Ca(NO_3)_2$	1350	6	1	oxalat amonium

Chế tạo các khoáng clinke tinh khiết bằng phản ứng ở trạng thái rắn: Sự tạo thành C_2S và C_3S từ các oxyt tinh khiết xảy ra rất chậm. Muốn tăng nhanh tốc độ phản ứng bằng cách thực hiện nhiều lần nung, cứ sau một lần nung các mẫu thử được nghiền lại rất kỹ. Cũng có thể tăng nhanh tốc độ phản ứng ở trạng thái rắn, bằng cách chế tạo hỗn hợp ở trạng thái kết tủa. Như vậy, nguyên nhân để tăng nhanh tốc độ phản ứng ở trạng thái rắn là kích thước hạt ở trạng thái rắn rất nhỏ, hỗn hợp phối liệu có độ đồng nhất cao, từ đó tăng khả năng phản ứng của các chất ở trạng thái rắn.

Quá trình phản ứng pha rắn khi nung hỗn hỗp phối liệu. Qua nghiên cứu, tốc độ phản ứng và trình tự phản ứng khi nung hỗn hợp các cấu tử từ các oxyt tinh khiết, từ đó cho phép suy ra quá trình nung hỗn hợp phối liệu trong lò công nghiệp. Khi nung hỗn hợp phối liệu ở những nhiệt độ khác nhau, cho thấy các pha tồn tại trong phạm vi nhiệt độ nhất định (xem hình 2.26).



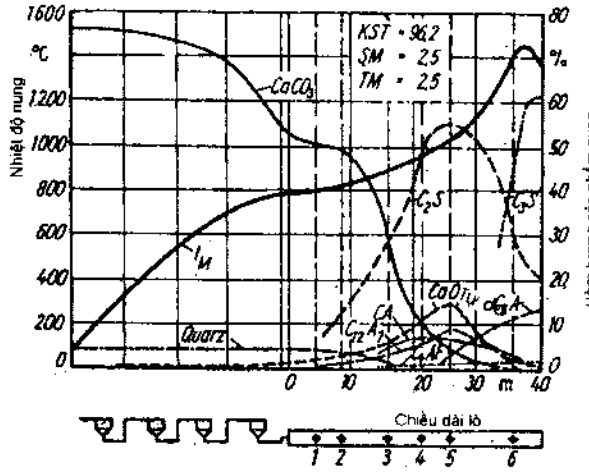
Hình 2.26: Phạm vi tồn tại các khoáng trong sản phẩm nung

——— Số liệu chính thức ------ Của một số tác giả

Thực ra sự tạo thành các khoáng của clinke ở trạng thái rắn rất khác nhau, nó phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố, đặc biệt là tính chất của nguyên liệu, hỗn hợp phối liệu, cũng như chế độ nhiệt của lò nung. Những pha trên hình 2.26, được xác định ở những mẫu đã làm lạnh. Như khoáng C_3A và C_4AF ở nhiệt độ lớn hơn 1250°C, nó không tồn tại ở dạng khoáng, mà là pha nóng chảy, chỉ khi làm lạnh C_3A và C_4AF mới kết tinh thành tinh thể. Những pha giả ổn định, như Ghelenit (C_2AS), càng không xuất hiện trong tất cả các phối liệu, hoặc các điều kiện nung. Trên hình 2.27, giới thiệu các thành phần khoáng trong sản phẩm nung dọc theo chiều dài lò quay.

Ở 550°C – 600°C đã bắt đầu xảy ra phản ứng giữa $CaCO_3$ với SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Vì các khoáng sét dehydrat hoá (450°C – 600°C) và phân huỷ (700 – 1000°C) tạo thành các oxyt, hay các hợp chất mới, có hoạt tính bề mặt lớn nên rất dễ dàng phản ứng ở trang thái rắn. Ở nhiệt độ này $CaCO_3$ cũng bị phân huỷ. Trước hết là sự tạo thành các hợp chất nghèo CaO (như $CaO.Al_2O_3$), khi tiếp tục nâng cao nhiệt độ nó chuyển thành những hợp chất giàu CaO (như C_3A). CaO tự do không tồn tại ở nhiệt độ thấp, vì CaO vừa mới tạo thành do sự phân huỷ của $CaCO_3$, lập tức liên

kết với SiO_2, Al_2O_3 và Fe_2O_3; chỉ trên 900°C mới tồn tại một lượng lớn CaO tự do.



Hình 2.27: Sự tạo thành các khoáng trong lò quay với cyclon trao đổi nhiệt [29].

Ở 800 -1000°C, trong hỗn hợp phối liệu tinh thể quarz dưới ảnh hưởng của các chất xúc tác Na^{2+}, K^+, Al^{3+}, Fe^{3+},... có thể chuyển thành dạng thù hình α-Cristoblit, có khả năng phản ứng mạnh với CaO tạo thành C_2S.

Ở những vùng tiếp xúc với Na_2O và K_2O, nhiệt độ Eutecti có thể hạ thấp, có thể xuất hiện một lượng rất nhỏ chất nóng chảy, từ đó tăng nhanh tốc độ phản ứng trong pha rắn. Như vậy, sản phẩm được tạo thành trong pha rắn đầu tiên là CA, C_2F, tiếp theo là C_3A, C_4AF và C_2S. Bên cạnh những pha của clinke được tạo thành nêu trên hình 2.26 và hình 2.27, cũng có thể xuất hiện hàng loạt các pha không ổn định (ở dạng hợp chất hay dung dịch rắn), tuỳ thuộc vào thành phần của các loại hỗn hợp phối liệu, tuỳ thuộc vào loại và hàm lượng của phụ gia, cũng như phạm vi nhiệt độ xác định. Nhưng phần lớn các pha này lại bị phân huỷ trở lại. Sau đây nêu một vài ví dụ tạo thành pha trung gian:

- $2C_2S.CaCO_3$ (spurrit) đến 920°C bị phân hủy.
- $2C_2S.CaSO_4$ (sunfatspurrit) phân huỷ ở 1300°C.
- $Na_2C_3A(CO_3)_2$, $Na_2CO_3.2Na_2SO_4$: phân huỷ ở 830°C.
- $K_2C_{23}S_{12}$, $N_2C_3A_3$, $K_2C_3A_8$, Na_2SO_4, K_2SO_4.

- $3C_3S.CaF_2$, $2C_2S.CaF_2$, $C_{11}A_7CaF_2$, $3C_3A.CaF_2$.

4.1.5 - Phản ứng khi có mặt pha nóng chảy

Khi nhiệt độ của vật liệu đạt 1250°C-1280°C trong clinke bắt đầu xuất hiện pha nóng chảy. Trong phạm vi nhiệt độ từ 1250-1450°C chỉ còn phản ứng cơ bản tạo thành C_3S từ C_2S và CaO. Theo TOROPOV và RUMJCANCEV [30] sự tạo thành alit có thể xảy ra theo trình tự sau:

- C_2S và CaO hoà tan vào trong pha nóng chảy
- Các ion của các cấu tử phản ứng (C_2S và CaO) khuếch tán vào nhau, từ đó tạo thành pha mới (C_3S).
- Khoáng alit kết tinh thành tinh thể.

Vì sự tạo thành khoáng quan trọng nhất của clinke là alit, chỉ có thể xảy ra trong pha nóng chảy, nên hàm lượng và tính chất của pha nóng chảy có ý nghĩa rất quan trọng. Phản ứng tạo thành clinke chỉ xảy ra khi có mặt pha nóng chảy, gọi là "sự kết khối". Sự biến đổi vật lý của quá trình kết khối (độ rỗng giảm, mật độ tăng) chỉ là hiện tượng phụ. Quyết định của quá trình vẫn là phản ứng hoá học tạo thành C_3S từ C_2S và CaO.

➢ Nhiệt độ tạo thành pha nóng chảy

Bảng 2.17: Nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pha nóng chảy trong các hệ.

Hệ	Nhiệt độ [°C]
$CaO-SiO_2-Al_2O_3$	1455
$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$	1338
$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-Na_2O$	1315
$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO$	1300
$CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-Na_2O$	1280

Trên bảng 2.17 nêu lên nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pha nóng chảy trong các hệ cấu tử khác nhau. Đối với phối liệu trong công nghiệp sản xuất xi măng, pha nóng chảy có thể bắt đầu xuất hiện khoảng 1250°C. Sự nóng chảy của clinke có thể xảy ra ở 1750-1850°C, tuỳ thuộc thành phần hoá học của clinke.

Trong sản xuất clinke XMP trong lò quay nên khống chế nhiệt độ nung từ 1350-1450°C, tốc độ phản ứng tạo C_3S là tốt nhất. Ở nhiệt độ nung thấp (< 1250°C) alit có thể bị phân huỷ. Ở nhiệt độ nung quá cao (>1500°C) hàm lượng pha nóng chảy lớn làm hại gạch lót lò.

➢ **Hàm lượng và thành phần pha nóng chảy**

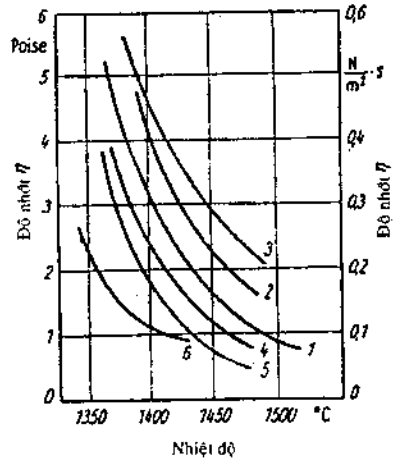
Đối với hệ $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, cũng như đối với hệ $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$, ở nhiệt độ 1450°C đối với clinke XMP thường, hàm lượng pha nóng chảy ~ 20-30%. Thành phần hoá học pha nóng chảy của hệ $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$ được nêu trên bảng.

Bảng 2.18: Thành phần hoá học pha nóng chảy của hệ C-S-A-F [31].

Pha nóng chảy	CaO	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3
Điểm Eutecti, pha nóng chảy ở 1338°C	54.8	6.0	22.7	16.5
Pha nóng chảy trong clinke khi $K_H = 0.9$, n = 2, p = 1.75 ở 1450°C	57.0	7.5	22.6	12.9

➢ **Độ nhớt của pha nóng chảy**

Pha nóng chảy của clinke XMP gồm một anion của các khối tứ diện $[SiO_4]^{4-}$, $[AlO_4]^{5-}$, $[FeO_4]^{5-}$ và các kation chuyển động là Ca^{2+}, Na^+, K^+, Fe^{2+}. Các phức hợp anion là những phần không chuyển động, vì vậy nó quyết định độ nhớt của pha nóng chảy. Trong pha nóng chảy silicium tồn tại ở dạng $Si_xO_y^{z-}$, với mức độ trùng hợp khác nhau. Khi tăng nhiệt độ, mức độ trùng hợp của các phức hợp trên trở nên nhỏ lại, từ đó nó làm giảm độ nhớt của pha nóng chảy.

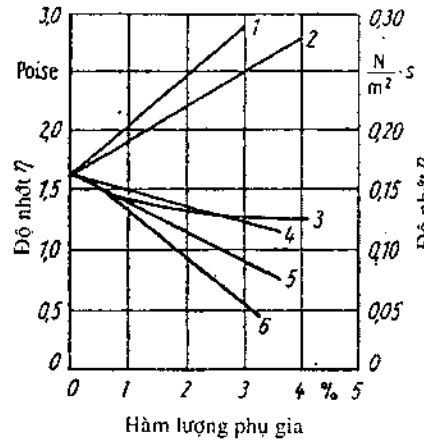


Hình 2.28: Độ nhớt pha nóng chảy của clinke phụ thuộc vào nhiệt độ nung. Từ 1...5: Pha nóng chảy ở 1450°C [31,32]

1: Không phụ gia; 2: + 2%Na_2O; 3: +3%K_2O; 4:+ 4.4%MgO; 5:+ 2.5%SO_3; 6: Pha nóng chảy ở điểm Eutecti

Bằng nhớt kế đo nhiệt độ cao, BUTT, TIMASEV và OSOKIN [32] đã đo độ nhớt pha nóng chảy của clinke (bảng 2.15), đã xác định được độ nhớt của pha nóng chảy phụ thuộc vào nhiệt độ nung và hàm lượng khác nhau của các loại phụ gia (xem hình 2.28 và hình 2.29). Ở nhiệt độ 1450^{0}C độ nhớt pha nóng chảy của clinke không pha phụ gia: 0,16NS/m2 (1,6poize).

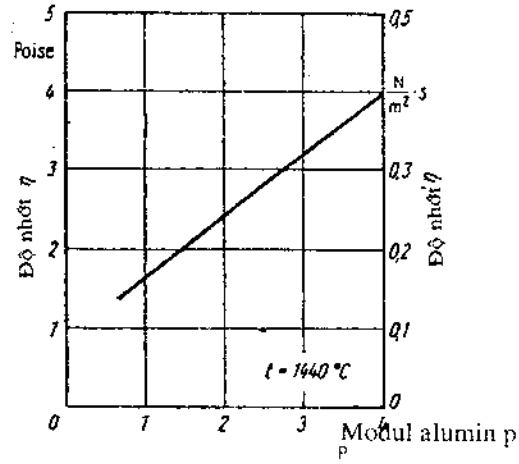
Thành phần hoá học pha nóng chảy của clinke, ứng với mỗi nhiệt độ nung có khác nhau một ít, nhưng khi cùng nung nóng quá nhiệt độ trên, nhiệt độ nóng chảy vẫn có cùng độ nhớt, vì nó có cấu trúc tương tự.



Hình 2.29: Độ nhớt pha nóng chảy ở 1450^{0}C phụ thuộc vào hàm lượng phụ gia[31,32].

1: K_2O; 2: Na_2O; 3: MgO; 4: K_2SO_4; 5: Na_2SO_4; 6: SO_3

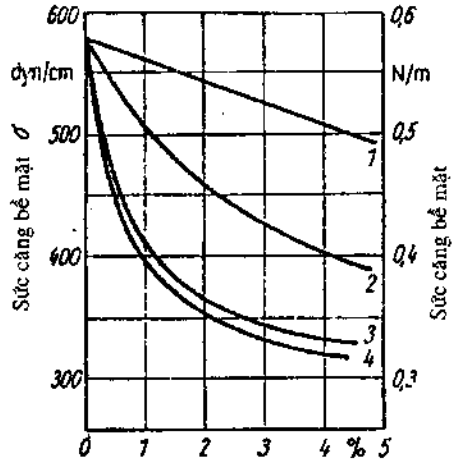
Trong pha nóng chảy khi tăng hàm lượng Na_2O, K_2O, làm tăng khả năng tạo thành các anion phức hợp của Al và Fe, từ đó dẫn đến nâng cao độ nhớt pha lỏng, làm giảm khả năng liên kết giữa CaO và C_2S để tạo thành alit. Tuy nhiên với hàm lượng alkali nhỏ (0,2-0,3R_2O) có tác dụng làm tăng hàm lượng pha lỏng. MgO và các hợp chất của SO_3, Cl^-, F^- có tác dụng làm giảm độ nhớt pha lỏng. Với hàm lượng nhỏ TiO_2, Cr_2O_3 cũng có tác dụng làm giảm độ nhớt pha lỏng, ngược lại P_2O_5 lại càng làm tăng độ nhớt. Ở nhiệt độ 1400-1450^{0}C Fe_2O_3 đóng vai trò là chất trợ dung làm tăng hàm lượng pha lỏng. Khi tăng modul alumin, độ nhớt pha lỏng tăng (hình 2.30).



Hình 2.30: Độ nhớt pha nóng chảy của clinke phụ thuộc vào modul alumin, theo BUDNIKOV, ENTIN và BELOV.[33]

➢ **Sức căng bề mặt của pha nóng chảy**

Sức căng bề mặt của pha nóng chảy, quyết định cơ chế phản ứng ở bề mặt giới hạn giữa chất nóng chảy - tinh thể. Ở 1450^{0}C sức căng bề mặt của pha nóng chảy σ = 0.58N/m. Khi nhiệt độ tăng sức căng bề mặt giảm. Sức căng bề mặt giảm, khi pha lỏng có chứa các oxyt Na_2O, K_2O, MgO và SO_3. Đặc biệt Cr_2O_3 và P_2O_5 làm giảm mạnh sức căng bề mặt (hình 2.31).



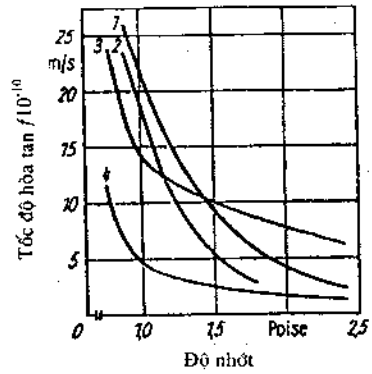
Hình 2.31: Sức căng bề mặt của pha nóng chảy ở 1450^{0}C, phụ thuộc vào hàm lượng phụ gia [31].

1: MgO; 2: Na_2O; 3 : SO_3; 4 : K_2O

Sức căng bề mặt của pha nóng chảy nhỏ sẽ làm tăng tốc độ xâm nhập của pha lỏng, vào trong mao quản của vật thể rắn và làm tăng tốc độ phân tán của các cấu tử hòa tan. Ở 1450^0C khối lượng riêng pha nóng chảy của clinke: $\gamma = 3,02g/cm^3$.

➢ Sự hoà tan của CaO và C_2S trong pha nóng chảy

Sự tạo thành khoáng alit, tuỳ thuộc rất lớn vào độ hoà tan của CaO và C_2S trong pha nóng chảy của clinke. Tốc độ hoà tan được xác định bằng sự khuếch tán của Ca^{2+} và SiO_4^{4-} qua bề mặt giới hạn của tinh thể hoà tan. Tốc độ hoà tan của CaO vào pha nóng chảy (gồm 4 oxyt chính), lớn hơn tốc độ hoà tan của C_2S 3-4 lần. Vì năng lượng kích động quá trình hoà tan của CaO $E_{A,L}$= 264kj/mol, còn đối với C_2S $E_{A,L}$ = 419kj/mol.



Hình 2.32: Tốc độ hoà tan của CaO và C_2S phụ thuộc vào độ nhớt pha nóng chảy [31].

1: CaO } Pha nóng chảy ở 1450^0C
2: C_2S

3: CaO } Pha nóng chảy ở điểm Eutecti
4: C_2S

Khi độ nhớt pha nóng chảy thấp, tốc độ hoà tan của CaO và C_2S trong pha nóng chảy tăng (hình 2.32). Tốc độ hoà tan của CaO phụ thuộc chủ yếu vào η, mà không phụ thuộc vào σ và thành phần của pha nóng chảy. Khác với CaO, tốc độ hoà tan của C_2S không phụ thuộc nhiều vào η, mà lại phụ thuộc rất lớn vào thành phần pha nóng chảy. Trong pha nóng chảy có chứa SO_3, ứng với độ nhớt thấp, tốc độ hoà tan của C_2S tăng. Khi trong pha nóng chảy có chứa kiềm alkali, tốc độ hoà tan của C_2S tăng nhanh, ngay cả khi độ nhớt cao. Trong thực tế, pha nóng chảy của

clinke luôn luôn chứa một hàm lượng kiềm alkali, vì vậy tốc độ hoà tan của C_2S lớn hơn khoảng 3-4 lần so với CaO. Chính vì vậy, đối với phản ứng tạo thành clinke, sự hoà tan của tinh thể CaO trong pha nóng chảy là chậm nhất.

Tốc độ hoà tan của CaO ở 1450^0C: fCaO = 1.710^{-8}m/s. Hạt CaO có kích thước 25μm, ở 1450^0C muốn hoà tan hoàn toàn cần 12 phút. Kích thước tinh thể CaO càng nhỏ, thời gian phản ứng càng nhanh.

Ở 1450^0C, hàm lượng pha nóng chảy tạo thành trong clinke ≈ 25%. Dưới tác dụng của pha nóng chảy, tinh thể CaO và C_2S phản ứng với nhau tạo thành C_3S và kết tinh thành tinh thể nhỏ.

➢ **Ảnh hưởng của K_2O, Na_2O, MgO và SO_3.**

Các chất phụ gia trên, trong hỗn hợp phối liệu của clinke XMP, ảnh hưởng rất lớn đến độ nhớt, sức căng bề mặt và hệ số khuếch tán của pha nóng chảy. Có thể tóm tắt dưới các dạng:

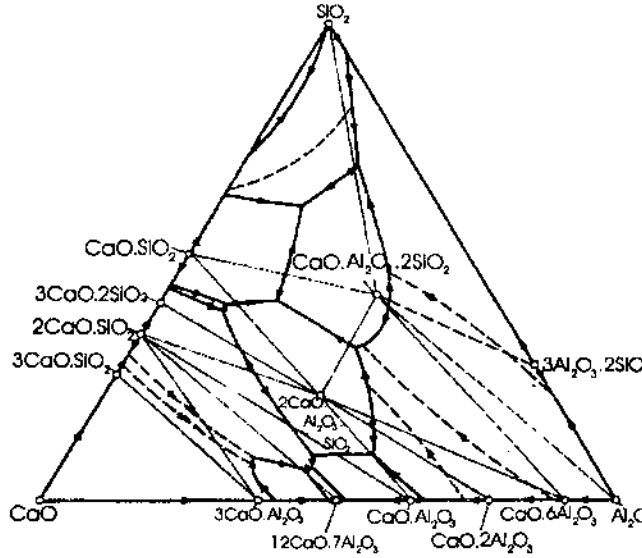
- $K_2O + Na_2O$: σ giảm mạnh, η tăng, } → dẫn đến tốc độ hoà tan của CaO giảm
- $K_2O + Na_2O$ +MgO: σ tăng rất ít, η giảm thấp, } → dẫn đến tốc độ hoà tan của CaO tăng phản ứng tạo Alit tăng.
- SO_3 : σ giảm mạnh, η giảm mạnh, } → dẫn đến tốc độ hoà tan của CaO tăng

Trong pha nóng chảy có chứa MgO, K_2O, Na_2O và SO_3. MgO có tác dụng làm giảm η pha lỏng, SO_3 liên kết với kiềm alkali tạo thành các sunfat kiềm, làm giảm hàm lượng kiềm trong pha nóng chảy, từ đó làm giảm mạnh σ và η pha lỏng, có tác dụng quan trọng tăng nhanh quá trình tạo thành alit.

4.1.6 - Quá trình biến đổi vật chất khi làm lạnh

Khi làm lạnh các khoáng của clinke XMP, chủ yếu là alit sẽ kết tinh từ pha nóng chảy trong zôn kết khối, quá trình kết tinh này xảy ra nhanh hơn rất nhiều, so với sự hoà tan của tinh thể CaO vào pha nóng chảy. Quá trình kết tinh, gồm khả năng tạo mầm kết tinh, cũng như tốc độ kết tinh, phụ thuộc chủ yếu vào thành phần hoá học của sản phẩm nung và tốc độ làm lạnh. Tốc độ làm lạnh càng nhanh, khả năng tạo mầm kết tinh, cũng như tốc độ kết tinh càng nhanh và ngược lại.

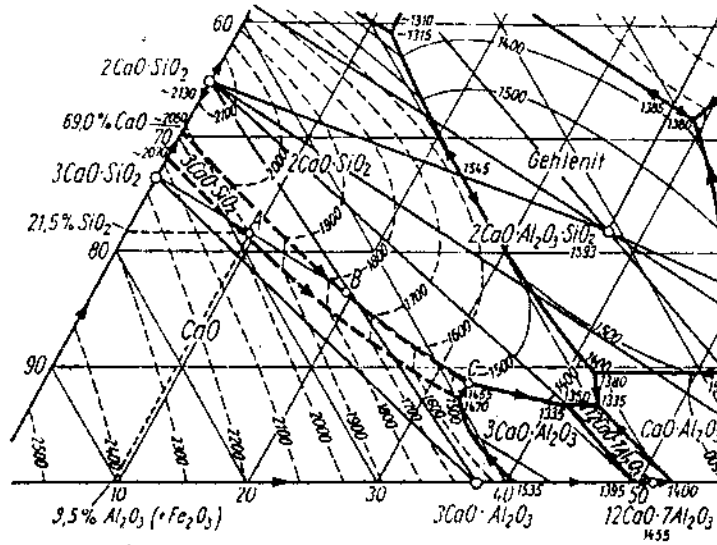
Quá trình kết tinh các thành phần của clinke XMP có thể giải thích dựa theo lý thuyết pha của hệ 3 cấu tử $CaO\_ Al_2O_3\_ SiO_2$.



Hình 2.33: Sơ đồ hệ 3 cấu tử $CaO- Al_2O_3-SiO_2$ theo RANKIN

Để dễ nhận xét, ta khảo sát góc giàu CaO của hệ 3 cấu tử $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (hình 2.34). Vùng của xi măng portland thường, được giới hạn bởi tam giác liên tiếp $C_3S-C_3A-C_2S$. Hợp chất C_2S có phạm vi ổn định trên 1420^0C, từ dạng thù hình $\alpha-C_2S$ chuyển sang dạng $\alpha'-C_2S$. Trong hệ 3 cấu tử, đường nhiệt độ biểu thị mỗi một điểm nóng chảy của hỗn hợp 3 cấu tử. Mũi tên trên giới hạn vùng của phạm vi tồn tại, chỉ quá trình đông cứng khi hạ nhiệt độ. Quan sát quá trình làm lạnh trong hệ 3 cấu tử cho thấy: sự làm lạnh xảy ra càng chậm, sự cân bằng có thể luôn được xác lập.

Trên hình cho thấy, điểm A nằm trong tam giác pha, được tạo thành của các khoáng $C_3S-C_3A-C_2S$. Trước tiên, C_3S tái kết tinh dọc theo đường thẳng C_3S-A đến điểm B, ở trên giới hạn vùng C_3S/C_2S. Ở điểm B, một hỗn hợp C_3S và C_2S được tạo thành. Khi làm lạnh tiếp, xảy ra sự kết tinh của hai pha, dọc theo giới hạn vùng C_3S/C_2S từ điểm B đến điểm C. Ở đây chất nóng chảy thường nghèo hợp chất silicat, mà có xu hướng thành phần của nó là hợp chất aluminat. Tại C (điểm nhánh ở 1455^0C), đạt đến giới hạn vùng kết tinh của C_3A. Ở điểm này tồn tại cân bằng giữa C_3S, C_3A, C_2S và chất nóng chảy còn lại.



Hình 2.34 : Biểu đồ góc giàu CaO của hệ 3 cấu tử CaO- Al_2O_3- SiO_2 (theo RANKIN và SHEPHERD)

Ảnh hưởng chế độ làm lạnh đến tính chất của clinke XMP:

Chế độ làm lạnh của clinke trong phạm vi nhiệt độ cao, có ảnh hưởng rất lớn đến sự tạo thành các khoáng của clinke, từ đó ảnh hưởng đến tính chất của xi măng portland.

Với tốc độ làm lạnh nhanh ($\Delta t/\Delta T$ > 70k/ph):

- Khoáng alit không bị phân huỷ, do đó hàm lượng alit lớn, làm tăng tính chất cường độ của XMP.

- Khoáng C_3A kết tinh trong hỗn hợp tinh thể với C_4AF, do đó phản ứng chậm với nước. Từ đó làm cho xi măng portland đóng rắn chậm.

- Nếu xi măng có hàm lượng MgO cao, MgO sẽ tồn tại trong dung dịch rắn của các khoáng của clinke, hoặc periklaz kết tinh ở dạng tinh thể mịn (<10μm), dẫn đến sự dãn nở MgO sẽ nhỏ, XMP vẫn ổn định thể tích.

- Với clinke XMP giàu khoáng belit (xi măng ít toả nhiệt), có thể tồn tại hàm lượng lớn dạng thù hình α'-C_2S , tạo cho xi măng có cường độ cao hơn ($R_{\alpha'\text{-}C2S} > R_{\beta\text{-}C2S}$).

- Hạt clinke xuất hiện những vết nứt do nội ứng lực, qua đó clinke dễ nghiền, năng lượng nghiền mịn thấp.

Với tốc độ làm lạnh chậm ($\Delta t/\Delta T$ < 20k/ph):

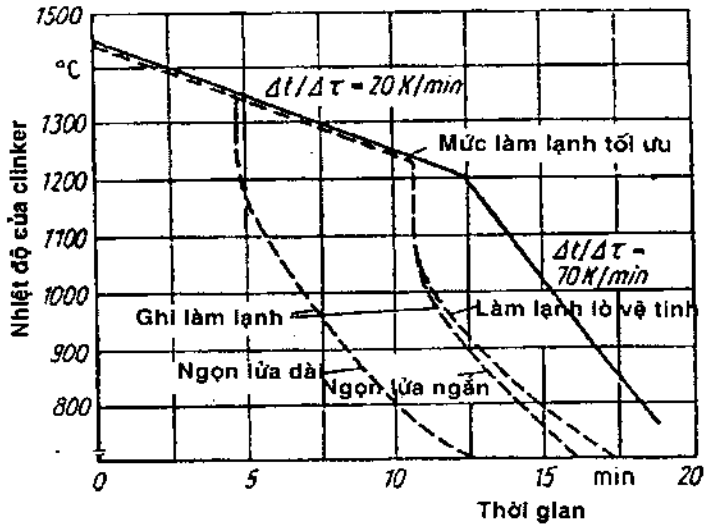
• Khoáng alit bắt đầu bị phân huỷ :$C_3S \rightarrow C_2S$ + CaO tự do, làm giảm hàm lượng alit trong clinke XMP.

• Khoáng C_3A tái kết tinh nhiều (C_3A không tạo hỗn hợp tinh thể với C_4AF), do đó phản ứng nhanh với nước.

• Khoáng β-$C_2S \rightarrow \gamma$-C_2S, tăng thể tích phân tử 10%, làm clinke bị tả vụn thành bột, làm giảm thấp tính chất cường độ của XMP.

• Trong clinke giàu MgO, MgO tái kết tinh ở dạng tinh thể periklaz có kích thước lớn hơn 10μm, từ đó có thể dẫn đến sự giãn nở manhezi...

Chế độ làm lạnh tối ưu đối với clinke giàu alit được giới thiệu trên hình 2.35.



Hình 2.35: Chế độ làm lạnh thích hợp đối với clinke giàu khoáng alit [34,35].

Quá trình làm lạnh clinke trong lò quay xảy ra qua 2 giai đoạn:

+ Clinke sau khi đạt nhiệt độ cực đại ≈ 1450^{0}C trong zôn kết khối, clinke tiếp tục được làm lạnh trong zôn làm lạnh đến nhiệt độ 1300 -1200^{0}C.

+ Giai đoạn 2, sự làm lạnh nhanh clinke xảy ra trong thiết bị làm lạnh (ghi làm lạnh hay lò vệ tinh).

4.1.7 - Nhiệt động hóa học của các phản ứng

Phân tích nhiệt động của quá trình nung nhằm hai mục đích:

- Tính toán quá trình nhiệt động có thể xảy ra của một phản ứng, về enthalpy phản ứng tự do ΔG.

- Tính toán tiêu tốn nhiệt lý thuyết để sản xuất 1kg sản phẩm nung, từ enthalpy phản ứng làm cơ sở cho cân bằng nhiệt.

✓ **Enthalpy phản ứng tự do.**

Có thể nhận biết được khả năng tiến hành một phản ứng hóa học, của hỗn hợp phối liệu có thành phần khác nhau, từ đại lượng của enthalpy phản ứng tự do ΔG = f(T). Tính toán ΔG theo phương trình của GIBBS-HELMHOLTZ [36] :

$$\Delta G_T^O = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta C_p dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta C_p dT}{T}$$

Để tính toán ΔG, yêu cầu theo những dữ liệu sau:

- Enthalpy tạo thành của vật liệu vào và sản phẩm, từ những nguyên tố dưới điều kiện tiêu chuẩn ΔH_{298}^0.

- Entropy của vật liệu vào và sản phẩm, dưới những điều kiện tiêu chuẩn ΔS_{298}^0.

- Phương trình phụ thuộc của nhiệt độ vào nhiệt lượng riêng của vật liệu vào và sản phẩm Cp = f(T).

- **Tiêu tốn nhiệt lý thuyết trong quá trình nung clinke XMP**

Để nung hỗn hợp phối liệu thành clinke, cần phải tiêu tốn một nhiệt lượng xác định. Nhiệt lượng tiêu tốn lý thuyết để nung clinke, liên quan đến enthalpy phản ứng. Nhiệt lượng phân hủy và nhiệt lượng tạo thành, cần thiết cho tính toán được giới thiệu trên bảng 2.19.

Bảng 2.19 : Enthalpy phản ứng

Hợp chất	Phản ứng	Δh_{25}	
		kj/kg	kcal/kg
Kaolinit	$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \Leftrightarrow Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$	+780	+186
Montmorillonit	Sự tách nước của Montmorillonit	+245	+58,5
Illit	Sự tách nước của Illit	+180	+43,2
$MgCO_3$	$MgCO_3 \Leftrightarrow MgO + CO_3$	+1395	+333
$CaCO_3$	$CaCO_3 \Leftrightarrow CaO + CO_3$	+1780	+425
Metakaolin	$Al_2O_3.2SiO_2 \Leftrightarrow Al_2O_3 + 2SiO_2$	-785	-187
α-CS	$CaO + SiO_2 \Leftrightarrow \alpha\text{-}CaO.SiO_2$	-725	-173
β-CS	$CaO + SiO_2 \Leftrightarrow \beta\text{-}CaO.SiO_2$	-765	-183
C_3S_2	$3CaO + 2SiO_2 \Leftrightarrow 3CaO.2SiO_2$	-685	-164
$\beta\text{-}C_2S$	$2CaO + SiO_2 \Leftrightarrow \beta\text{-}2CaO.SiO_2$	-732	-175
C_3S	$3CaO + SiO_2 \Leftrightarrow 3CaO.SiO_2$	-495	-118
C_3S	$2CaO.SiO_2 + CaO \Leftrightarrow 3CaO.SiO_2$	+35	+8
CA	$CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 \Leftrightarrow CaO.Al_2O_3$	-100	-24
$C_{12}A_7$	$12CaO + 7\alpha\text{-}Al_2O_3 \Leftrightarrow 12CaO.7Al_2O_3$	-42	-10
C_3A	$3CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 \Leftrightarrow 3CaO.Al_2O_3$	+75	+18
CA_2	$CaO + 2\alpha\text{-}Al_2O_3 \Leftrightarrow CaO.2Al_2O_3$	-68	-16
C_2F	$2CaO + \alpha\text{-}Fe_2O_3 \Leftrightarrow 2CaO.Fe_2O_3$	-114	-27
C_4AF	$4CaO + \alpha\text{-}Al_2O_3 + \alpha\text{-}Fe_2O_3 \Leftrightarrow 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	-69	-16
Pha nóng chảy	54,8%CaO; 22,7%Al_2O_3;16,5%Fe_2O_3;6,0%SiO_2	+406	+97 *)
$CaSO_4.2H_2O$	$CaSO_4.2H_2O \Leftrightarrow CaSO_4.0,5H_2O + 1,5H_2O$	+496	+118
$CaSO_4.0,5H_2O$	$CaSO_4.0,5H_2O \Leftrightarrow CaSO_4 + 0,5H_2O$	+205	+49
$CaSO_4$	$CaSO_4 \Leftrightarrow CaO + SO_2 + 0,5O_2$	+3600	+862

Δh_{25} : Liên quan đến 1 kg của hợp chất nêu ở mục 1. Ví dụ Δh_{25} C_3S = -118 kcal/kg C_3S; *) Pha nóng chảy ở 1345°C

4.2 - NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH NUNG LUYỆN VÀ CHẤT LƯỢNG CỦA CLINKE XI MĂNG PORTLAND

4.2.1 - Thành phần hóa học của phối liệu

Phối liệu nung clinke XMP gồm các cấu tử chính CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Nếu trong phối liệu hàm lượng CaO cao, tít của phối liệu ($CaCO_3$, $MgCO_3$) cao làm cho:

- Hệ số KN cao, quá trình nung luyện clinke sẽ tạo thành nhiều khoáng C_3S, nếu CaO kết hợp bão hòa hoàn toàn với SiO_2, do đó chất lượng clinke tăng lên. Tuy nhiên muốn CaO kết hợp hoàn toàn với SiO_2 tạo thành C_3S, yêu cầu nhiệt độ nung cao, thời gian nung lâu hơn, tiêu tốn nhiệt năng lớn. Điều đó có ảnh hưởng đến độ bền của lò và năng suất lò.

▪ Nếu trong phối liệu hàm lượng SiO_2 cao, modul n tăng, trong clinke sẽ chứa nhiều khoáng silicat (C_3S và C_2S), clinke sẽ đạt chất lượng cao. Nhưng đồng thời khoáng nóng chảy lại giảm, pha lỏng thấp, phối liệu khó kết khối trong quá trình nung luyện.

▪ Nếu trong phối liệu hàm lượng Al_2O_3 cao, modul p tăng, hàm lượng pha lỏng giảm, độ nhớt pha lỏng lớn, phối liệu khó kết khối, quá trình tạo khoáng alit sẽ khó khăn, clinke sẽ chứa nhiều CaO tự do. Đồng thời, trong clinke sẽ tạo nhiều khoáng C_3A, xi măng đóng rắn nhanh, tỏa nhiều nhiệt, không bền trong môi trường ăn mòn sunfat.

Đối với clinke XMP thường, phải khống chế thành phần hóa học của phối liệu như thế nào, để clinke có các hệ số và modul nằm trong giới hạn:

KN = 0,85 - 0,92;
n = 1,7 - 2,5;
p = 1,2 - 1,8.

4.2.2 - Độ mịn của hỗn hợp phối liệu

Độ mịn của hỗn hợp phối liệu, có liên quan chặt chẽ đến động học phản ứng quá trình tạo khoáng clinke khi nung. Nếu hỗn hợp phối liệu có độ mịn càng cao, động học phản ứng tạo khoáng clinke khi nung càng nhanh, càng hoàn toàn, chất lượng clinke càng tốt. Thường yêu cầu độ mịn của phối liệu 5-7%, tính theo lượng còn lại trên sàng $N^0_{-}009$. Nếu phối liệu có độ mịn thấp, kích thước hạt phối liệu > 100μm, kèm theo độ đồng nhất kém. Động học phản ứng quá trình tạo khoáng clinke xảy ra khó khăn, không hoàn toàn, hàm lượng C_3S ít, hàm lượng CaO tự do tăng, chất lượng clinke thấp.

4.2.3 - Chế độ nung luyện clinke

Nhiệt độ nung và thời gian nung có ảnh hưởng quan trọng đến chất lượng của clinke. Đối với clinke XMP, nhiệt độ nung clinke trong zôn kết khối dao động 1300 – 1450 - 1300°C, với thời gian nung trong khoảng 20 - 30 phút. Với nhiệt độ nung và thời gian nung trên, quá trình tạo khoáng sẽ hoàn toàn, chất lượng clinke tốt.

Ngược lại, nhiệt độ nung càng thấp, thời gian nung vật liệu trong zôn kết khối ngắn, quá trình tạo khoáng xảy ra không hoàn toàn, tồn tại nhiều CaO tự do, chất lượng clinke giảm. Mặt khác, nếu nhiệt độ nung quá cao, thời gian lưu vật liệu trong zôn kết khối lâu, có khả năng 1 số khoáng bị

phân hủy khi nung, clinke kết khối với độ sít đặc cao, tiêu tốn nhiều nhiệt năng, năng suất lò giảm, clinke thu được khó nghiền.

Ngoài những yếu tố cơ bản trên, chất lượng clinke được tạo thành trong quá trình nung còn phụ thuộc nhiều yếu tố khác như:

- Chế độ vận hành lò.
- Phương pháp sản xuất .
- Chế độ làm lạnh clinke.
- Loại nhiên liệu sử dụng .

Để tăng nhanh quá trình tạo alit trong zôn kết khối, người ta thực hiện phương pháp nung nhanh, bằng cách pha vào phối liệu một lượng phụ gia khoáng hóa hoặc tăng nhiệt độ nung.

Ví dụ: Phối liệu nung clinke gồm đá vôi và đất sét có hệ số KN = 0,95 khi nung ở các nhiệt độ sau:

– t = 1600°C kết thúc việc tạo khoáng sau 5-10 phút.

– t = 1700 - 1800°C kết thúc việc tạo khoáng sau 1 phút.

– t = 1900 - 2000°C kết thúc việc tạo khoáng sau 1 giây

Tuy nhiên trong thực tế, người ta không nung ở nhiệt độ quá cao như trên, vì một số khoáng dễ bị phân hủy, giảm chất lượng clinke, clinke thu được khó nghiền, tốn nhiều nhiệt năng, ảnh hưởng đến độ bền của lò và các thiết bị khác.

4.3 - CÁC LOẠI LÒ NUNG CLINKE XI MĂNG PORTLAND

4.3.1 - Lò quay nung clinke xi măng portland theo phương pháp ướt

Lò quay nung clinke XMP theo phương pháp ướt, còn gọi là lò quay có thiết bị trao đổi nhiệt. Cấu tạo lò là một ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng một góc $\alpha = 3 - 5^\circ$ so với mặt phẳng nằm ngang, tỷ lệ giữa L/D = 30 - 40 lần, tốc độ quay 35-70cm/s. Lò quay nung clinke theo phương pháp ướt thường có các loại sau :

D xL=3 x100m; 3,6 x120m; 4 x150m; 4,5 x170m; 5 x185m, 7 x 270m

Lò quay nung clinke XMP theo phương pháp ướt được giới thiệu trên hình 2.36.

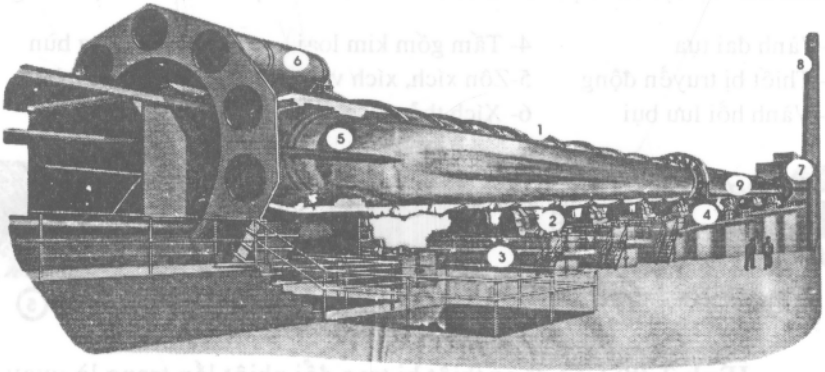
Toàn bộ chiều dài lò quay tựa trên hệ thống bệ đở con lăn, được đặt trên các trụ lò bằng bê tông cốt thép, số trụ lò nhiều hay ít phụ thuộc vào chiều dài và đường kính lò.

Lò làm việc theo nguyên tắc ngược chiều. Nguyên liệu vào đầu cao của lò, clinke ra đầu thấp của lò. Nhiên liệu và không khí đi vào đầu thấp của lò. Quá trình cháy và sự trao đổi nhiệt xảy ra dọc theo chiều dài lò.

Do nhiên liệu được đốt cháy, phối liệu và nhiên liệu đi ngược chiều nhau. Kết quả là phối liệu được đốt nóng từ nhiệt độ thường đến nhiệt độ kết khối 1400-1450 °C, còn nhiệt độ của khí nóng giảm dần theo chiều dài lò. Khí thải thoát ra ống khói; nhiệt độ khí thải khoảng 180-220°C.

Dựa vào chiều dài lò quay, nhiệt độ của phối liệu và dòng khí, người ta phân chia lò thành 6 zôn: zôn sấy, zôn đốt nóng, zôn phân hủy, zôn tỏa nhiệt, zôn kết khối, zôn làm lạnh. Chiều dài từng zôn không hoàn toàn cố định mà thay đổi phụ thuộc vào điều kiện sử dụng nguyên liệu, nhiên liệu, trình độ vận hành của công nhân, thường phân chia như sau :

- Zôn sấy và zôn đốt nóng chiếm 50 - 60% chiều dài lò
- Zôn phân hủy (decarbonat hóa) chiếm 20 - 23%
- Zôn tỏa nhiệt chiếm 5 - 7%
- Zôn kết khối chiếm 10 - 15%
- Zôn làm lạnh chiếm 2 - 4%



Hình 2.36: Lò quay nung clinke XMP theo phương pháp ướt

1.Vỏ lò;	4. Hệ thống truyền động	7.Buồng lắng bụi
2. Bệ gallé	5.Vòi phun nhiên liệu	8. Ống khói
3. Trụ đở bằng bê tông	6. Thiết bị làm lạnh	9. Hệ thống xích trao đổi nhiệt

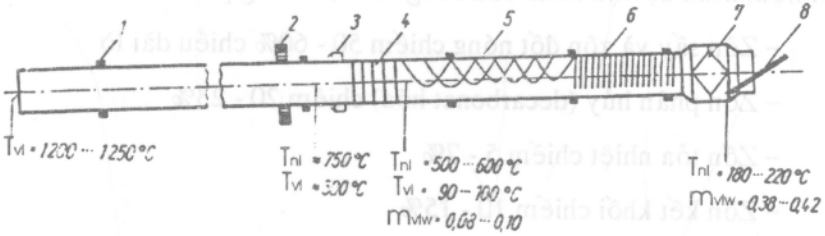
Để đảm bảo tuổi thọ của lò và giảm tổn thất nhiệt ra môi trường xung quanh, trong lò thường lót gạch chịu lửa. Tùy theo tính chất của từng zôn mà sử dụng các loại gạch chịu lửa khác nhau, như : gạch cao alumin, gạch crom-manhezi...

Để tăng hiệu quả trao đổi nhiệt trong lò, người ta thường lắp các thiết bị trao đổi nhiệt bên trong của các zôn sấy, zôn đốt nóng, zôn phân hủy, như (hình 2.37):

- Xích trao đổi nhiệt (phổ biến).
- Các tấm gốm kim loại trao đổi nhiệt

Tác dụng:

- Tăng bề mặt trao đổi nhiệt cho vật liệu
- Cản bụi mang ra ngoài
- Va đập và tạo viên phối liệu
- Vận chuyển phối liệu đều đặn, liên tục.



Hình 2.37: Mặt cắt dọc lò và cách bố trí thiết bị trao đổi nhiệt trong lò

1-Vành đai tựa	4- Tấm gốm kim loại	7-Khoang bùn
2- Thiết bị truyền động	5-Zôn xích, xích võng xoắn	8-Ống dẫn bùn
3- Vành hồi lưu bụi	6- Xích thỏng	

Hình 2.38: Các dạng thiết bị trao đổi nhiệt lắp trong lò quay, phương pháp ướt

1&2-Tấm gốm kim loại	4- Xích võng
3- Xích thỏng	5- Xích võng xoắn

Sự phân bố nhiệt độ và sự truyền nhiệt trong lò quay:

Sự truyền nhiệt của ngọn lửa và của sản phẩm cháy lên vật liệu nung và tường lò có thể xảy ra dưới 3 dạng khác nhau:

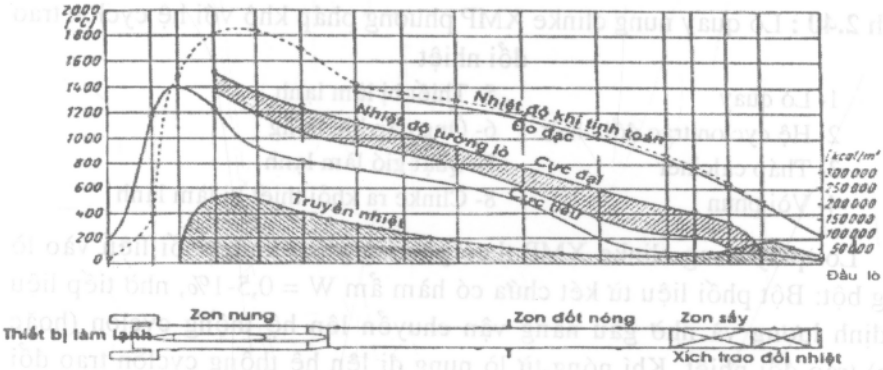
- Sự bức xạ của ngọn lửa (ngọn lửa phát sáng).

- Sự bức xạ của khí cháy (ngọn lửa không phát sáng).

- Truyền nhiệt đối lưu (sự tiếp xúc giữa khí thải với phối liệu trong zôn đốt nóng, mà trước hết là zôn sấy).

Do sản phẩm nung chỉ chiếm một phần tiết diện nhỏ trong lò quay, vì vậy phần lớn nhiệt lượng truyền cho tường lò, chỉ có một phần nhỏ nhiệt lượng truyền trực tiếp cho sản phẩm nung. Theo GYGI, người ta tính được sự truyền nhiệt trong một giờ trong zôn kết khối là 200.000 kcal/m^2.

Sự phân bố nhiệt độ và sự truyền nhiệt trong lò quay phương pháp ướt có mắt xích trao đổi nhiệt được giới thiệu trên hình 2.39.



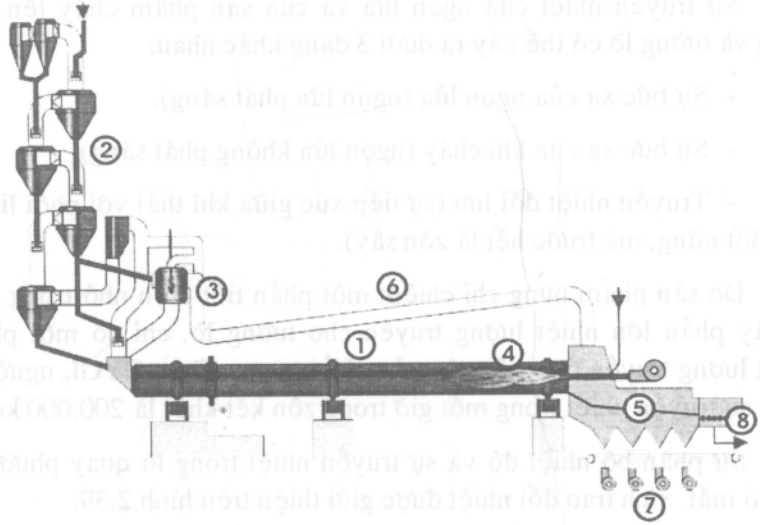
Hình 2.39: Sơ đồ phân bố nhiệt độ và sự truyền nhiệt trong lò quay phương pháp ướt

4.3.2 - Lò quay nung clinke XMP theo phương pháp khô

Về cấu tạo thân lò và nguyên tắc làm việc ngược chiều, như lò quay nung clinke XMP theo phương pháp ướt. Tuy nhiên cũng có những điểm khác nhau:

Kích thước lò ngắn hơn so với lò quay nung clinke XMP phương pháp ướt, tỷ lệ L/D = 15-17 lần, phổ biến là lò có các kích thước : DxL= 3,5x50m; 4x60m; 5x75m ; 6x90m. Sơ đồ cấu tạo lò quay nung

clinke XMP phương pháp khô với cyclon trao đổi nhiệt được giới thiệu trên hình 2.40.

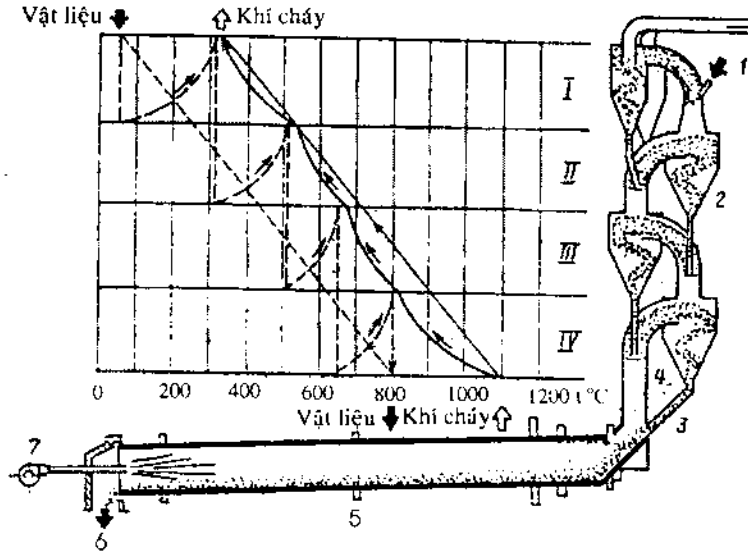


Hình 2.40 : Lò quay nung clinke XMP phương pháp khô với hệ cyclon trao đổi nhiệt

1- Lò quay	5- Thiết bị làm lạnh
2- Hệ cyclon trao đổi nhiệt	6- Ống dẫn khí nóng
3- Tháp calciner	7- Quạt gió làm lạnh
4- Vòi phun	8- Clinke ra khỏi thiết bị làm lạnh

Lò quay nung clinke XMP theo phương pháp khô, phối liệu vào lò dạng bột: Bột phối liệu từ két chứa có hàm ẩm W = 0,5-1%, nhờ tiếp liệu vít định lượng và nhờ gầu nâng vận chuyển lên hệ thống cyclon (hoặc tháp) trao đổi nhiệt. Khí nóng từ lò nung đi lên hệ thống cyclon trao đổi nhiêt. Phối liệu và dòng khí nóng chuyển động ngược chiều, do tác dụng của dòng khí, phối liệu trong cyclon luôn luôn ở trạng thái lơ lửng. Vì vậy, sự tiếp xúc giữa dòng khí nóng và phối liệu tốt hơn, nhờ đó quá trình trao đổi nhiệt giữa dòng khí nóng và phối liệu tốt hơn. Hệ thống cyclon (hoặc tháp) trao đổi nhiệt đặt phía đầu cao của lò, có thể là hệ 3 bậc, 4 bậc hoặc nhiều bậc. Ở mỗi cyclon (hoặc tháp) phối liệu và dòng khí có nhiệt độ xác định, nhiệt độ của phối liệu được tăng dần từ trên xuống dưới, nhiệt độ của dòng khí nóng giảm dần theo chiều từ dưới lên (từ cyclon bậc 4 lên cyclon bậc 1). Nhiệt độ bột phối liệu từ hệ cyclon đi vào đầu cao của lò: 950 -1000°C, nhiệt độ khí thải ra khỏi cyclon bậc 1 : 300 - 350°C. Phối liệu ra khỏi cyclon bậc 4, tiếp tục vào lò nung thực hiện quá trình nung. Sự

phân bố nhiệt độ và sự truyền nhiệt của hệ cyclon trao đổi nhiệt được nêu trên hình 2.41.



Hình 2.41: Sơ đồ phân bố nhiệt độ và sự truyền nhiệt trong hệ cyclon trao đổi nhiệt

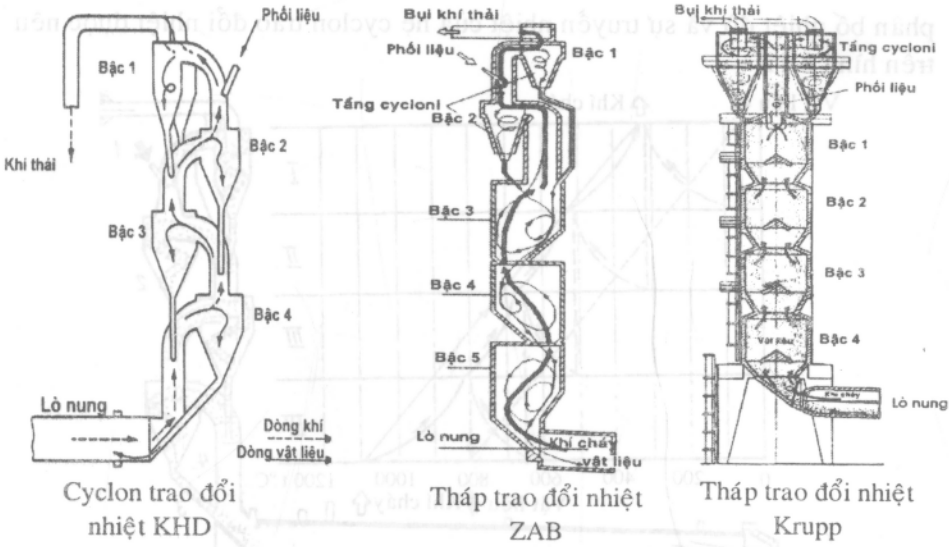
1-Nạp phối liệu ; 2- Hệ cyclon trao đổi nhiệt ; 3-Ống dẫn vật liệu vào lò quay ; 4-Ống dẫn khí nóng lên hệ cyclon ; 5- Lò quay ; 6- Clinke ra khỏi lò ; 7- Vòi phun.

Hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt có hai dạng cơ bản : cyclon trao đổi nhiệt và tháp trao đổi nhiệt (hình 2.42).

Để tăng cường quá trình nung luyện, nhằm nâng cao năng suất của lò nung, đặc biệt giảm nhiệt năng tiêu tốn riêng (theo tính toán lý thuyết q= 700 kcal/kgclinke); từ năm 1970 nhiều nước đã nghiên cứu cải tạo thiết bị trao đổi nhiệt (hình2.43) theo các hướng sau :

+ Tăng cường phản ứng phân hủy nhiệt của đá vôi (decarbonat) trong thiết bị trao đổi nhiệt (tháp calciner), nhằm tăng nhanh quá trình nung tạo khoáng clinke, tăng năng suất lò, đồng thời rút ngắn chiều dài lò nung.

+ Tận dụng nhiệt khí thải của thiết bị làm lạnh clinke cung cấp cho tháp calciner, nhằm làm giảm nhiệt tiêu tốn riêng cho quá trình nung.

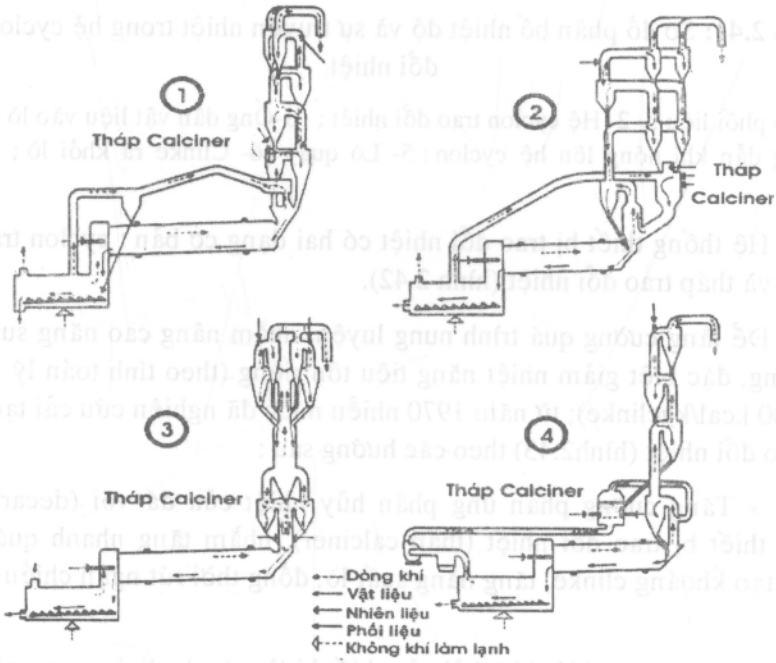


Cyclon trao đổi nhiệt KHD

Tháp trao đổi nhiệt ZAB

Tháp trao đổi nhiệt Krupp

Hình 2.42 : Các dạng cyclon và tháp trao đổi nhiệt



Hình 2.43 : Sơ đồ cấu tạo của các lò nung có hệ calciner khác nhau

1-Hệ Calciner SF 3- Hệ Calciner Prepol

2- Hệ Calciner RSP 4-Hệ Calciner MFC

Tùy thuộc vào cấu tạo của các lò nung có hệ calciner khác nhau, dẫn đến tiêu tốn nhiệt lượng riêng khác nhau (bảng 2.20).

Bảng 2.20: Thông số kỹ thuật của lò nung clinke XMP theo phương pháp khô, với các loại calciner khác nhau

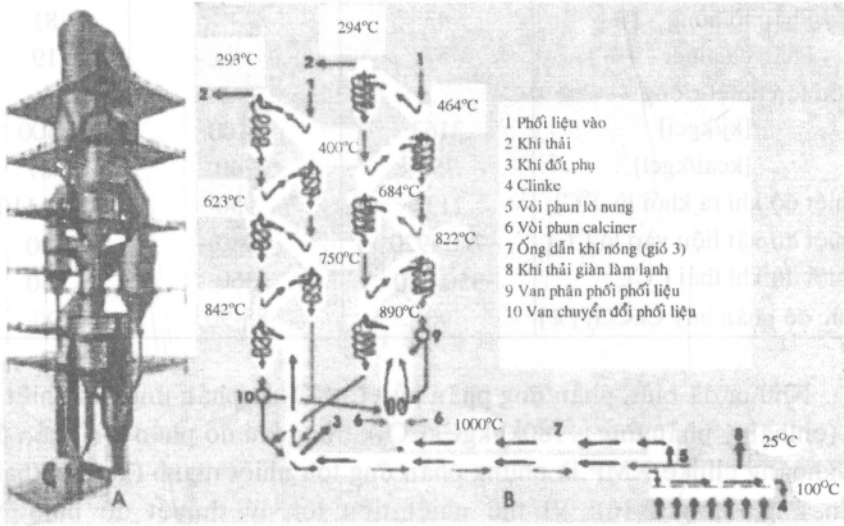
Thông số kỹ thuật	Các hệ calciner theo tài liệu		
	SF [38]	RSP [39]	MFC [37]
Kích thước lò nung [m]	3,9X51,4	3,85X76	4,5x93
Kích thước Calciner [m]	-	-	4,0x4,5
Năng suất clinke [tấn/ngày]	2075	2850	3000
Nhiên liệu tiêu tốn			
- Toàn hệ thống lò [kg/h]	7000	-	10500
- Phần lò nung [%]	43	-	81
- Phần calciner [%]	57	-	19
Tiêu tốn nhiệt riêng			
[kj/kgcl]	3163	3100	3300
[kcal/kgcl]	755	740	787
Nhiệt độ khí ra khỏi lò [°C]	1133	950	1000–1100
Nhiệt độ vật liệu vào lò [°C]	780–920	940	900
Nhiệt độ khí thải [°C]	350-380	360	340
Mức độ phân hủy $CaCO_3$ [%]	90	85-90	90

Như ta đã biết, phản ứng phân hủy $CaCO_3$ là phản ứng thu nhiệt rất lớn (enthalpy phản ứng :1780kj/kg$CaCO_3$), trong khi đó phần lớn phản ứng tạo khoáng clinke XMP là những phản ứng tỏa nhiệt mạnh (xem enthalpy phản ứng, bảng 2.16). Vì thế nhiệt tiêu tốn lý thuyết để nung vôi (qltCaO =2500-3100kj/kgCaO), lớn hơn rất nhiều, so với nhiệt tiêu tốn lý thuyết để nung clinke XMP (qltcl.=1600–1800kj/kgCl). Chính vì vậy, khi khoa học kỹ thuật ngày càng phát triển, ngày nay người ta có xu hướng cải tạo hệ thống cyclon trao đổi nhiệt với tháp calciner ngày càng hoàn chỉnh, ưu việt hơn. Nhằm mục đích, quá trình phân hủy đá vôi xảy ra chủ yếu trong tháp calciner đạt 90–95%, làm giảm thấp nhiệt năng tiêu tốn riêng, đồng thời rút ngắn chiều dài lò nung, mang lại hiệu quả kinh tế, kỹ thuật tốt hơn. Trên hình 2.44, giới thiệu lò quay nung clinke XMP theo phương pháp khô, với 2 hệ cyclon trao đổi nhiệt song song có tháp calciner- SLC. Hai hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt song song :

* Hệ thống trao đổi nhiệt thứ nhất, được cung cấp nhiệt từ khí cháy của lò quay nung clinke XMP đi lên, thực hiện quá trình gia nhiệt cho phối liệu.

* Hệ thống trao đổi nhiệt thứ hai, được cung cấp nhiệt từ khí nóng đi lên của thiết bị làm lạnh (nhiệt độ khoảng 900°C), ngoài ra còn có béc đốt nhiên liệu phụ, đặt tại tháp calciner, nhờ đó dễ dàng điều chỉnh nhiệt độ theo yêu cầu.

Đặc điểm của hệ thống lò nung này, là ngoài giảm thấp nhiệt năng tiêu tốn riêng, giảm kích thước lò; còn nâng cao năng suất của lò nung, có thể đạt tới 10.000 tấn clinke/ngày; cũng như dễ dàng tách kiềm alkali và sunfua, trong sản xuất xi măng yêu cầu hàm lượng kiềm alkali thấp.



Hình 2.44 : Sơ đồ cấu tạo lò quay nung clinke XMP với 2 hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt song song- SLC

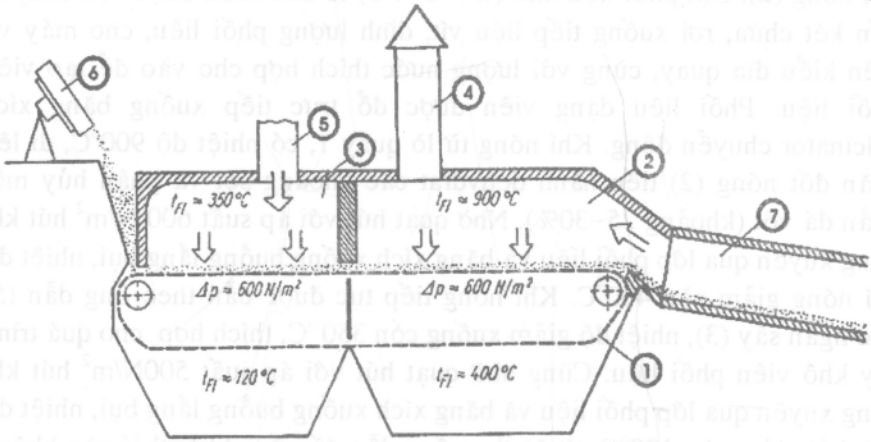
A : Cấu tạo 2 hệ thống thiết bị trao đổi nhiệt song song;

B : Sơ đồ nguyên lý làm việc của hệ lò quay nung clinke XMP phương pháp khô - SLC

4.3.3 - Lò quay nung clinke xi măng portland theo phương pháp bán khô

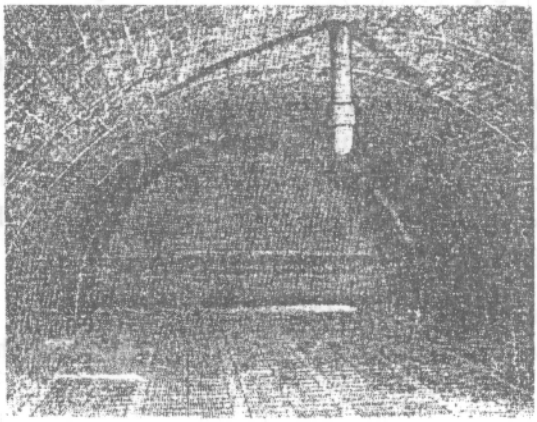
Lò quay nung clinkeXMP phương pháp bán khô, với mục đích sử dụng nhiệt trong lò nung tốt hơn lò quay phương pháp ướt. Trong lò quay phương pháp ướt nhiệt lượng tiêu tốn cho quá trình sấy và đốt nóng phối liệu rất lớn, mặt khác zôn sấy và zôn đốt nóng chiếm 50–60% chiều dài

lò. Năm 1930 thiết bị nung mang tên lò nung LEPOL (từ ngữ kết hợp giữa tên nhà phát minh LELLEP và hãng sản xuất POLYSIUS) ra đời: Lò quay nung clinke XMP với băng xích calcinator.



Hình 2.45 : Lò quay nung clinke XMP với băng xích calcinator

1-Băng xích ; 2-Zôn đốt nóng ; 3-Zôn sấy; 4- Ống khói ; 5- Khí nóng ; 6- Máy vê viên ; 7-Lò quay.



Hình 2.46 : Ảnh băng xích calcinator, phần zôn đốt nóng

Phương pháp lò quay nung clinke XMP với băng xích calcinator yêu cầu phối liệu vào lò ở dạng viên. Hỗn hợp phối liệu được chuẩn bị theo phương pháp khô với hàm ẩm < 1%. Tiếp theo cho thêm nước vào phối liệu để tạo thành viên, bằng phương pháp trống quay, hay phương pháp đĩa quay, có hàm ẩm từ 10–16%, kích thước viên phối liệu d = 10–15mm.

Nguyên tắc làm việc của thiết bị gia nhiệt băng xích calcinator:

Băng xích calcinator được chia thành 2 ngăn là ngăn sấy (3) và ngăn đốt nóng (2). Bột phối liệu khô (w = 0–1%) từ silo chứa được vận chuyển đến két chứa, rơi xuống tiếp liệu vít, định lượng phối liệu, cho máy vê viên kiểu đĩa quay, cùng với lượng nước thích hợp cho vào để tạo viên phối liệu. Phối liệu dạng viên được đổ trực tiếp xuống băng xích calcinator chuyển động. Khí nóng từ lò quay 1, có nhiệt độ 900°C, đi lên ngăn đốt nóng (2) tiến hành dehydrat các khoáng sét và phân hủy một phần đá vôi (khoảng 25–30%). Nhờ quạt hút với áp suất 600 N/m^2 hút khí nóng xuyên qua lớp phối liệu và băng xích xuống buồng lắng bụi, nhiệt độ khí nóng giảm còn 400°C. Khí nóng tiếp tục được dẫn theo ống dẫn (5) vào ngăn sấy (3), nhiệt độ giảm xuống còn 350°C, thích hợp cho quá trình sấy khô viên phối liệu. Cũng nhờ quạt hút với áp suất 500N/m^2 hút khí nóng xuyên qua lớp phối liệu và băng xích xuống buồng lắng bụi, nhiệt độ khí thải giảm còn 120°C, từ đó theo ống dẫn đến ống khói thải vào không khí.

Chiều dày lớp viên phối liệu trên băng xích khoảng 15–20 cm, nó phải được phân bố đều trên bề mặt băng xích. Nếu lớp viên phối liệu mỏng, hoặc không phân bố đều trên bề mặt băng xích, những chỗ băng xích trống dưới tác dụng của khí nóng rất dễ bị ăn mòn. Tốc độ chuyển động của băng xích khoảng 1cm/s, tùy thuộc chiều dài của băng, mà thời gian lớp viên phối liệu lưu lại trên băng tương ứng thích hợp. Đối với lò quay nung clinke XMP phương pháp bán khô với băng xích calcinator, nhiệt lượng tiêu tốn riêng khoảng 3500–3700 kj/kgcl. Trên bảng 2.21, nêu lên các thông số kỹ thuật của các thiết bị đặc trưng, của phương pháp bán khô với băng xích calcinator.

Tuy nhiên, so sánh giữa lò quay phương pháp khô với cyclon trao đổi nhiệt và lò quay phương pháp bán khô với băng xích calcinator còn những tồn tại :

* Nhiệt năng tiêu tốn riêng lớn hơn.

* Phối liệu cần phải tạo viên, công nghệ phức tạp hơn.

* Băng xích calcinator làm việc ở nhiệt độ cao, thiết bị mau bị hư hỏng.

Hiện nay phương pháp bán khô lò quay với băng xích calcinator, ít được phát triển.

Bảng 2.21: Các thông số kỹ thuật của lò quay phương pháp bán khô với băng xích calcinator

Thiết bị	Kích thước lò D.L [m]	D trong [m]	Kích thước băng xích B.L [m]	Phương pháp chuẩn bị phối liệu	Hàm ẩm %	Năng suất t/h	Thời gian
1	3,40 . 40	3,00	3,0 . 12,8	Vê viên trống quay	13,0	18,0	1950
2	3,60 . 40	3,60	3,0 . 21,7	Vê viên đĩa quay	12,5	24,5	1960
3	4,00 . 60	4,00	4,2 . 24,0	Vê viên đĩa quay	15,0	38,0	1964
4	4,00 . 58,5	4,40	4,3 . 28,0	Vê viên đĩa quay	14,5	42,0	1967
5	4,50 . 58	4,50	4,25 . 25,0	Vê viên đĩa quay	13,0	50,0	1967
6	4,00 . 60	4,00	3,9 . 29,0	Vê viên đĩa quay	13,0	55,0	1975

4.3.4 - Thiết bị làm lạnh clinke

Thiết bị làm lạnh phải thỏa mãn hai yêu cầu trong quá trình nung clinke :

+ Làm lạnh clinke đến nhiệt độ yêu cầu về kỹ thuật (để vận chuyển, lưu chứa, gia công).

+ Hoàn lưu một phần không khí làm lạnh hoặc khí cháy. Vì nhiệt hoàn lưu đạt được trong quá trình làm lạnh, có ảnh hưởng cơ bản đến tiêu tốn nhiệt lượng riêng trong toàn bộ quá trình nung clinke.

Thiết bị làm lạnh clinke gồm những dạng cơ bản sau:

+ Dạng lò quay con.

+ Dạng tháp đứng.

+ Dạng lò vệ tinh.

+ Dạng ghi làm lạnh.

Trong công nghiệp hiện đại được sử dụng phổ biến là: thiết bị làm lạnh lò vệ tinh và ghi làm lạnh.

4.3.4.1 - Thiết bị làm lạnh lò vệ tinh

Thiết bị làm lạnh lò vệ tinh có cấu tạo gồm nhiều lò con (9–11 lò con) được lắp trực tiếp vào vỏ lò quay ở phần cuối zôn làm lạnh. Trong các lò con thường được lắp xích trao đổi nhiệt (xích thỏng hay xích võng), hoặc tấm kim loại trao đổi nhiệt, nhằm tăng cường quá trình trao đổi nhiệt giữa không khí làm lạnh với clinke.

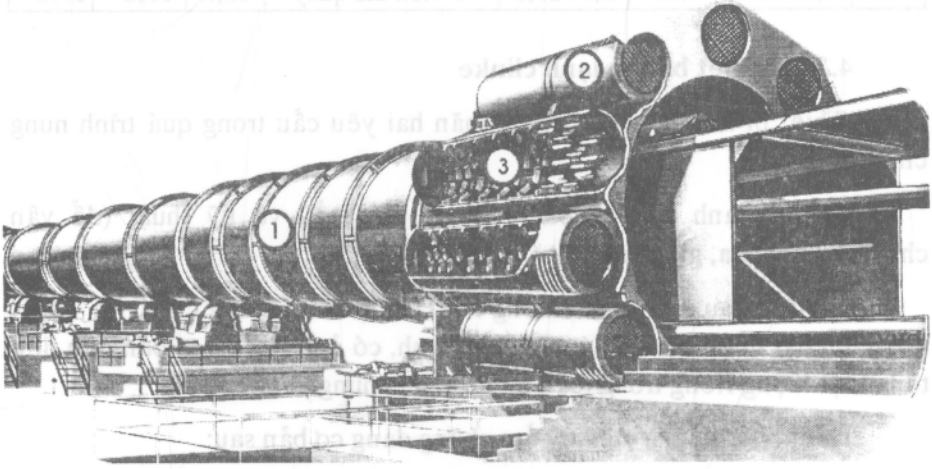
Thiết bị làm lạnh lò vệ tinh thường chỉ đạt công suất: 800-1000 tấn/ngày, vì các lò vệ tinh không thể chế tạo lớn, làm cho trọng lượng lò quá nặng. Thiết bị làm lạnh lò vệ tinh có những tồn tại :

+ Gây tiếng ồn.

+ Nhiệt độ clinke ra khỏi lò cao, mặc dù có làm lạnh bằng nước, khoảng 200°C.

+ Các chi tiết máy bị mài mòn cao.

Tuy nhiên thiết bị làm lạnh lò vệ tinh, có ưu điểm là vốn đầu tư cơ bản và chi phí sản xuất thấp.



Hình 2.47 : Thiết bị làm lạnh lò vệ tinh

1-Lò quay 2-Lò vệ tinh 3-Tấm kim loại trao đổi nhiệt

4.3.4.2 - Thiết bị ghi làm lạnh

Trong công nghiệp hiện đại, thiết bị ghi làm lạnh được sử dụng thích hợp nhất, để làm lạnh clinke đạt hiệu suất cao và có thể điều chỉnh tốc độ làm lạnh hợp lý, theo công suất yêu cầu.

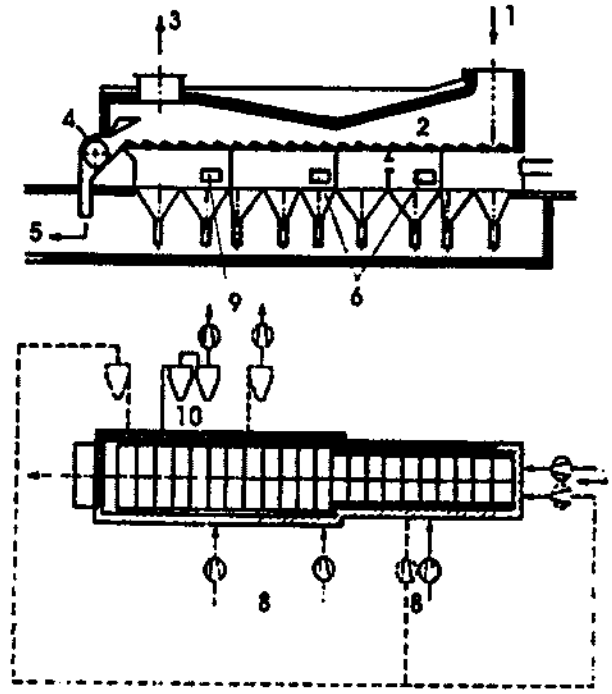
Thiết bị ghi làm lạnh có các dạng:

+ Sàn ghi nằm ngang.

+ Sàn ghi nghiêng.

+ Sàn ghi liên hợp nghiêng và nằm ngang.

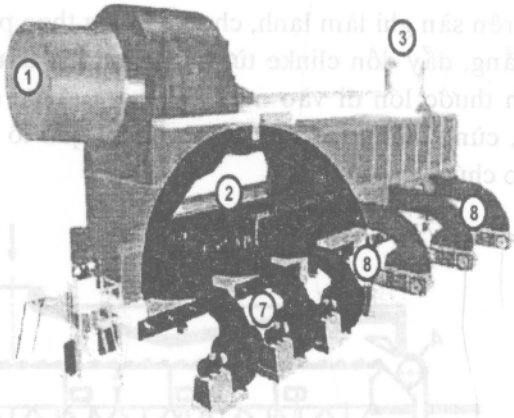
Clinke trên sàn ghi làm lạnh, chuyển động theo phương thức chuyển động song phẳng, đẩy dồn clinke từ đầu nóng đến đầu nguội, những cục clinke có kích thước lớn đi vào máy đập hàm, được đập nhỏ rơi xuống băng tải xích, cùng những hạt clinke nhỏ chui qua lỗ ghi được thu gom, chuyển về kho chứa.



Hình 2.48: Mặt cắt dọc của thiết bị ghi làm lạnh

1-Clinke từ lò quay	5-Clinke	9-Quạt hút
2-Sàn ghi làm lạnh	6-Cửa dẫn không khí làm lạnh	10-Hệ cyclone thu hồi bụi
3-Khí thải	7-Quạt cao áp	
4-Máy đập hàm	8-Quạt trung áp	

Với thiết bị ghi làm lạnh, clinke được làm lạnh nhanh, bằng phương thức làm lạnh cưỡng bức, nhờ quạt cao áp và quạt trung áp; đồng thời có thể thiết kế phân cấp nhiều lần chiều rộng sàn ghi, nên thiết bị ghi làm lạnh có thể đạt năng suất > 3000 tấn clinke/ngày.



Hình 2.49 : Sơ đồ thiết bị ghi làm lạnh

Một ưu điểm nổi bật của thiết bị ghi làm lạnh, là có thể tận dụng nhiệt khí thải sau quá trình làm lạnh clinke, hồi lưu sử dụng cho tháp trao đổi nhiệt calciner, nhằm giảm thấp tối đa nhiệt lượng tiêu tốn riêng cho quá trình nung clinke.

4.3.5 - So sánh các thông số kỹ thuật giữa các phương pháp khô - phương pháp bán khô - phương pháp ướt

Việc so sánh chính xác sự khác nhau giữa 3 phương pháp, chỉ có thể thực hiện khi sử dụng cùng loại nguyên liệu và cùng những điều kiện, ở cùng vị trí sản xuất như nhau. Ở dây chỉ có thể so sánh sự khác nhau cơ bản giữa các phương pháp (bảng 2.22).

Bảng 2.22: So sánh các chỉ số đặc trưng giữa các phương pháp ướt, phương pháp bán khô và phương pháp khô (chỉ so sánh những giá trị cực đại và phạm vi cực đại của các phương pháp).

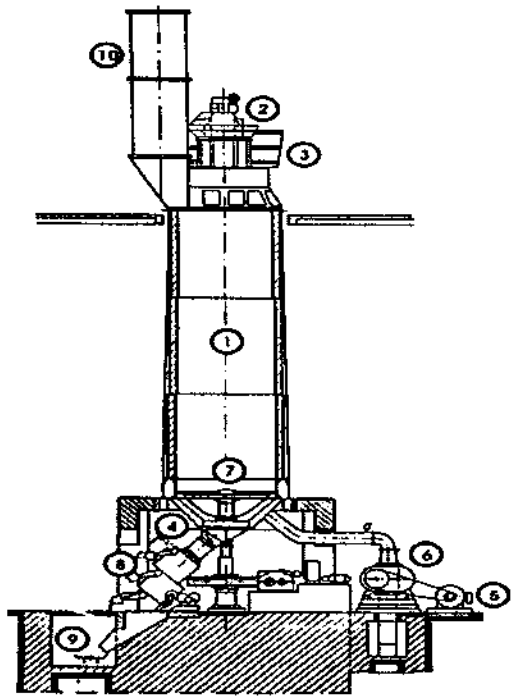
Các đại lượng đặc trưng	Phương pháp ướt	Phương pháp bán khô	Phương pháp khô
Năng suất cực đại tấn/ngày	3800	1500–3300	5400–7000
Nhiệt lượng tiêu tốn riêng			
+ Thiết bị lò nung kj/kg	5000–5200	3100–3300	3100–3300
+ Tiêu tốn cả sấy và nung kj/kg	5000–5200	3500–3700	3100-3300
Điện năng tiêu tốn riêng kwh/tấncl	12–15	12–18	15-25
Hàm ẩm của phối liệu %	32–34	12–14	0–1

Qua bảng so sánh các chỉ số đặc trưng trên, cho thấy phương pháp khô lò quay với thiết bị trao đổi nhiệt, đạt được năng suất cao nhất, tiêu tốn nhiệt năng thấp nhất, tuy rằng, tiêu tốn điện năng có cao hơn. Vì vậy, hiện nay sản xuất clinke XMP theo phương pháp khô lò quay với thiết bị trao đổi nhiệt, ngày càng phát triển.

4.3.6 - Các loại thiết bị lò nung khác

4.3.6.1 - Lò đứng nung clinke xi măng portland

Lò đứng nung clinke là một ống thép rỗng hình trụ đứng, trong lót gạch chịu lửa, chiều cao và đường kính lò thường có tỷ lệ xác định: H/D = 3,5–4 lần. Tùy theo kích thước lò mà có năng suất khác nhau. Thường lò đứng có kích thước dao động trong phạm vi: D = 2–3m; H = 8–12m.



Hình 2.50 : Lò đứng nung clinke XMP

1-Thân lò	5-Động cơ	9-Băng tải vận chuyển
2-Thiết bị nạp liệu	6-Quạt gió	10-Ống khói
3-Phễu phân phối liệu	7-Mũi gió	
4-Thiết bị tháo liệu	8-Cửa tháo liệu	

Đối với lò đứng có kích thước hình học tương đối lớn, mức độ cơ khí hóa cao, thân lò ngoài lớp gạch chịu lửa, bên ngoài còn bọc một lớp kim loại mỏng hoặc có đai bảo hiểm, để lò làm việc được an toàn. Lò đứng cơ khí hóa cao, thường có thiết bị nạp liệu và tháo liệu hoàn toàn tự động. Bột phối liệu từ silô chứa, chuyển vào thiết bị tạo viên, viên phối liệu được chuyển xuống thiết bị nạp liệu vào lò.

Dựa vào chiều cao lò, nhiệt độ nung, có thể phân chia lò đứng thành 3 zôn: zôn sấy, zôn đốt nóng và zôn làm lạnh. Để tăng cường quá trình nung trong lò đứng, thường đưa gió nóng hoặc gió giàu oxy vào khu nung.

Đối với lò đứng thủ công, kích thước lò thường nhỏ hơn lò đứng cơ khí hóa, năng suất lò thấp, chất lượng clinke kém, công nhân lao động vất vả.

Thực ra, khởi đầu trong công nghiệp sản xuất xi măng, là nung clinke XMP trong lò đứng. Nhưng với sự phát triển công nghiệp sản xuất xi măng, so với nung clinke XMP trong lò quay, lò đứng nung clinke XMP biểu hiện nhiều nhược điểm:

- Chất lượng clinke không ổn định, do dễ dàng chuyển từ dạng $\beta C_2S \rightarrow \gamma C_2S$.
- Tiêu hao sức lao động nhiều.
- Tiêu tốn nhiệt lượng riêng lớn, khoảng 3300–4000kj/kgcl.
- Tiêu tốn điện năng riêng cao, khoảng 20–30kwh/tấncl.

Đặc biệt, ngay cả lò đứng hiện đại cũng chỉ đạt năng suất khoảng 150–200 tấn cl/ngày. Vì vậy, hiện nay việc nung clinke XMP trong lò đứng bị hạn chế nhiều, chỉ còn tồn tại ở một số nước, hoặc một số vùng không có đủ điều kiện phát triển công nghiệp sản xuất xi măng portland.

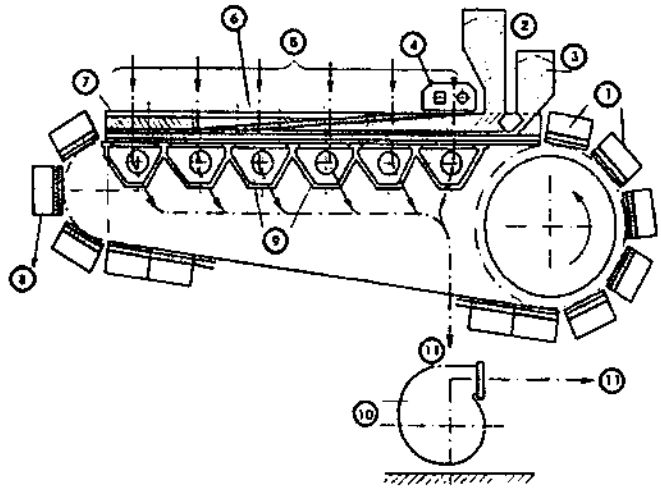
4.3.6.2 - Nung clinke xi măng portland trên băng xích kết khối

Thực ra, nguồn gốc băng xích kết khối xuất phát từ công nghiệp luyện kim, được dùng để nung thiêu kết bụi và những hạt quặng nhỏ mịn. Đến năm 1940, băng xích kết khối mới được sử dụng trong công nghiệp xi măng để nung clinke XMP.

Nguyên lý làm việc: Thiết bị gồm băng xích thép, vì thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao 1400°C, nên trên bề mặt sàn băng xích, luôn được phủ một lớp clinke bảo vệ trong suốt quá trình nung. Nhiên liệu cung cấp cho quá trình nung, được trộn lẫn trong hỗn hợp phối liệu và được tạo thành

viên, có hàm ẩm từ 12–15%. Nhiên liệu thường dùng là loại ít chất bốc, như bột than cốc hay bột than andracit..., kích thước hạt < 4mm. Nhiên liệu dùng cho buồng đốt có thể là than bột, dầu mazut, hay nhiên liệu khí. Khi máy làm việc, cho vận hành băng xích với tốc độ khoảng 3–4cm/phút, tiếp theo rải một lớp clinke lên bề mặt băng xích dày 6–10cm. Cho vận hành buồng đốt, cho đến khi lớp phủ clinke được đốt nóng, tiếp tục cho rải lớp viên phối liệu có chiều dày từ 30–50cm. Nên khống chế nhiệt độ vùng kết khối đến 1550°C. Sau khi sản phẩm nung qua vùng kết khối, tạo thành clinke, rơi xuống khỏi băng xích, được vận chuyển về kho chứa. Để làm lạnh clinke, nhờ quạt hút, hút mạnh không khí làm lạnh qua lớp clinke ở vùng kết khối, xuống các buồng hút bụi, sau đó thải ra ống khói.

Đối với băng xích kết khối, có kích thước: 2–2,5m x15–22m, có thể đạt năng suất từ 400-600Tcl/ngày. Nhiệt năng tiêu tốn riêng nằm trong giới hạn 4500-6000 kj/kgcl.



Hình 2.51 : Băng xích kết khối nung clinke XMP

1-Băng xích thép; 2-Phễu chứa viên phối liệu + nhiên liệu; 3-Phễu chứa clinke; 4-Buồng đốt; 5-Không khí; 6-Zôn kết khối; 7-Sản phẩm nung; 8-Tháo sản phẩm (clinke); 9-Buồng hút khí thải; 10-Quạt hút; 11-Khí thải

Nhược điểm cơ bản của phương pháp này, là do thiết bị làm việc ở nhiệt độ cao, nên băng xích bị ăn mòn rất mạnh, thêm vào đó là khó khăn trong tạo viên phối liệu, so với phương pháp lò quay nung clinke XMP, kỹ thuật công nghệ của phương pháp này phức tạp hơn nhiều. Vì vậy, hiện

nay phương pháp này, không còn ứng dụng trong sản xuất clinke XMP nữa.

4.3.7 - Phương hướng phát triển kỹ thuật nung clinke xi măng portand

Sự phát triển kỹ thuật nung clinke xi măng portland có hai phương hướng:

+ Phát triển tiếp tục kỹ thuật nung clinke xi măng như hiện nay.

+ Sáng tạo mới về phương pháp nung và thiết bị nung đạt hiệu quả tốt hơn.

➢ Về phát triển tiếp tục kỹ thuật nung clinke xi măng như hiện nay, cần chú ý đến những vấn đề chủ yếu:

▪ Nhiệt năng tiêu tốn riêng: Cần nghiên cứu khả năng cải tiến các chỉ tiêu kỹ thuật, nhằm giảm thấp nhiệt năng tiêu tốn riêng, càng gần với nhiệt năng tiêu tốn riêng lý thuyết (q=700kcal/kgcl). Đặc biệt đối với lò quay phương pháp khô, với thiết bị trao đổi nhiệt có năng suất ≥1800 tấn cl/ngày.

▪ Điện năng tiêu tốn riêng: Cần nghiên cứu cải tiến các máy thiết bị (như thiết bị vận chuyển, các loại quạt gió...), nhằm giảm thấp điện năng tiêu tốn riêng với điều kiện cho phép.

▪ Vốn đầu tư cơ bản: Cần nghiên cứu nâng cao công suất các máy thiết bị, nhằm đạt được quy trình công nghệ nung clinke XMP, có năng suất từ 5.000 tấn cl/ngày.

➢ Về sáng tạo mới phương pháp nung và thiết bị nung đạt hiệu quả tốt hơn.

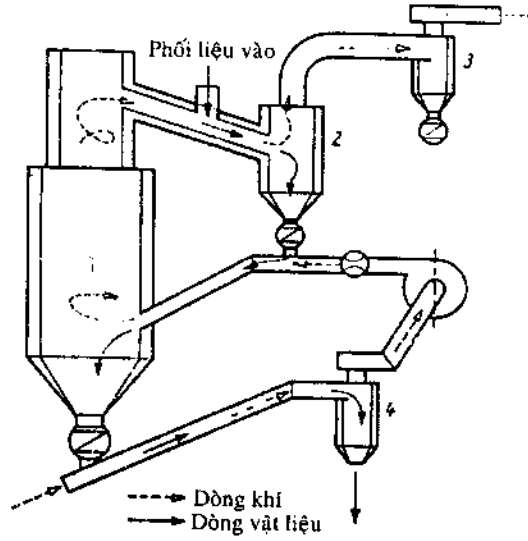
Qua nghiên cứu cho thấy, thời gian nung clinke XMP không chỉ phụ thuộc vào nhiệt độ nung; như khi nâng cao nhiệt độ nung từ 1450°C đến 1750°C, thời gian nung cần thiết giảm mạnh từ 11 phút xuống còn 20 giây [40]; mà còn phụ thuộc vào phương thức nung sản phẩm nung, như:

▪ Khi nung sản phẩm nung trong lò quay, thời gian nung được tính bằng giờ.

▪ Khi nung sản phẩm nung trong dòng xoáy, thời gian nung được tính bằng phút.

▪ Khi nung sản phẩm nung trong trạng thái lơ lửng, thời gian nung được tính bằng giây.

Trên cơ sở xác định thực nghiệm nêu trên, phương hướng sáng tạo mới về phương pháp nung và thiết bị nung, là nung sản phẩm nung trong dòng xoáy, hay ở trạng thái lơ lửng. Trên hình 2.52, giới thiệu thiết bị nung thử nghiệm, nung clinke XMP ở trạng thái lơ lửng.



Hình 2.52 : Cấu tạo lò thử nghiệm nung clinke XMP ở trạng thái lơ lửng [41]

1- Cyclon phản ứng 3- Cyclon tách bụi
2- Cyclon tiền nung 4-Cyclon làm lạnh

Với phương pháp nung clinke XMP trong cyclon phản ứng, clinke ở dạng hạt bụi trong trạng thái lơ lửng, có kích thước hạt mịn đạt 20–25%, tính theo lượng còn lại trên sàng N^0_-0085. Xử lý nhiệt ở nhiệt độ từ 1280–1380°C, thời gian nung được tính trong phạm vi giây.

Nói chung, việc nghiên cứu phát triển một phương pháp nung mới có hiệu quả, là cả một vấn đề rất phức tạp, cần phải nghiên cứu sâu rộng hơn.

Chương 5
NGHIỀN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

5.1 - QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ NGHIỀN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Clinke-sản phẩm của quá trình nung chưa phải là xi măng portland, vì clinke không có khả năng tác dụng với nước, để tiến hành quá trình hydrat hóa, tạo nên tính chất kết dính và đóng rắn.

Ngược lại, nếu clinke được nghiền mịn cùng với phụ gia (phụ gia điều chỉnh, phụ gia thủy...) sẽ tạo thành xi măng portland, có tính chất kết dính, đóng rắn, đặc biệt là tính chất cường độ.

Các công đoạn của quá trình nghiền clinke XMP

5.1.1 - Ủ clinke xi măng portland

Clinke XMP sau khi ra khỏi lò nung, được đưa vào kho ủ từ 10-15 ngày, nhằm mục đích:

- Làm nguội clinke đến nhiệt độ thường, để đảm bảo hiệu quả đập nghiền trong máy nghiền. Trong kho ủ, CaO tự do trong clinke sẽ tác dụng với hơi nước trong không khí tạo thành $Ca(OH)_2$, tạo cho XMP ổn định thể tích trong quá trình đóng rắn sau này, cũng như clinke dòn dễ nghiền hơn.

- Để đạt được mục đích trên, người ta còn phun nước ở dạng sương mù vào clinke mới ra lò, như vậy hiệu quả làm lạnh clinke nhanh hơn, rút ngắn thời gian ủ, giảm diện tích kho.

5.1.2 - Nghiền clinke xi măng portland

Clinke XMP được nghiền trong máy nghiền bi nhiều ngăn, làm việc theo chu trình kín, hoặc máy nghiền đứng con lăn, cùng với một lượng đá thạch cao (3–5%) để điều chỉnh thời gian ninh kết của xi măng. Ngoài ra, để cải thiện một số tính chất và tăng sản lượng của xi măng, trong quá trình nghiền, còn cho thêm một lượng phụ gia thủy hoạt tính. Các loại phụ gia thuỷ hoạt tính, có thể nghiền chung với clinke, cũng có thể nghiền riêng sau đó mới trộn chung vào. Không cho phép nghiền clinke nóng, vì sản phẩm thu được có nhiệt độ quá cao, làm giảm năng suất máy nghiền,

ảnh hưởng đến các chi tiết thiết bị trong máy nghiền. Ngoài ra, đá thạch cao có thể bị dehydrat hóa ngay trong quá trình nghiền, làm giảm tác dụng điều chỉnh tốc độ ninh kết của xi măng.

Clinke trước khi nghiền, thường được tiến hành đập sơ bộ trong máy đập búa hay máy đập hàm đến kích thước 3 - 5mm, nhằm:

- Tăng năng suất máy nghiền.
- Tránh được những ách tắc, sự cố khi nghiền.

Clinke có thể được nghiền theo 2 cấp : đầu tiên clinke sẽ được nghiền trong máy nghiền đứng con lăn, đến kích thước < 1 mm, sau đó được nghiền trong máy nghiền bi cùng với phụ gia đến đạt độ mịn yêu cầu.

Thực tế cho thấy, kích thước hạt clinke cho vào máy từ 8 -10mm, năng suất máy nghiền tăng 10-15%; nếu kích thước hạt clinke cho vào máy từ 2-3mm, năng suất máy nghiền có thể tăng 25-30%.

5.1.3 -Làm lạnh và vận chuyển xi măng bột về silo

Xi măng bột từ máy nghiền ra, có nhiệt độ thường từ 80 -130°C, cũng có khi cao hơn, xi măng được tiếp tục làm lạnh trong các silo chứa, quá trình làm lạnh này xảy ra rất chậm, nên cần nhiều silo thì mới đáp ứng yêu cầu của nhà máy.

Xi măng bột sau khi làm lạnh, được vận chuyển lên các silo chứa, bằng các thiết bị vận chuyển như: vít tải, băng tải, gầu nâng, bơm khí nén.

Xi măng sau khi tháo khỏi silo chứa, theo máng trượt khí nén, được đưa về gầu nâng, đổ xuống hệ thống sàng rung, nhằm loại bỏ những vật lạ, tiếp tục rơi xuống két chứa trung gian, cấp xi măng cho máy đóng bao. Xi măng sau khi được đóng bao đủ khối lượng, tự động rơi xuống băng tải vận chuyển về kho chứa xi măng bao.

5.1.4 - Bảo quản và đóng bao xi măng

Khi xi măng được chứa trong silo, CaO tự do trong xi măng sẽ tiếp tục hydrat hóa, làm cho xi măng ổn định thể tích khi đóng rắn.

Trong thời gian lưu trữ xi măng trong silo, cần tiến hành thử một số tính chất của xi măng như: thời gian ninh kết, lượng nước tiêu chuẩn, hàm lượng CaO tự do, tính chất cường độ ...

Silo là khu chứa trung gian, thường người ta thiết kế silo có đường kính lớn, để giảm số lượng silo chứa xi măng. Silo chứa xi măng thường có các kích thước sau:

Đường kính: D = 8; 10; 12; 15; 18m. Chiều cao : H =15 – 30m.

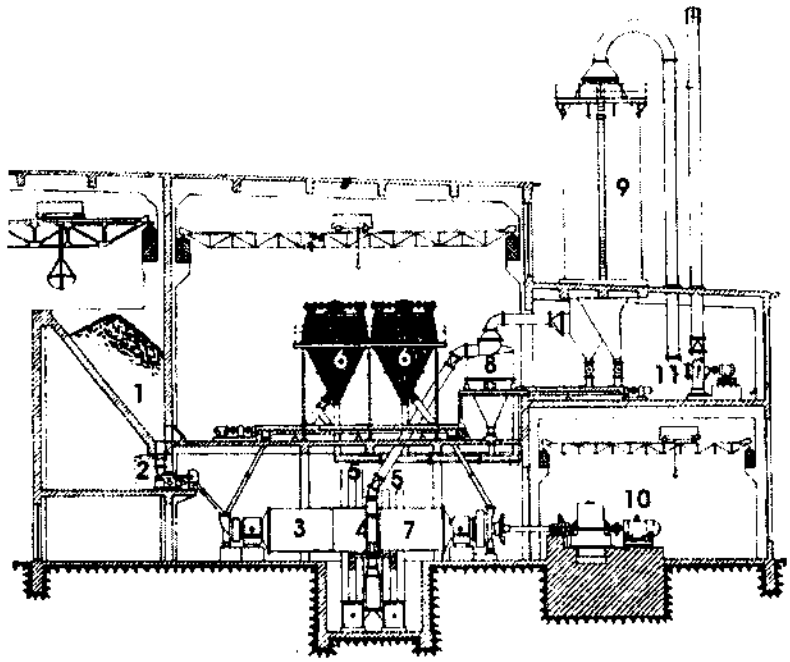
Loại silo có D = 10 -12m, khả năng chứa được 2500 – 4000 tấn xi măng.

Loại silo có D = 18m, chứa được 10.000 tấn.

Loại silo có D = 8-12m, thường được bố trí một cụm 6-8 silo.

Loại silo có D lớn hơn 12m, thường được bố trí một cụm 3-4 Silo.

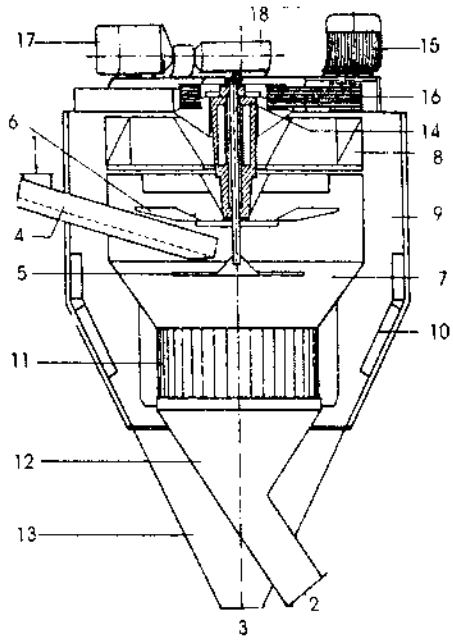
5.2 - SƠ ĐỒ CÔNG NGHỆ NGHIỀN CLINKE XI MĂNG PORTLAND



Hình 2.53 : Sơ đồ công nghệ nghiền clinke XMP với hệ máy nghiền bi chu trình kín

1-Bunke; 2-Tiếp liệu băng ; 3-Máy nghiền bi; 4-Ghi tháo liệu; 5-Gầu nâng; 6-Thiết bị phân ly không khí; 7-Ngăn nghiền hồi lưu; 8-Cyclon; 9-Lọc bụi điện; 10-Động cơ

Hỗn hợp nguyên liệu: clinke, đá thạch cao, phụ gia được đưa vào máy nghiền bi (hình 2.53). Từ hệ thống bunke(1), hỗn hợp nguyên liệu rơi xuống hệ tiếp liệu băng (2), đi vào trong máy nghiền bi (3), thực hiện quá trình đập nghiền mịn hỗn hợp phối liệu. Hỗn hợp phối liệu được nghiền mịn trong máy nghiền, được tháo qua ghi tháo liệu (4), rơi xuống phểu chứa và được gầu nâng (5), nâng lên hệ thiết bị phân ly không khí loại kín (6) (hình 2.54). Từ đó, những hạt xi măng đạt kích thước yêu cầu, sẽ rơi xuống hệ vít tải đưa về silo chứa. Còn những hạt không đạt kích thước, sẽ theo hệ vít tải trở về ngăn nghiền hồi lưu (7) nghiền lại. Để thông gió máy nghiền, nhờ quạt hút đặt sau lọc bụi điện, hút không khí chứa bụi xi măng đi vào cyclon (8) để thu hồi lại. Không khí và bụi tiếp tục đi vào thiết bị lọc bụi điện (9). Tại đây, hầu hết bụi được khử lại. Sau đó, không khí sạch được thải qua ống khói. Ngoài ra hệ thống truyền động (10) làm quay máy nghiền bi.



Hình 2.54 : Sơ đồ thiết bị phân ly không khí loại kín

1-Vật liệu vào; 2- Vật liệu thô ra; 3- Vật liệu mịn ra; 4- Máng trượt khí động; 5- Đĩa phân tán; 6- Hệ cánh quay; 7- Vùng phân tách; 8- Quạt hút; 9- Không gian lắng hạt mịn; 10-Tấm dẫn vật liệu mịn; 11- Cửa gió; 12- Nón thu hồi vật liệu thô; 13- Nón thu hồi vật liệu mịn; 14- Trục quạt gió; 15- Động cơ quạt gió; 16- Đai truyền hình thang; 17- Động cơ trục chính; 18- Hệ truyền động bánh răng trụ.

5.3 - CÁC LOẠI MÁY NGHIỀN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

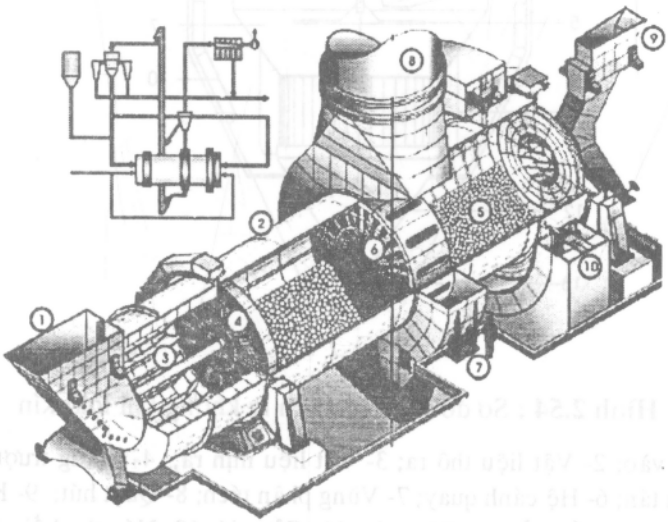
Nghiền clinke cùng với phụ gia thành xi măng portland, thường được thực hiện trong máy nghiền bi nghiền khô, hoặc máy nghiền đứng con lăn, phổ biến có 2 loại:

* Hệ máy nghiền theo chu trình hở
* Hệ máy nghiền theo chu trình kín.

Hệ máy nghiền theo chu trình kín, có ưu điểm hơn hệ máy nghiền theo chu trình hở là: có sơ đồ công nghệ gọn gàng, độ mịn xi măng cao, đạt năng suất cao, vệ sinh công nghiệp tốt, đồng thời tiêu hao ít điện năng.

5.3.1 - Máy nghiền bi

Trên hình 2.55, là máy nghiền bi nhiều ngăn tháo sản phẩm xung quanh thành máy. Cấu tạo máy gồm: phễu nạp liệu (1), thân máy nghiền (2), trong thân máy có lát các tấm lót (3). Máy nghiền được chia thành 3 ngăn bởi tấm ghi ngăn (4) và ghi tháo liệu (6). Trong các ngăn có đổ bi đạn (5). Trong ngăn đầu được đổ bi có kích thước lớn, có tác dụng chủ yếu là đập nhỏ vật liệu; ngăn thứ 2 được đổ bi và đạn có kích thước nhỏ hơn, có tác dụng vừa đập và nghiền nhỏ vật liệu; ngăn thứ 3 dùng để nghiền hồi lưu vật liệu, nên chỉ đổ đạn hình trụ nhỏ, có tác dụng chủ yếu là nghiền mịn vật liệu.



Hình 2.55: Máy nghiền bi nhiều ngăn tháo sản phẩm xung quanh thành máy.

1-Phễu nạp liệu; 2-Thân máy nghiền; 3-Tấm lót; 4-Ghi ngăn; 5-Bi đạn; 6-Ghi tháo liệu; 7-Phễu tháo liệu; 8-Ống thông gió; 9-Phễu hồi lưu liệu; 10-Bánh răng truyền động

Máy nghiền bi quay được, nhờ động cơ truyền chuyển động qua hộp giảm tốc, đến hệ bánh răng (10) làm quay máy nghiền. Khi máy làm việc, nguyên liệu được nạp vào phễu nạp liệu (1), đi qua ngổng trục vào các ngăn 1 và ngăn 2 của máy nghiền, nguyên liệu được đập và nghiền nhỏ, tiếp theo đi vào ghi tháo liệu (6), rơi xuống phễu tháo liệu (7), được gầu nâng đưa lên thiết bị phân ly không khí để phân loại, những hạt đạt kích thước yêu cầu được đưa đi sử dụng, còn những hạt thô quay lại phễu hồi lưu (9), vào ngăn 3 của máy nghiền nghiền lại. Nhờ thiết bị phân ly không khí trung gian, tạo cho máy nghiền bi làm việc theo chu trình kín, nhờ đó hiệu quả đập nghiền tốt, máy nghiền đạt năng suất cao.

Nguyên lý làm việc của máy nghiền bi: Khi máy nghiền bi quay, bi đạn chịu lực ly tâm, được nâng lên độ cao hợp lý nào đó, rồi rơi xuống đập nhỏ vật liệu ra. Ngoài ra, vật liệu còn bị lực mài xiết giữa bi đạn–vật liệu–tấm lót, hoặc giữa bi đạn–vật liệu–bi đạn. Như vậy, phương thức tác dụng lực là lực đập và lực mài.

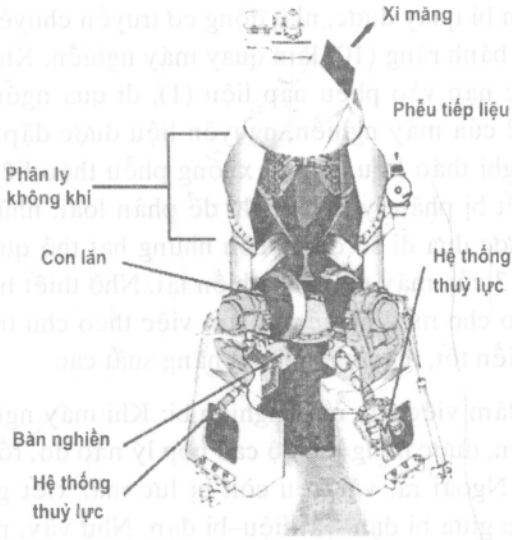
Nếu máy quay chậm, bi đạn được nâng lên theo thành máy rồi trượt xuống. Lúc này sẽ chỉ có hiện tượng mài xiết giữa vật liệu, bi đạn với tấm lót và giữa vật liệu, bi đạn với bi đạn. Khi đó, lực tác dụng vào vật liệu, chỉ có lực mài xiết là chủ yếu, dẫn đến năng suất máy giảm.

Nếu máy quay nhanh hơn, nhờ lực ly tâm, bi đạn được nâng lên cao hơn, đến một độ cao nhất định nào đó sẽ rơi xuống, dưới tác dụng trọng lượng của bi đạn, vật liệu được đập nhỏ ra. Phương thức tác dụng lực lúc này, không chỉ có lực mài xiết, mà chủ yếu là lực va đập. Lực va đập này rất quan trọng, nếu tốc độ bi rơi càng nhanh, lực va đập càng lớn, dẫn đến năng suất máy nghiền càng cao.

Nếu máy quay quá nhanh, lúc này lực ly tâm thắng trọng lực của bi đạn, kết quả là bi đạn bị bám vào thành máy và quay cùng với thành máy, mà không rơi xuống được. Như vậy hiệu quả đập nghiền sẽ kém.

5.3.2 - Máy nghiền đứng con lăn.

Máy nghiền đứng con lăn gồm: một bàn nghiền quay quanh trục thẳng đứng, được chuyển động qua hệ động cơ và hộp giảm tốc; các con lăn nghiền, được lắp đặt tại những vị trí cố định và bị ép xuống mặt bàn nghiền, nhờ hệ lò xo lắp bên dưới.



Hình 2.56 : Máy nghiền đứng con lăn

Trục của các con lăn hình côn, được đặt nghiêng một góc 15^0, so với mặt phẳng nằm ngang của bàn nghiền. Những con lăn hình côn, không chỉ thực hiện chuyển động lăn, mà còn thực hiện chuyển động trượt, bởi vì trục của con lăn và trục của bàn nghiền, không cắt nhau trong mặt phẳng bàn nghiền. Do đó, có sự chênh lệch tốc độ giữa bàn nghiền và con lăn, từ đó có tác dụng nghiền mịn vật liệu, nhờ lực mài xiết được tăng cường.

Những con lăn có đường kính lớn, có thể được sắp xếp để chạy trên một diện tích bề mặt nhỏ của bàn nghiền. Mối quan hệ giữa năng suất máy nghiền, tỷ lệ với bình phương đường kính con lăn.

Nguyên liệu thô, được cấp vào trung tâm máy nghiền từ phía trên, rơi trực tiếp xuống bàn nghiền quay. Nguyên liệu được chuyển xuống bên dưới các con lăn và được nghiền mịn, nhờ áp lực của hệ thống lò xo thủy lực, ép lên các con lăn. Khi các con lăn chuyển động trên lớp vật liệu của bàn nghiền, một hệ thống cánh gạt, gạt vật liệu vào đường lăn của các con lăn. Nguyên liệu đã được nghiền mịn, nhờ quạt hút đi lên thiết bị phân ly không khí. Những hạt có kích thước lớn được phân loại, rơi trở lại bàn nghiền để nghiền lại. Những hạt mịn đạt kích thước yêu cầu, đi ra khỏi thiết bị phân ly cùng với dòng khí, tiếp tục đi vào hệ thống cyclon thu hồi, được đưa đi sử dụng.

Trước khi khởi động máy nghiền, các con lăn nghiền được nâng lên khỏi bàn nghiền, nhờ hệ thống thủy lực. Bằng biện pháp này, máy nghiền

có thể được khởi động, có hoặc không có nguyên liệu với một moment khởi động máy nhỏ, tương ứng 40% so với mức moment cần thiết để vận hành máy.

5.4 - CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG QUÁ TRÌNH NGHIỀN CLINKE XI MĂNG PORTLAND

Khả năng nghiền clinke XMP phụ thuộc nhiều yếu tố như : nhiệt độ, độ ẩm nguyên liệu, cấp phối bi đạn, tính chất clinke, chất trợ nghiền... Ngoài ra còn phụ thuộc:

• Phương pháp sản xuất: clinke nung trong lò quay khó nghiền hơn clinke nung trong lò đứng.

• Loại và mức độ làm lạnh clinke: clinke được làm lạnh nhanh dễ nghiền hơn clinke được làm lạnh chậm, clinke nguội dễ nghiền hơn clinke nóng.

• Tính chất của clinke: clinke chứa nhiều khoáng C_3A và C_3S khó nghiền hơn clinke có chứa ít khoáng C_3A và C_3S.

5.4.1 - Ảnh hưởng của nhiệt độ

Nếu nhiệt độ trong máy nghiền tăng cao, thạch cao sẽ bị dehydrat, ảnh hưởng đến thời gian ninh kết và tính chất cường độ của xi măng. Ngoài ra, do hàm ẩm trong môi trường nghiền lớn, vật liệu sẽ bám dính vào bi đạn và tấm lót, làm giảm lực va đập của bi đạn, dẫn đến làm giảm hiệu quả đập nghiền. Bên cạnh đó, ở nhiệt độ cao, độ hao mòn bi đạn và tấm lót sẽ lớn hơn. Nhiệt độ xi măng trong máy nghiền cần phải khống chế < 110^0C và khi vào silo < 70^0C. Các phương pháp làm nguội máy nghiền như sau :

▪ Làm nguội bên ngoài bằng cách tưới nước toàn thân vỏ máy nghiền: Phương pháp này đơn giản nhất, hiệu quả tương đối cao, thường được sử dụng với các máy nghiền có công suất < 100T/h.

▪ Làm nguội bên trong bằng không khí : Phương pháp này không có hiệu quả, vì lưu lượng gió ảnh hưởng đến hiệu suất làm việc của máy phân ly không khí.

▪ Làm nguội bên trong bằng nước: Có thể phun một lượng nước rất nhỏ vào trong máy nghiền, một phần để hấp thu nhiệt cuả clinke; nhưng chủ yếu là phá vở hiện tượng hấp hơi của máy ngiền. Khi nhiệt độ trong máy nghiền tăng cao, lúc đó mới bắt đầu phun nước và lượng nước

phun vào phải tính toán kỹ, nếu không sẽ làm giảm cường độ của xi măng. Phương pháp này còn có thể làm tăng độ mịn của xi măng, tương ứng với tăng tỷ diện bề mặt khoảng >100cm^2/g, hoặc nâng cao năng suất cuả máy nghiền.

Qua thực nghiệm cho thấy: Nếu nhiệt độ trong máy nghiền clinke khoảng 50^{0}C, năng suất máy nghiền có thể tăng khoảng 15%, so với máy nghiền clinke có nhiệt độ khoảng 100^{0}C. Nếu nghiền clinke nóng ở nhiệt độ 150 – 180^{0}C, sẽ làm giảm năng suất khoảng 40%, đồng thời làm giảm cường độ xi măng.

Xi măng ra khỏi máy nghiền thường có nhiệt độ 110 ÷ 120^{0}C, cần hạ thấp nhiệt độ trước khi vận chuyển xi măng đến silo chứa. Bảo quản xi măng ở nhiệt độ quá cao sẽ dễ xảy ra các hiện tượng như :

- Gây đông cứng giả, do lượng thạch cao chuyển thành thạch cao bán hydrat ($CaSO_4 0,5H_2O$) nhiều.

- Bề mặt các hạt xi măng dễ bị hydrat hoá cục bộ, làm giảm cường độ của xi măng. Xi măng có thể bị vón thành cục trong silo.

5.4.2 - Ảnh hưởng độ ẩm nguyên liệu vào

Nếu hàm ẩm của nguyên liệu thành phần cấp vào máy nghiền vượt quá 1,5%, so với tổng lượng nguyên liệu được cấp vào máy nghiền, sẽ gây ảnh hưởng rất lớn đến quá trình nghiền. Làm giảm năng suất máy nghiền.

5.4.3 - Ảnh hưởng của kích thước hạt clinke

Kích thước hạt clinke ra khỏi lò nung thường dao động từ 0 – 50mm, trong khi đó kích thước hạt yêu cầu cho vào máy nghiền khoảng 10-25mm. Vì vậy cần phải tiến hành đập sơ bộ clinke trước khi cho vào máy nghiền.

5.4.4 - Ảnh hưởng cấp phối bi đạn

Cấp phối bi đạn, có ảnh hưởng rất lớn đến năng suất của máy nghiền và độ mịn của sản phẩm. Để tăng hiệu quả đập nghiền, thường dùng bi đạn có kích thước khác nhau. Các viên bi lớn có tác dụng tạo lực va đập lớn, còn các viên bi và đạn nhỏ có tác dụng tạo lực mài. Tỷ lệ % kích thước bi đạn khác nhau, tuỳ thuộc vào kích thước vật liệu vào máy và độ mịn yêu cầu của sản phẩm. Tỷ số này thường được xác định theo kinh nghiệm.

5.4.5 - Ảnh hưởng của chất trợ nghiền

Trong quá trình nghiền, do hàm ẩm, các hạt mịn kết tụ lại với nhau, hoặc bám dính lên bi đạn và tấm lót, làm giảm khả năng nghiền mịn vật liệu và tăng mức tiêu hao năng lượng điện cho máy nghiền. Do đó dùng chất trợ nghiền để khắc phục các yếu tố trên.

Chất trợ nghiền là: chất có hoạt tính bề mặt lớn, có khả năng hấp phụ mạnh hơi ẩm, phá vở hiện tượng hấp hơi của máy nghiền, nhờ đó tăng khả năng đập nghiền của bi đạn với vật liệu, từ đó có tác dụng tăng năng suất máy nghiền, cũng như làm tăng độ nghiền mịn của xi măng.

Ví dụ: Thêm 0,5% than hoạt tính có thể tăng độ mịn xi măng lên 30% (cùng 1 năng lượng nghiền) hoặc rút ngắn thời gian nghiền 28% (cùng độ mịn).

Tính chất của XMP, phụ thuộc nhiều vào độ nghiền mịn của xi măng portland. Độ nghiền mịn của xi măng portland càng cao, xi măng đóng rắn càng nhanh và cho cường độ cao. Đối với xi măng portland thường, yêu cầu độ mịn 5-10%, tính theo lượng còn lại trên sàng N^0 009 ; ứng với đặc tỷ diện (phương pháp Blaine) 3000 - 3500cm^2/g. Đối với xi măng portland đóng rắn nhanh, cường độ càng cao, yêu cầu độ mịn xi măng cao hơn.

Thực nghiệm cho thấy rằng:

- Kích thước hạt xi măng < 0,005mm, hydrat hóa hoàn toàn sau 2 tuần.
- Kích thước hạt xi măng 0,005mm - 0,04mm, chỉ hydrat hóa sau 1 -2 tuần
- Kích thước hạt xi măng 0,04 - 0,06mm, chỉ hydrat hóa bên ngoài.
- Kích thước hạt xi măng 0,06mm - 1mm , bị trơ không hydrat hóa.

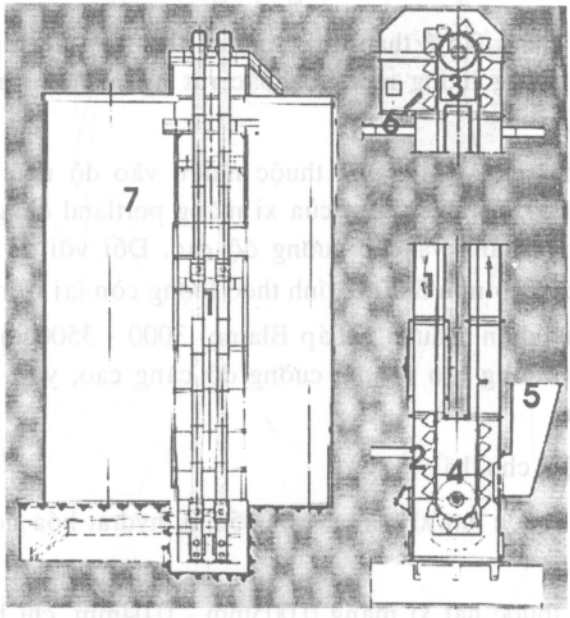
5.5 - QUÁ TRÌNH VẬN CHUYỂN BẢO QUẢN VÀ ĐÓNG BAO XI MĂNG

5.5.1 - Vận chuyển xi măng

Việc vận chuyển phối liệu dạng bột mịn nói chung, hay vận chuyển xi măng nói riêng, là một khâu rất quan trọng trong công nghệ sản xuất xi măng. Nó liên quan không những đến vấn đề kinh tế, kỹ thuật; mà còn ảnh hưởng rất lớn đến vấn đề vệ sinh môi trường, trong nền sản xuất công

nghiệp hiên đại. Trong công nghệ sản xuất xi măng có hai phương thức vận chuyển thường được sử dụng:

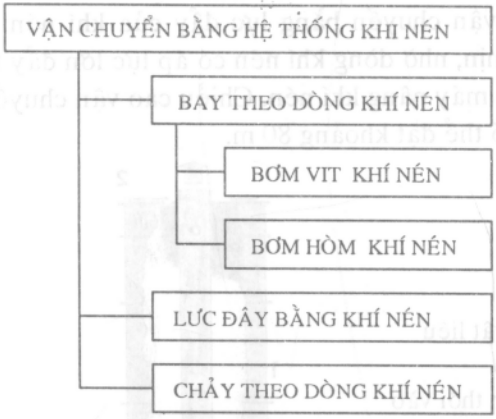
➢ Vận chuyển bằng cơ khí : băng tải cao su, vít tải, gầu nâng... Các hệ thống vận chuyển bằng cơ khí, thường được sử dụng để vận chuyển xi măng có khoảng cách tương đối ngắn. Chúng cần nhiều diện tích làm việc, tiêu thụ ít điện năng hơn so với hệ thống vận chuyển bằng khí nén. Nhưng nhược điểm của phương thức vận chuyển bằng cơ khí là dễ sinh bụi. Trên hình 2.57, giới thiệu thiết bị gầu nâng dùng vận chuyển xi măng lên silo chứa xi măng.



Hình 2.57: Hệ gầu nâng vận chuyển xi măng lên silo chứa

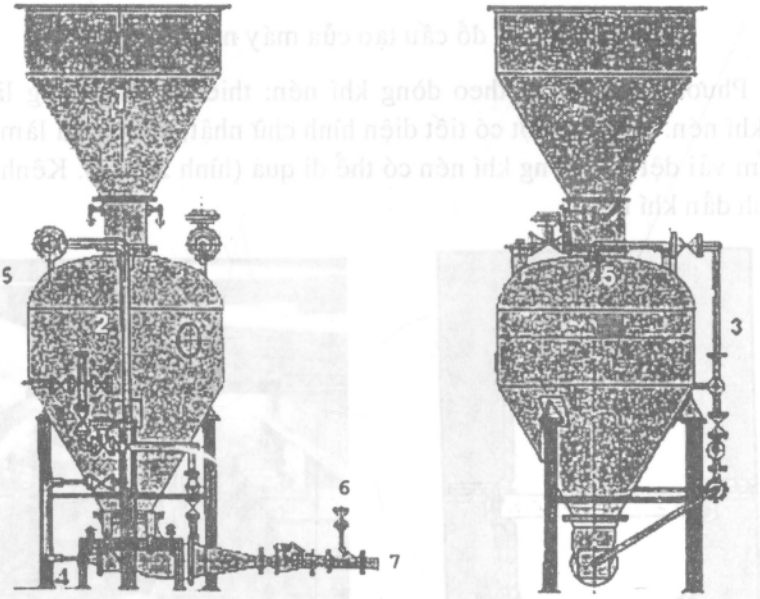
1- Vỏ máy; 2- Băng xích mang gầu; 3 - Trống quay nối với động cơ; 4- Trống quay nối đôi trọng căng; 5- Vật liệu vào; 6- Vật liệu ra; 7- Silo chứa xi măng

➢ Vận chuyển bằng hệ thống khí nén: Phương tiện để vận chuyển bằng hệ thống khí nén là không khí. Vận chuyển bằng hệ thống khí nén có thể phân loại theo phương thức tác động của không khí nén đến quá trình vận chuyển như sau :



Hình 2.58: Các phương thức vận chuyển bằng hệ thống khí nén

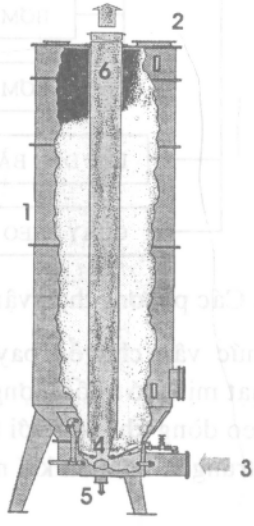
• Phương thức vận chuyển bay theo dòng khí nén : vật liệu vận chuyển ở dạng hạt mịn, có khối lượng riêng nhỏ, ở trạng thái lơ lửng trong dòng khí, bay theo dòng khí nén với tốc độ lớn và được vận chuyển đi xa. Các thiết bị đặc trưng là bơm vít khí nén và bơm hòm khí nén (hình 2.59).



Hình 2.59: Sơ đồ cấu tạo của bơm hòm khí nén.

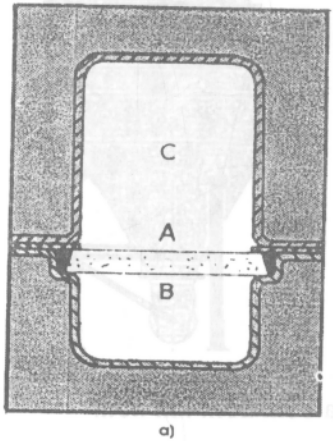
1-Két chứa; 2-Buồng áp lực; 3- Hệ thống ống dẫn khí nén; 4- Vòi phun; 5- Khí nén thổi vào buồng; 6- Khí nén vận chuyển vật liệu; 7- Đường ống vận chuyển xi măng;

• Phương thức vận chuyển bằng lực đẩy của khí nén: Vật liệu vận chuyển ở dạng hạt mịn, nhờ dòng khí nén có áp lực lớn đẩy thẳng lên cao. Thiết bị đặc trưng là máy nâng khí nén. Chiều cao vận chuyển cực đại của máy nâng khí nén có thể đạt khoảng 80 m.

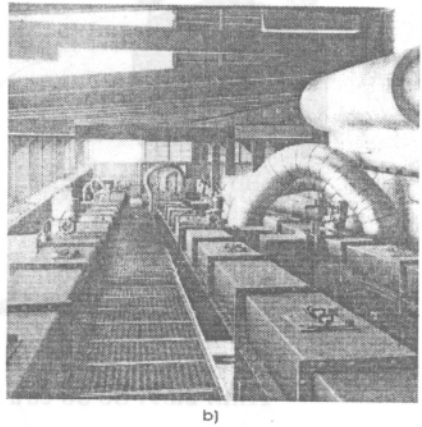


Hình 2.60: Sơ đồ cấu tạo của máy nâng khí nén.

• Phương thức chảy theo dòng khí nén: thiết bị đặc trưng là máng trượt khí nén. Máng trượt có tiết diện hình chữ nhật, được chia làm 2 phần bởi tấm vải dệt A, không khí nén có thể đi qua (hình 2.61-a). Kênh dưới B là kênh dẫn khí nén.



a)



b)

Hình 2.61: Sơ đồ cấu tạo và cách bố trí máng trượt khí nén trong nhà máy

a)- Cấu tạo tiết diện máng trượt khí nén; b)- Cách bố trí máng trượt khí nén

Trong kênh dẫn khí nén, nên khống chế áp lực khí nén 2000–5000 Pa. Kênh trên C là kênh vận chuyển của vật liệu rời. Khi máy làm việc, khí nén từ kênh dẫn dưới qua lớp vải xốp đi lên kênh dẫn trên ở dạng phân tán mịn. Vật liệu lơ lửng theo dòng khí chảy như chất lỏng, do máng trượt được đặt nghiêng với độ nghiêng 5–15%.

So sánh với phương thức vận chuyển bằng cơ khí, phương thức vận chuyển bằng hệ thống khí nén có những ưu điểm sau:

- Dễ dàng định hướng đường vận chuyển và nhu cầu diện tích làm việc nhỏ.
- Sự vận chuyển không phụ thuộc vào thời tiết và không có bụi.
- Hầu như không cần bảo dưỡng, vì thiết bị không di chuyển.
- Khả năng tự động hóa rất tốt.
- Giá thiết bị thấp hơn so với giá thiết bị vận chuyển bằng cơ khí.

Tuy nhiên vận chuyển bằng khí nén cũng cần chú ý những nhược điểm sau:

- Phương thức vận chuyển bằng khí nén chỉ có thể vận chuyển vật liệu khô, mịn.
- Cùng một thiết bị không thể tham gia vận chuyển những vật liệu khác nhau.
- Tiêu tốn năng lượng riêng rất cao.
- Bị hao mòn nhiều ở những phần làm việc của ống vận chuyển dưới tác động của dòng khí nén.

Ngày nay, trong công nghiệp sản xuất xi măng thiết bị vận chuyển bằng hệ thống khí nén vẫn là những thiết bị ưu việt trong công nghệ vận chuyển vật liệu ở dạng bột khô, mịn.

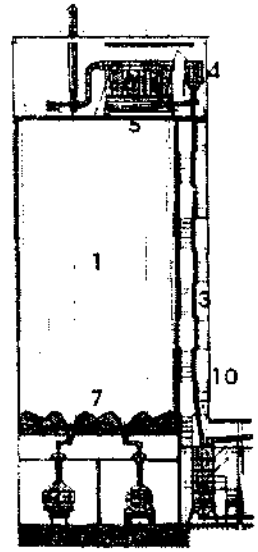
5.5.2 - Silo chứa xi măng

Silo chứa xi măng là thiết bị trung gian trong quá trình sản xuất xi măng. Silo chứa có nhiệm vụ bảo quản xi măng thành phẩm trước khi xuất xưởng. Tổng sức chứa của silo phụ thuộc vào công suất của nhà máy, điều kiện sản xuất của nhà máy, cũng như những biến động trong khâu sản xuất xi măng.

Sức chứa silo có thể từ 1000–15000 tấn, nhưng thường chọn sức chứa của silo là 5000 hay 10000 tấn.

Silo có cấu tạo dạng hình trụ (hình 2.62). Silo có sức chứa < 1000 tấn, có thể chế tạo bằng thép, silo lớn hơn thường được chế tạo bằng bêtông cốt thép, đạt hiệu quả kinh tế kỹ thuật tốt hơn.

1- Silo xi măng
2- Máy nâng khí nén
3- Ống dẫn xi măng
4- Két chứa
5- Vít vận chuyển
6- Lọc bụi túi
7- Tháo xi măng bằng khí nén
8- Stec ô tô
9- Stec tàu hỏa
10- Cầu thang



Hình 2.62: Silo chứa xi măng portland

5.5.3 - Đóng bao xi măng

Xi măng sau khi tháo khỏi silo chứa, được vận chuyển bằng máng trượt khí nén, đổ xuống gầu nâng, từ đó được nâng lên đổ xuống sàng rung, để loại những vật liệu lạ, còn xi măng rơi tiếp xuống két chứa, cấp liệu cho máy đóng bao. Trong khu vực đóng bao, nhất thiết phải lắp thiết bị lọc bụi để đảm bảo vệ sinh môi trường.

Xi măng thường được đóng trong bao giấy 50kg. Các bao giấy dùng cho các máy đóng bao có vòi tự động, thường có thể có từ 3 – 6 lớp giấy. Số lớp giấy phụ thuộc vào phương pháp xuất xi măng và cách bốc xếp. Loại giấy krap sẽ cho loại bao mềm và dai nên có thể chỉ cần có ít lớp hơn.

Trong quá trình đóng bao hay vận chuyển, các bao xi măng có thể bị hỏng, do bao giấy quá khô. Điều này thường xảy ra trong điều kiện thời tiết khô. Độ ẩm của bao giấy khoảng 6–7%, có thể đạt độ cân bằng tốt về

khả năng chịu kéo căng, độ mềm và khả năng chịu xé. Thường ứng với độ ẩm tương đối của không khí 50%, ở nhiệt độ 20^0C là thích hợp.

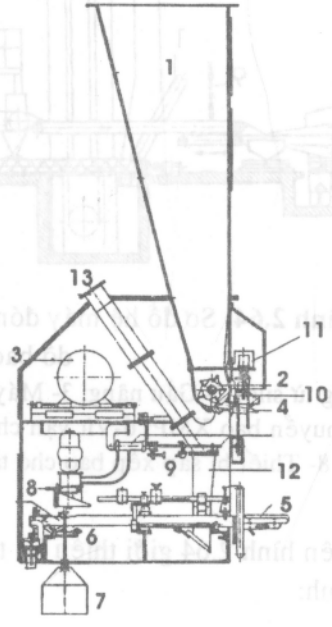
Máy đóng bao có nhiều loại: 5, 6, 10, 12 và 14 vòi. Máy đóng bao tự động năng suất 35-50 tấn/h (hay 700–1200 bao/h). Loại 12 vòi đạt 90 tấn/h, loại 14 vòi đạt 120 tấn/h.

Xi măng bao được vận chuyển và bảo quản trong kho chứa. Kho xi măng cần khô ráo, tránh ẩm ướt, làm giảm phẩm chất của xi măng.

Nguyên tắc làm việc của máy đóng bao xi măng:

Ở đây, chỉ đơn cử ví dụ nguyên tắc làm việc của máy đóng bao xi măng vòi tự động (hình 2.63).

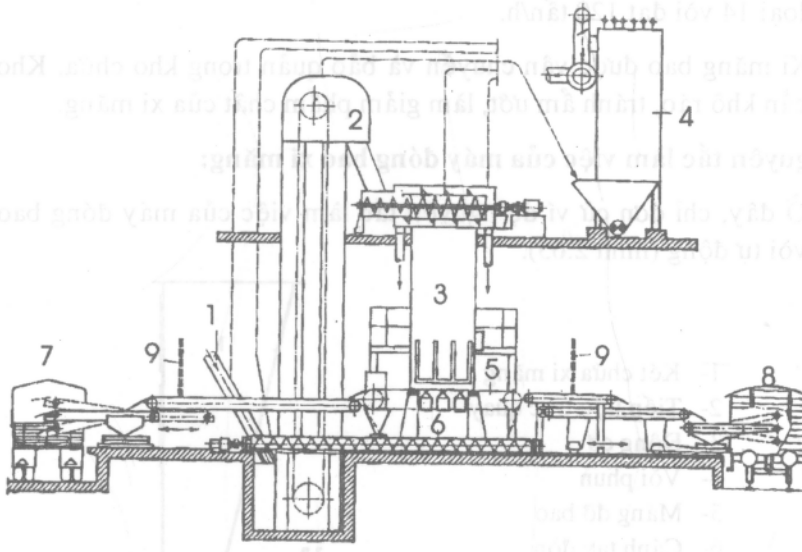
1- Két chứa xi măng
2- Tiếp liệu trục quay
3- Động cơ
4- Vòi phun
5- Máng đỡ bao
6- Cánh tay đòn
7- Đối trọng
8- Khóa điện
9- Thiết bị đẩy bao
10- Chốt giữ bao
11- Khóa điện
12- Ống hút bụi
13- Ống dẫn bụi



Hình 2.63 : Sơ đồ máy đóng bao xi măng vòi tự động

Xi măng từ két chứa (1), được tiếp liệu trục quay (2) , làm việc nhờ động cơ (3), thổi xi măng theo vòi phun (4), vào bao chứa xi măng. Bao chứa xi măng được tựa trên máng đỡ bao (5), qua đòn bẩy (6) cân bằng với đối trọng (7) {50kg}. Khi xi măng đã đầy bao, thắng đối trọng (7), đòn bẩy hơi lêch về bên phải, đóng khóa điện (8), làm quay động cơ, tác động vào thanh đẩy (9), đẩy bao xi măng rơi xuống băng tải, chuyển bao xi măng vào kho chứa. Chu kỳ tiếp theo, khi cho bao giấy vào vòi phun (4), chốt giữ bao (10) tác động vào khóa điện (11), mạch điện được đóng lại,

làm quay động cơ (3), tiếp liệu trục quay (2) làm việc, phun xi măng theo vòi phun (4) vào bao chứa xi măng. Quá trình cứ tiếp diễn theo chu kỳ... Ngoài ra, cần phải bảo đảm vệ sinh công nghiệp, bụi xi măng được hút theo ống hút bụi (12), theo ống dẫn bụi (13) qua lọc bụi túi thu hồi lại.



Hình 2.64: Sơ đồ hệ máy đóng bao 3 vòi tự động với thiết bị bốc dỡ bao XMP

1-Xi măng từ silô; 2- Gầu nâng; 3- Máy đóng bao; 4- Thiết bị lọc bụi túi; 5- Băng tải vận chuyển bao XMP; 6-Vít vận chuyển bột hồi lưu; 7- Thiết bị sắp xếp bao cho ô tô; 8- Thiết bị sắp xếp bao cho tàu hỏa; 9- Phạm vi làm việc của máy bốc dỡ bao.

Trên hình 2.64 giới thiệu hệ thống bốc dỡ bao xi măng với ba thành phần chính:

- Một máy đóng bao 3 vòi với thiết bị vận chuyển bao.
- Một thiết bị bốc dỡ bao có khả năng sắp xếp và xoay được để chất bao lên ô tô.
- Một thiết bị bốc dỡ bao có khả năng sắp xếp bao lên wa-gon tàu hỏa.

5.6 - KHỬ BỤI

Khử bụi là một khâu quan trọng trong vấn đề vệ sinh công nghiệp của một nhà máy sản xuất xi măng. Trong các nhà máy sản xuất các chất

kết dính nói chung và sản xuất xi măng nói riêng là nơi "sản xuất bụi" và phát sinh bụi nhiều nhất.

Trong quá trình sản xuất xi măng cần phải tiến hành đập nghiền hỗn hợp nguyên vật liệu thành dạng bột mịn, có kích thước < 100μm. Hỗn hợp phối liệu nghiền mịn, được nung đến kết khối tạo thành clinke. Clinke lại được nghiền mịn cùng phụ gia thành xi măng portland. Nghĩa là toàn bộ quá trình sản xuất XMP là quá trình sản sinh bụi. Nếu một nhà máy sản xuất XMP với năng suất 1 triệu tấn/năm, cần phải gia công, nghiền mịn 1,6 triệu tấn bột phối liệu/năm. Trong quá trình sản xuất đó sẽ phát sinh khoảng 330.000 tấn bụi phân tán trong khí thải được thu hồi lại.

Trọng điểm phát sinh bụi trong quá trình sản xuất XMP nằm trong các công đoạn sau:

- Quá trình nung hỗn hợp phối liệu thành clinke.
- Nghiền mịn hỗn hợp phối liệu và sản phẩm.
- Làm lạnh clinke XMP.
- Tiếp liệu, khuấy trộn, làm tơi, tháo khỏi silo đối với phối liệu, sản phẩm dạng bột mịn.
- Nạp liệu, khuấy trộn, tháo liệu khỏi nơi chứa, đối với nguyên liệu và phụ gia dạng cục.
- Vận chuyển bằng những thiết bị vận chuyển liên tục (băng gầu, vít xoắn, băng tải).
- Đóng bao và tháo dỡ sản phẩm.
- Đập nghiền và phân loại nguyên vật liệu.

Sự khử bụi khỏi khí có thể xảy ra theo nguyên tắc lắng và lọc. Đối với sự lắng người ta sử dụng trọng lực, lực ly tâm, lực quán tính và lực tĩnh điện, để chế tạo các loại thiết bị khử bụi.

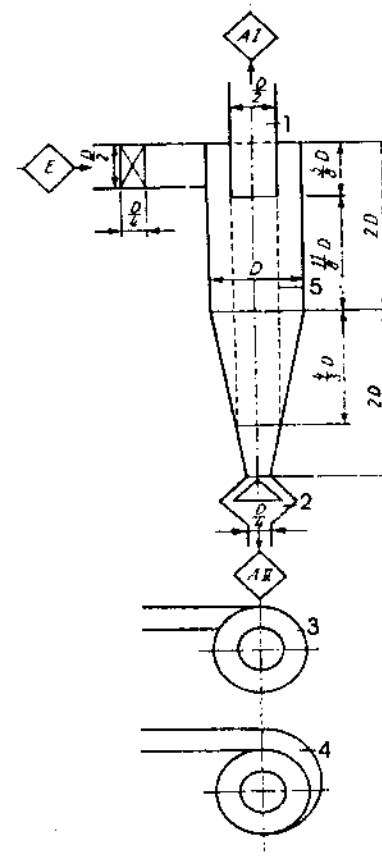
Thực tế trong công nghiệp sản xuất xi măng chỉ có 3 loại thiết bị khử bụi quan trọng: cyclon khử bụi, máy lọc bụi túi và thiết bị lọc bụi tĩnh điện.

5.6.1 - Cyclon khử bụi

Cyclon được cấu tạo bằng một vỏ thép dạng hình trụ, phần dưới dạng hình nón.

Ống dẫn hỗn hợp khí và bụi vào, theo phương tiếp tuyến hay dạng xoắn ốc với phần hình trụ.

Dòng khí sau khi tách bụi, thoát ra theo ống dẫn được lắp trên phần hình trụ, bụi được lắng ở đỉnh phần hình nón đi vào ngăn thu hồi bụi. Kích thước chính của cyclon là đường kính D của phần hình trụ. Trên hình 2.65, giới thiệu tỉ lệ xích của một cyclon khử bụi tiêu chuẩn. Nhờ dòng khí mang theo bụi đi vào theo phương tiếp tuyến hay dạng xoắn ốc, tạo nên dòng xoáy từ trên xuống dưới phần hình trụ. Dưới tác dụng của dòng xoáy, lực ly tâm xuất hiện, làm cho các hạt bụi va vào thành ống hình trụ, mất động năng, dưới tác dụng của trọng lực, hạt bụi tách ra khỏi dòng khí, rơi xuống đáy cyclon đi vào ngăn thu hồi bụi.



E- Khí mang bụi vào
AI- Khí thoát ra
AII- Bụi thu hồi
1- Ống thoát khí
2- Ngăn thu hồi bụi
3- Cyclon: khí vào theo phương tiếp tuyến
4- Cyclon: khí vào theo hình xoắn ốc
5- Tiết diện hình tròn bị chắn.

Hình 2.65: Sơ đồ của cyclon khử bụi tiêu chuẩn

Đối với mỗi loại cyclon có mối liên hệ giữa độ lớn hạt bụi, tổn thất áp suất và độ khử bụi. Người ta nhận thấy rằng, khi độ lớn hạt bụi giảm,

độ khử bụi chỉ tốt hơn rất ít, nhưng tổn thất áp suất tăng lên rất nhiều. Từ đó, người ta tìm thấy điểm làm việc hiệu quả, với độ khử bụi tốt, tương ứng với tổn thất áp suất <1200 Pa. Vì thế, đối với trường hợp lưu lượng dòng khí lớn và hạt bụi rất mịn người ta sử dụng một số cyclon có đường kính nhỏ đặt song song (4–12 cyclon)- gọi là hệ cyclon tổ hợp.

Trong qua trình nung clinke XMP theo phương pháp khô lò quay với cyclon trao đổi nhiệt, nhằm tăng cường hiệu quả quá trình nung, tăng năng suất lò, đồng thời rút ngắn chiều dài lò nung. Cyclon trao đổi nhiệt có sự khác biệt với cyclon khử bụi tiêu chuẩn. Sự khác biệt cơ bản nhất là tỉ lệ giữa chiều cao/đường kính cyclon (H/D). Ở cyclon khử bụi tỉ lệ này lớn hơn nhiều so với cyclon trao đổi nhiệt. Qua đó cho thấy: đối với cyclon khử bụi, sự khử bụi có hiệu quả dưới tác dụng của dòng xoáy, còn đối với cyclon trao đổi nhiệt sự lắng khi đi vào cyclon mới quan trọng. Mặt khác, đối với cyclon khử bụi do mối tương quan thích hợp giữa gia tốc ly tâm và đường kính, nên độ lắng bụi tốt hơn so với cyclon trao đổi nhiệt. Độ lắng bụi của cyclon khử bụi đạt được 0,98, còn đối với cyclon trao đổi nhiệt chỉ đạt 0,9–0,97. Tổn thất áp suất của cả hai loại là khoảng 900–1100 N/m^2.

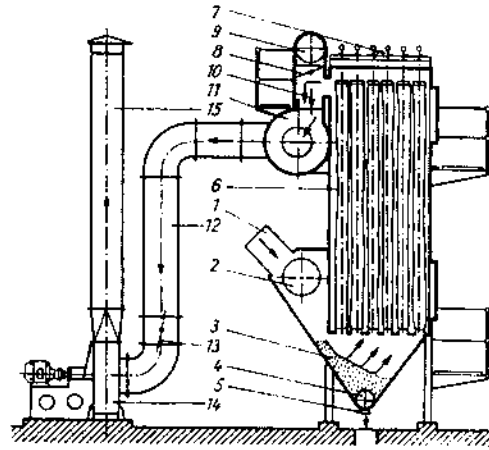
Trên bảng 2.23, chỉ rõ điều kiện làm việc của hai loại cyclon trên.

Bảng 2.23 : Điều kiện làm việc khác nhau của hai loại cyclon

Điều kiện làm việc		Cyclon khử bụi	Cyclon trao đổi nhiệt
Tốc độ dòng khí vào	[m/s]	17–20	20–21
Tốc độ khí thoát ra ống dẫn	[m/s]	21–27	15–17
Độ lớn trung bình hạt vật liệu vào	[μm]	20–200	18–22

5.6.2 - Thiết bị lọc bụi túi

Cấu tạo của thiết bị lọc bụi túi gồm có vỏ bằng kim loại, được chia thành nhiều ngăn, trong mỗi ngăn được lắp các túi vải, phía trên liên kết với máy rung, để rủ bụi (hình 2.66).



Hình 2.66: Cấu tạo và nguyên tắc làm việc của thiết bị lọc bụi túi

1- Ống dẫn khí và bụi vào; 2- Kênh dẫn khí và bụi; 3- Kênh thu hồi bụi; 4- Vít vận chuyển; 5- Cửa tháo bụi; 6- Túi vải; 7- Máy rung; 8- Van cho không khí rửa; 9- Kênh dẫn không khí rửa; 10- Van cho khí sạch; 11- Kênh dẫn khí sạch; 12- Ống dẫn khí sạch; 13- Van ống thông gió; 14- Quạt ly tâm; 15- Ống khói.

Bảng 2.24 : Các loại vật liệu sợi sử dụng cho thiết bị lọc bụi túi [42]

Loại sợi	Tên thương mại	Khối lượng riêng [kg/m^3]	Nhiệt độ cực đại [K]	Tính bền vững		
				acid	base	Côn trùng
Len		1320	368	+	-	-
Bông vải		1480	358	-	+	-
Polyvinylchlorid (PVC-F)	Piviacid (Xơ dạng cắt)	1420	338	+	+	+
Polyacrylnitil (PVY-F)	WOLPRYLA (Xơ dạng cắt)	1150	398	+	+	+
Polyester (PE-F)	GRISUTEN (Xơ dạng cắt)	1380	423	+	-	+
Polyester (PE-S)	GRISUTEN (Dạng tơ)	1380	423	+	-	+
Polyamid (PA-F)	DEDERON (Xơ dạng cắt)	1140	368	-	+	-
Polyamid (PA-S)	DEDERON (Dạng tơ)	1140	368	-	+	-
Polytetrafluorathan	TEFLON	2300	523	+	+	+
Thủy tinh		2540	600	+	-	+

Nguyên tắc làm việc, hỗn hợp khí và bụi được dẫn vào ống dẫn 1, theo kênh dẫn 2 đi vào các ngăn. Tại mỗi ngăn, nhờ quạt ly tâm 14, hút hỗn hợp khí và bụi đi vào các túi vải 6, bụi bị giữ lại trên bề mặt túi vải, nhờ máy rung 7, bụi rơi xuống kênh thu hồi 3, theo vít vận chuyển 4, rơi xuống cửa tháo bụi 5, đến két chứa thu hồi bụi. Khí sạch theo ống dẫn 12, được thải ra theo ống khói 15.

Việc làm sạch túi được thực hiện bằng cách gõ, rung, va đập hay rửa sạch bằng dòng không khí nóng. Trong quá trình làm việc, túi bị ẩm, bụi bám dính lên bề mặt vải, ngăn cản không khí đi qua bề mặt vải lọc. Vì vậy, theo chu kỳ, người ta dùng không khí nóng dẫn vào kênh dẫn 9, qua van 8, đi ngược vào làm sạch các túi vải lọc.

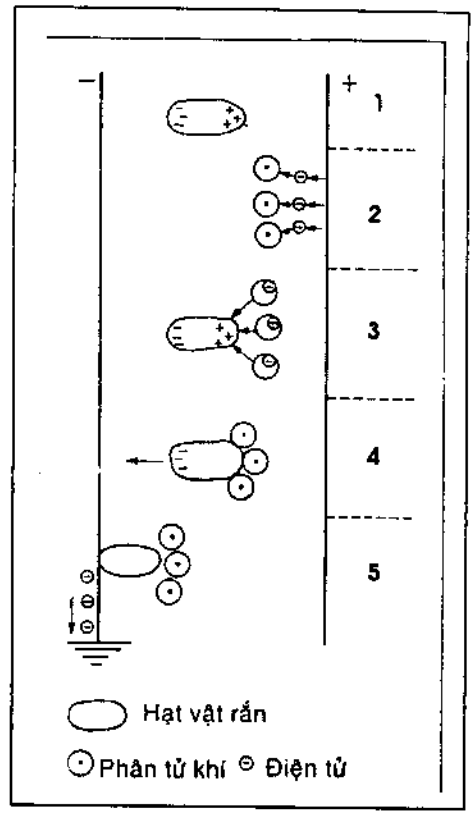
Nhược điểm của thiết bị lọc bụi túi là tổn thất áp suất tương đối cao, do đó yêu cầu công suất lớn. Thêm vào đó, lọc bụi túi bị giới hạn bởi nhiệt độ làm việc của khí, để vải không bị phá hủy. Vật liệu để làm túi lọc bụi là vải, dạ, được chế tạo từ len, sợi bông vải hay sợi nhân tạo. Việc chọn loại sợi thích hợp nên dựa vào nhiệt đô làm việc của dòng khí và độ bền yêu cầu của túi lọc (bảng 2.24).

5.6.3 - Thiết bị lọc bụi tĩnh điện

Trong thiết bị lọc bụi tĩnh điện, người ta dẫn dòng khí chứa bụi đi qua một điện trường; trong điện trường đó, điện cực âm được tạo thành bằng dây kim loại căng mỏng, còn điện cực dương được tạo thành bằng tấm kim loại có hình dạng tương ứng.

Một vật thể rắn hay lỏng trong một điện trường sẽ bị phân cực, nghĩa là điện tích chuyển động của nó tập trung theo hướng đường sức của điện trường; do đó điện tích dương chuyển về vị trí anốt, còn điện tích âm chuyển dến vị trí katốt. Vì thế, những phân tử khí bị ion hóa trong điện trường (tích điện âm), tập trung ở đỉnh tích điện dương trong trường phân cực, còn những hạt vật rắn trung tính lại tích điện âm.

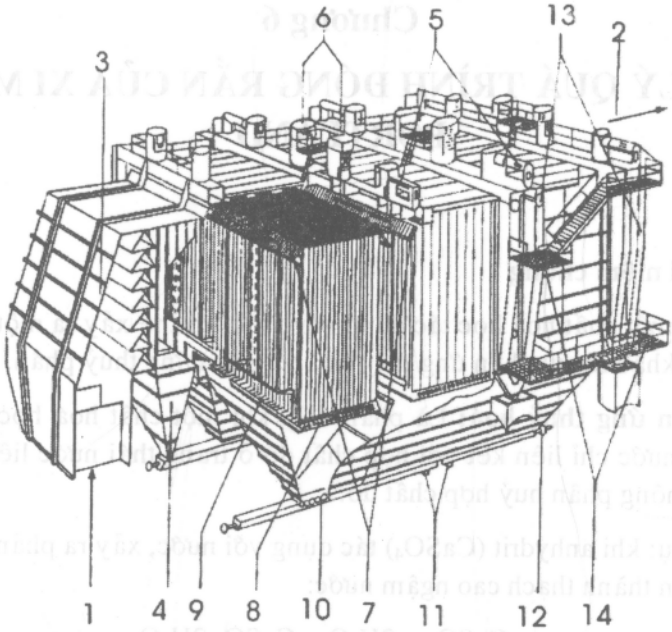
Ở điện cực nối đất, những hạt tích điện lại chuyển điện tích của chúng cho điện cực và trở thành hạt trung tính. Trên hình 2.67, sơ đồ mô tả quá trình tích điện và quá trình chuyển vận điện tích của một thiết bị lọc bụi điện.



Hình 2.67: Sơ đồ quá trình tích điện và quá trình chuyển vận điện tích của thiết bị lọc bụi tĩnh điện.

1-Sự phân cực; 2-Phóng điện quầng sáng; 3- Ion hóa khí; 4- Tích điện của hạt bụi; 5-Phóng điện của hạt bụi.

Trong thực tế, thiết bị lọc bụi điện dạng tấm với chiều rộng: 0,2–0,5m.Điện thế làm việc trong khoảng 20 và 80 kV, có thể tiến gần tới điện áp phóng điện bề mặt. Tốc độ dòng khí trong khoảng 0,3 và 1,2 m/s, thời gian lưu lại trung bình của khí trong điện trường nằm giữa 10 và 40s. Lượng điện tiêu thụ của lọc bụi điện phụ thuộc vào hàm lượng bụi của dòng khí và vào điện trở của bụi, nó nằm giữa 0,1 và 0,8 mA/m^2, liên quan tương ứng với bề mặt của điện cực nối đất. Để điều chỉnh điện áp cao người ta sử dụng máy biến áp với bộ khuếch đại kiểu từ tính.



Hình 2.68: Sơ đồ cấu tạo thiết bị lọc bụi tĩnh điện nằm ngang

1-Hướng khí vào; 2- Hướng khí đi ra; 3-Ống khuếch tán; 4-Phễu thu hồi hạt thô; 5- Bộ phận dẫn điện vào; 6-Sứ cách điện; 7-Khung đỡ dây phóng điện; 8- Đối trọng căng dây phóng điện; 9-Điện cực nối đất; 10- Thu hồi bụi- vận chuyển vít; 11-Cửa tháo bụi; 12 -Mặt bích của máy vận chuyển vít; 13- Kết cấu chịu lực; 14- Sàn công tác.

Trên hình 2.68, mô tả cấu tạo của một thiết bị lọc bụi tĩnh điện. Ưu điểm nổi bật của thiết bị lọc bụi điện là làm việc với năng suất lưu lượng khí lớn, trong khi đó tổn thất áp suất lại thấp từ 100–200 Pa. Tuy nhiên giá thiết bị tương đối cao, vì thế thiết bị loc bụi điện với lưu lượng khí dưới 10 m^3/s, làm việc sẽ kém hiệu quả kinh tế hơn so với thiết bị lọc bụi khác.

Chương 6

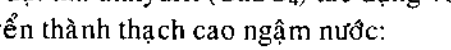
HOÁ LÝ QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN CỦA XI MĂNG PORTLAND

Khái niệm chung

Khi một chất hoá học tác dụng với nước, có thể xảy ra một trong hai trạng thái khác nhau: phản ứng thuỷ hoá và phản ứng thuỷ phân.

Phản ứng thuỷ hoá: Là phản ứng, khi một chất hoá học tác dụng với nước, nước chỉ liên kết với hợp chất đó ở trạng thái nước liên kết hoá học, mà không phân huỷ hợp chất đó.

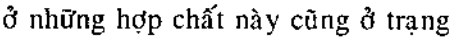
Ví dụ: khi anhydrit ($CaSO_4$) tác dụng với nước, xảy ra phản ứng thuỷ hoá chuyển thành thạch cao ngậm nước:



$$CaSO_4 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O$$

Phản ứng thuỷ phân: Là phản ứng, khi một hợp chất hoá học tác dụng với nước, dưới tác dụng của nước nó bị phân huỷ thành hợp chất mới, tuy nước ở những hợp chất này cũng ở trạng thái nước liên kết hóa học, nhưng hoàn toàn khác hợp chất ban đầu.

Ví dụ: phản ứng thuỷ phân của silicattricalcit ($3CaO.SiO_2$) dưới tác dụng của nước chuyển thành 2 sản phẩm mới, đồng thời liên kết với nước ở trạng thái nước liên kết hoá học:



$$2(3CaO.\ SiO_2) + 6H_2O = 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

Trong quá trình đóng rắn của xi măng portland cũng như các loại các chất kết dính khác, quá trình xảy ra phản ứng thuỷ hoá và phản ứng thuỷ phân của các chất kết dính, được gọi chung là quá trình hydrat của các chất kết dính. Trên cơ sở khái niệm đó, cho phép chúng ta khảo sát quá trình đóng rắn của xi măng portland, cũng như của các chất kết dính như là một quá trình hydrat hóa.

6.1 - CÁC SẢN PHẨM HYDRAT CỦA CÁC CHẤT KẾT DÍNH

6.1.1- Các hydrat của hệ 2 và 3 cấu tử.

Từ các hệ 1, 2 và 3 cấu tử của các khoáng chất kết dính, khi nghiên cứu cơ cấu hợp chất của nó dưới tác dụng của nước, chúng ta xem nước như là một cấu tử của hệ 2 hoặc 3 cấu tử của sản phẩm hydrat mới.

Ví dụ: $CaO-H_2O$: hệ 2 cấu tử

$CaO-SiO_2-H_2O$: hệ 3 cấu tử

$CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-H_2O$: hệ 4 cấu tử.

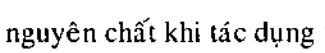
6.1.1.1 - Hệ hydrat 2 cấu tử.

Như chúng ta đã biết, thành phần hoá học của các chất kết dính chủ yếu gồm các oxyt cơ bản sau: CaO, MgO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3. Trong đó CaO và MgO là những oxyt base, còn SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 là những oxyt acid. Trước hết chúng ta hãy khảo sát hệ 2 cấu tử của các oxyt base.

a) Hydroxit canxi và hydroxit manhezi.

➢ **Hydroxit canxi.**

Oxyt canxi nguyên chất khi tác dụng với nước, xảy ra phản ứng thuỷ hoá, tạo thành hydroxit canxi:



$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 + Q$$

Hydroxit canxi tạo thành có thể ở dạng bột mịn rất xốp, hoặc nếu thừa nước, ở dạng bột nhão. Quá trình hydrat tạo thành $Ca(OH)_2$, là một quá trình toả nhiệt rất mạnh. Lượng nhiệt toả ra có thể đạt tới 270 cal/gCaO. Lượng nhiệt toả ra cao như thế dẫn đến quá sôi và bay hơi nước mạnh. Thường người ta gọi quá trình hydrat của CaO là quá trình tôi vôi.

Tính chất của hydroxit canxi:

- Độ hoà tan của $Ca(OH)_2$ trong nước rất bé, khi tăng nhiệt độ, độ hoà tan của $Ca(OH)_2$ giảm. Ở 20^0C độ hoà tan của hydroxit canxi: 1,19gCaO/l, nhưng ở 100^0C độ hoà tan chỉ còn 0,44 gCaO/l (bảng 2.25).

Bảng 2.25: Độ hoà tan của hydroxit canxi phụ thuộc vào nhiệt độ [gCaO/l]

Loại hạt	0°C	10°C	20°C	30°C	50°C	75°C	100°C	120°C
Hạt thô	1,38	1,29	1,19	1,10	0,91	0,68	0,44	0,25
1μm	1,43	1,3	1,23	1,14	0,94	0,70	0,46	0,26

Khi có mặt các muối hoà tan, độ hoà tan của hydroxit canxi biến đổi mạnh. Đặc biệt là ảnh hưởng của oxyt kiềm (alkali) và thạch cao. Đó là thành phần chúng ta thường gặp nhất trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính thuỷ lực (xi măng portland, xi măng portland- xỉ ...).

Khi hoà tan đồng thời hydroxit canxi và thạch cao ($CaSO_4.2H_2O$) ở 25^0C, độ hoà tan của sunfat canxi: 1,693 $gCaSO_4/l$ và của hydroxit canxi: 1,389 $gCa(OH)_2/l$.

Khi có mặt đồng thời hydroxit canxi và kiềm alkali trong dung dịch, độ hoà tan của hydroxit canxi giảm nhiều, lượng $Ca(OH)_2$ hoà tan chỉ còn 0,151$gCa(OH)_2/l$, (ở 25^0C). Mặt khác độ hoà tan của hydroxit canxi trong nước đường tăng lên rõ rệt, nguyên nhân là do tạo thành saccharat canxi hoà tan. Độ hoà tan của hydroxit canxi trong dung dịch đường:

Trong 1 lít dung dịch đường 1%, độ hoà tan của $Ca(OH)_2$ 1,58g CaO/l

Trong 1 lít dung dịch đường 2%, độ hoà tan của $Ca(OH)_2$ 2,4g CaO/l

Trong 1 lít dung dịch đường 4%, độ hoà tan của $Ca(OH)_2$ 3,86g CaO/l

- Độ kiềm: Dung dịch hydroxit canxi là một dung dịch kiềm mạnh, vì $Ca(OH)_2$ là một base mạnh.

Ở 25^0C: Ứng với nồng độ vôi 1,17g CaO/l, độ pH = 12.42;

Ứng với nồng độ vôi 0,10 g CaO/l, độ pH = 11.40.

- Khả năng dẫn điện của nước vôi phụ thuộc vào nồng độ của oxyt canxi trong dung dịch:

Nồng độ CaO 1,2 gCaO/l, khả năng dẫn điện $7,09\Omega^{-1}.cm^{-1}10^3$

Nồng độ CaO 0,2 gCaO/l, khả năng dẫn điện $1,33\Omega^{-1}.cm^{-1}10^3$

➢ **Hydroxit manhezi.**

Ngược lại với oxyt canxi, oxyt manhezi (MgO) nguyên chất chỉ phản ứng với nước rất chậm để tạo thành hydroxit manhezi. Tinh thể periklaz (MgO nung ở nhiệt độ cao »1.000^0C) ở dạng cấu trúc hoàn chỉnh, thực tế hầu như không phản ứng với nước, periklaz chỉ có thể phản ứng nhanh với nước ở nhiệt độ cao, chẳng hạn ở trạng thái thuỷ nhiệt trong autoclave với sự tạo thành hydroxit manhezi:

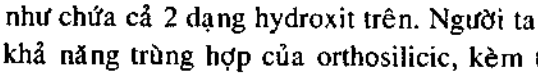
$$MgO + H_2O = Mg(OH)_2 + Q\ (203\ Cal/g)$$

▪ Độ hoà tan của $Mg(OH)_2$ trong nước còn kém hơn nhiều so với $Ca(OH)_2$. Độ hoà tan của hydroxit manhezi cũng giảm khi nhiệt độ tăng. Ở 18^0C độ hoà tan của hydroxit manhezi chỉ đạt 0,01gMgO/l.

▪ Hydroxit manhezi tương đối ít ổn định, khi đốt nóng nó dễ dàng dehydrat nhanh hơn so với hydroxit canxi. Ứng với áp suất khí quyển, nhiệt độ dehydrat của hydroxit manhezi xảy ra ở 190^0C.

b) Hydroxit silic.

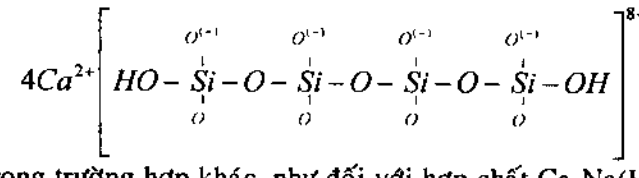
Theo thuyết hoá trị hydroxit silic được tạo thành, do silicium dioxyt (SiO_2) kết hợp với 1 hay 2 phân tử nước, tồn tại dưới 2 dạng metasilicic H_2SiO_3 và orthosilicic H_4SiO_4. Nhưng chẳng bao lâu người ta tìm thấy trong một số lớn các khoáng thiên nhiên có cấu tạo phức, những khoáng này có thể xem như chứa cả 2 dạng hydroxit trên. Người ta giải thích hiện tượng đó là do khả năng trùng hợp của orthosilicic, kèm theo tách nước hoá học:



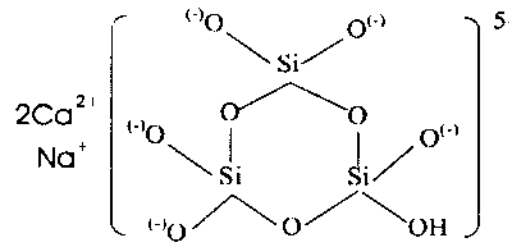
$$2H_4SiO_4 = H_6Si_2O_7 + H_2O \text{ hoặc}$$

$$3H_4SiO_4 = H_8Si_3O_{10} + 2H_2O$$

Như chúng ta đã biết cấu tạo của những silicat phức tạp, xuất phát từ cấu trúc tứ diện của gốc $[SiO_4]^{4-}$, trong đó nguyên tử silicium là nhân và 4 nguyên tử oxy ở 4 đỉnh. Trong những hợp chất silicat phức, như $4CaO.4SiO_2.H_2O$, gốc tứ diện $[SiO_4]^{4-}$ liên kết thành chuỗi theo sơ đồ:



Trong trường hợp khác, như đối với hợp chất $Ca_2Na(HSi_3O_9)$, từ cấu tạo chuỗi thay thế một cấu trúc vòng theo sơ đồ:



▪ Có thể điều chế hydroxit silic nguyên chất bằng cách cho tetracloritsilicium dạng khí tác dụng với nước:

$$SiCl_4 + 4\ H_2O = H_4SiO_4 + 4\ HCl$$

▪ Hydroxit silic ở dạng gel. có cấu trúc dạng tổ ong, vì vậy nó chứa một lượng nước lớn. Một phân tử SiO_2 có thể tiếp nhận khoảng 100 phân tử nước. Khi chịu một lực ép, một phần lớn lượng nước trên bị tách ra và gel dần dần đông đặc lại. Khi lượng nước còn chứa 20 phân tử trong gel, gel còn có thể biến dạng, mà chưa bị "rách", với 10 phân tử nước gel bị phá vỡ và với 6 phân tử nước gel đã trở thành bột. Đồng thời kèm theo sự phát triển cường độ nén như sau:

Với hàm lượng nước 3,3 mol (100%), R_n = 85kG/cm^2

Với hàm lượng nước 2,4 mol (73%), R_n = 200kG/cm^2

Với hàm lượng nước 1,5 mol (45%), R_n = 565kG/cm^2

Với hàm lượng nước 0,83 mol (25%), R_n = 835kG/cm^2

Với hàm lượng nước 0,53 mol (16%), R_n = 985kG/cm^2

Trong môi trường không khí khô, gel hydrosilic càng tách nước nhanh, đồng thời kèm theo hiện tượng biến đổi cấu trúc, người ta gọi là "sự lão hoá". Những gel đã lão hoá không thể tiếp nhận nước trong không khí ẩm trở lại, để trở thành trạng thái ban đầu. Điều đó rất có ý nghĩa đối với quá trình đóng rắn của các chất kết dính thủy lực, mà chúng ta sẽ khảo sát ở phần sau:

▪ Gel hydroxit silic có khả năng khuếch tán kèm theo hiện tượng hấp thụ mạnh.

Trong kỹ thuật, người ta lợi dụng khả năng hấp thụ này của gel hydroxit silic để chế tạo "chất xúc tác" hoặc "chất hấp thụ" khí như "silicagel". Ngoài ra người ta cũng lợi dụng khả năng phản ứng mạnh của SiO_2 trong puzoland để chế tạo các chất kết dính như : chất kết dính vôi-puzoland, chất kết dính thủy lực đôlômi [43]...

▪ Quá trình lão hoá của gel hydroxit silic kèm theo sự sắp xếp mạng lưới phân tử và sau đó gel kết tinh lại. Đầu tiên tinh thể orthosilicic được tạo thành (H_4SiO_4). Sau đó gel bị lão hoá tiếp, kèm theo sự tách nước chuyển thành pyrosilicic ($H_6Si_2O_7$) và cuối cùng chuyển thành metasilicic (H_2SiO_3). Gel hydroxit silic tách nước kèm theo sự phát triển cường độ nén.

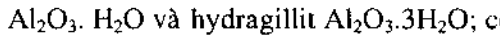
c) Hydroxit alumin và hydroxit sắt

➢ **Hydroxit alumin.**

Nếu hydroxit silic đóng vai trò quan trọng trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính giàu khoáng silicat (xi măng portland,...) thì hydroxit alumin cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình đóng rắn của xi măng alumin.

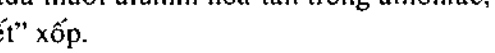
Trong thiên nhiên, chúng ta có thể gặp hydroxit alumin trong các dạng khoáng diaspor $Al_2O_3.\ H_2O$ và hydragillit $Al_2O_3.3H_2O$; có thể xem đó là 2 dạng metahydrat và orthohydrat của alumin.

Trong phòng thí nghiệm có thể điều chế 2 dạng khoáng kết tinh trên, bằng cách kết tủa muối alumin hoà tan trong amoniac, sản phẩm kết tủa ở dạng "hoa tuyết" xốp.



$$2AlCl_3 + 6NH_4OH = Al_2O_3.3\ H_2O + 6NH_4Cl$$

Nếu kết tủa từ dung dịch muối alumin nóng, sẽ nhận được metahydrat, ngược lại nếu kết tủa từ dung dịch muối alumin lạnh, orthohydrat sẽ được tạo thành, nhưng sau đó orthohydrat không bền lại chuyển thành metahydrat.



$$Al_2O_3.3H_2O \rightarrow Al_2O_3.\ H_2O + 2H_2O$$

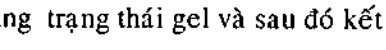
Nếu hydroxit alumin kết tủa từ dung dịch rất loãng, nó sẽ tồn tại ở dạng sol xốp như "hoa tuyết" tương tự như sol hydroxit silic; trong quá trình lão hoá các sol dần chuyển thành trạng thái gel, sau đó gel hydroxit alumin lại tách nước và kết tinh. Cũng như gel hydroxit silic, gel hydroxit alumin có khả năng hấp thụ mạnh. Tuy nhiên ở đây pha khuếch tán lại tích điện dương. Điều đó dẫn đến kết quả là gel hydroxit silic và gel hydroxit alumin hấp thụ tương hỗ lẫn nhau, mà trước đây có lúc người ta không thừa nhận vai trò của alumin-oxyt.

Hydroxit alumin có tính chất lưỡng tính, nó có khả năng kết hợp với hydroxit canxi tạo thành một dãy hợp chất hydroaluminat canxi, mà chúng ta sẽ khảo sát ở phần sau.

➢ **Hydroxit sắt.**

Oxýt sắt (Fe_2O_3) đóng vai trò quan trọng trong quá trình nung của các chất kết dính thuỷ lực, nhưng các hydrat của nó ít có ý nghĩa trong quá trình đóng rắn.

Hydroxit sắt tồn tại dưới 2 dạng hydroxit: $Fe(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$, nhưng đối với hoá học đóng rắn chúng ta chỉ cần khảo sát đến $Fe(OH)_3$. Hydroxit sắt có thể điều chế từ dung dịch muối sắt 3 (Fe^{3+}) bằng cách kết tủa với amoniac, và kết tủa tạo thành ở dạng xốp màu nâu:



$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

Cũng như hydroxit alumin, hydroxit sắt kết tủa từ dung dịch rất loãng tạo thành dạng sol, sol này bền hơn sol hydroxit alumin; sau thời gian dài nó mới chuyển sang trạng thái gel và sau đó kết tinh.

Hydroxit sắt cũng có tính chất lưỡng tính, tuy nhiên so với hydroxit alumin thì yếu hơn. Dưới điều kiện nào đó nó cũng kết hợp với hydroxit canxi, tạo thành hydroferitcanxi, những hydroferit này cũng có ý nghĩa nhất định trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính thuỷ lực.

Cũng như gel hydroxit silic, các gel của hydroxit alumin và hydroxit sắt khi tách nước tiếp tục cũng đạt được cường độ khá cao:

Hydroxit alumin		Hydroxit sắt	
Hàm lượng nước[%]	R_n[kG/cm^2]	Hàm lượng nước [%]	R_n[kG/cm^2]
48	155	60	145
32	265	34	320
23	405	21	495
12	635	14	805

6.1.1.2 - Hệ hydrat 3 cấu tử

Các hydrat hệ 3 cấu tử là các sản phẩm hydrat chủ yếu của các khoáng clinke xi măng portland với nước. Nó cũng là những sản phẩm đóng rắn quan trọng của các chất kết dính khác.

a) Hydrosilicatcalci.

➢ **Trạng thái tinh thể của các hydrosilicatcalci.**

Việc nghiên cứu các hydrosilicatcalci gặp rất nhiều khó khăn, vì nó tạo thành rất nhiều dạng hợp chất khác nhau, mà các sản phẩm hydrat của nó có xu hướng tồn tại ở dạng gel hydrat rất khó khảo sát.

Trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính, các hydrosilicatcalci tồn tại ở dạng gel. Vì thế trước tiên chúng ta cần khảo sát các tinh thể dạng vĩ mô, từ đó đi sâu nghiên cứu các sản phẩm hydrat dạng gel.

Trong thiên nhiên các hydrosilicatcalci có thể tồn tại dưới 14 dạng khác nhau. Nếu chúng ta xắp xếp các khoáng này theo thứ tự hàm lượng CaO chứa trong các hợp chất tăng dần, thì khoáng đầu tiên là okenit: 1 phân tử CaO kết hợp với 2 phân tử SiO_2 -$CaO.2SiO_2.2H_2O$. Khoáng cuối của hệ thống là hillebrandit: 2 phân tử CaO kết hợp với 1 phân tử SiO_2 - $2CaO.SiO_2.2H_2O$. Giữa 2 khoáng này là 12 khoáng trung gian. Tuy nhiên chúng ta chỉ khảo sát 1 số khoáng chủ yếu thường gặp và có vai trò trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính (bảng 2.26).

Bảng 2.26: Các khoáng hydrosilicatcalci cơ bản.

Khoáng	Công thức	$CaO:SiO_2$	Tỷ trọng	Cấu trúc
Okenit	$CaO.2SiO_2.2H_2O$	0,50	2,28-2,36	Dạng sợi
Torbermorit	$4CaO.5SiO_2.5H_2O$	0,80	2,44	Dạng tấm
Xonotlit	$4CaO.4SiO_2.H_2O$	1,00	2,70	Dạng sợi
Riversideit	$2CaO.2SiO_2.H_2O$	1,00	2,64	Dạng sợi
Crestmoreit	$2CaO.2SiO_2.3H_2O$	1,00	2,2	Dạng sợi
Afwinlit	$3CaO.2SiO_2.3H_2O$	1,50	2,63	Dạng lăng trụ
Hillebrandit	$2CaO.SiO_2.2H_2O$	2,00	2,80	Dạng sợi

- **Okenit: $CaO.2SiO_2.2H_2O$**

Khoáng okenit không những có cấu trúc nghèo cao, mà còn khó điều chế trong phòng thí nghiệm và thực ra nó không đóng vai trò quan trọng trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính. Vì thế chúng ta chỉ khảo sát những khoáng chủ yếu sau:

- **Tobermorit: $4CaO.5SiO_2.5H_2O$**

Tobermorit tồn tại ở dạng gel hydrat, trong đó tỷ lệ $CaO:SiO_2$ dao động: 0,8-1,33. Tobermorit có thể điều chế bằng cách tổng hợp CaO và SiO_2 ở trạng thái thuỷ nhiệt (autoclave), trong phạm vi nhiệt độ 125-175^{0}C. Sản phẩm tổng hợp trung gian kết tinh ở dạng sợi, sau chuyển thành dạng tấm.

- **Xonotlit: $4CaO.4SiO_2.H_2O$**

Thực ra xonotlit có hàm lượng nước liên kết ứng với một phân tử CaO dao động: 0,2- 0,33H_2O. Xonotlit cũng có thể điều chế bằng phương pháp thuỷ nhiệt từ silicat khan nước – $CaO.SiO_2$ trong phạm vi nhiệt độ 180 - 300^{0}C.

- **Riversideit: $CaO.SiO_2.0.5H_2O$**

Riversideit và Crestmoreit – CaO. $SiO_2.1,5H_2O$, hai khoáng này chỉ khác với xonotlit là có hàm lượng nước lớn hơn, vì vậy chúng có tính chất gần giống xonotlit.

- **Afwinlit: $3CaO.2SiO_2.3H_2O$**

Afwinlit là khoáng trung gian giữa mono- và dicalcium-hydrosilicat. Nó là khoáng quan trọng nhất có thể tạo thành trong quá trình đóng rắn của xi măng portland. Afwinlit có thể điều chế bằng phương pháp tổng hợp thủy nhiệt (autoclave) ở nhiệt độ 120-160^{0}C. Khi đốt nóng lớn hơn 180^{0}C afwinlit mất nước liên kết hoá học, tồn tại ở dạng khan nước $3CaO.2SiO_2$.

- **Hillebrandit: $2CaO.SiO_2.2H_2O$**

Hillebrandit là hợp chất cuối cùng trong dãy hydrosilicatcalci thiên nhiên. Nó là một trong những sản phẩm hydrat trong giai đoạn đầu quá trình đóng rắn của xi măng portland. Hillebrandit có thể điều chế bằng cách hydrat hoá các silicatcalci khan nước, hoặc tổng hợp ở trạng thái thủy nhiệt giữa hydrosilicatmonocalcit và $Ca(OH)_2$ trong khoảng nhiệt độ 180-300^{0}C. Khi đốt nóng ở 350^{0}C hillebrandit bị mất một phân tử nước, tiếp tục tăng nhiệt độ đến 700^{0}C một phân tử nước còn lại bị phân ly hoàn toàn.

➢ **Gel hydrosilicatcalci.**

Trong thiên nhiên hydrosilicatcalci ở dạng gel vô định hình hay ở dạng tinh thể rất mịn. Gel hydrosilicatcalci có thể phân làm hai nhóm chính:

Hydrosilicatmonocalcit:		
$CaO.SiO_2.1,1H_2O$	$CSH_{1,1}$	CSH(A)
$(1-1,5)CaO.SiO_2.(1-2,5)H_2O$	$C_{(1-1,5)}SH_{(1-2,5)}$	CSH(B)
Hydrosilicatdicalcit:		
$2CaO.SiO_2.(0,9-1,25)H_2O$	$C_2SH_{(0,9-1,25)}$	$C_2SH(A)$
$2CaO.SiO_2.(1,1-1,5)H_2O$	$C_2SH_{(1,1-1,5)}$	$C_2SH(B)$
$2CaO.SiO_2.(0,3-1)H_2O$	$C_2SH_{(0,3-1)}$	$C_2SH(C)$
$2CaO.SiO_2.0,67H_2O$	$C_2SH_{0,67}$	$C_2SH(D)$
$2CaO.SiO_2.(2-4)H_2O$	$C_2SH_{(2-4)}$	C_2SH_2

Tính chất của các gel hydrosilicatcalci không những chỉ được xác định theo thành phần hoá học, mà còn theo phương thức chế tạo.

▪ **Gel CSH(A):** Xuất hiện khi tổng hợp thuỷ nhiệt trong phạm vi nhiệt độ 140-190^{0}C, nó kết tinh ở dạng tinh thể hình kim bé, có chỉ số khúc xạ trung bình 1,603. Gel CSH(A) đóng vai trò quan trọng khi xi măng portland và các chất kết dính khác đóng rắn ở trạng thái thuỷ nhiệt.

▪ **Gel CSH(B):** Có thể tạo thành ở nhiệt độ thường, thành phần của nó không thống nhất, gần giống như thành phần của tobermorit ($4CaO.5SiO_2.5H_2O$). Vì thế người ta ký hiệu nhóm này là nhóm "tobermorit". Hàm lượng CaO dao động: 0,8 - 1,33, có khi lên đến 1,5, phụ thuộc vào nồng độ vôi trong pha lỏng. Khi giảm áp suất riêng phần, hàm lượng nước hydrat của CSH (B) có thể giảm từ 2,5-1.

▪ **Gel hydrosilicatdicalcit:**

Tuỳ thuộc vào nhiệt độ và thời gian tác dụng khi tổng hợp thuỷ nhiệt, có thể tồn tại dưới các dạng hydrosilicatdicalcit khác nhau:

- 100-200^{0}C, với thời gian tác dụng ngắn, sản phẩm tạo thành $C_2SH(A)$.

- 100-200^{0}C, với thời gian tác dụng lâu (7-12giờ) sản phẩm tạo thành $C_2SH(B)$.

- 200-350^{0}C, sản phẩm tạo thành $C_2SH(C)$.

- 450^{0}C, sản phẩm tạo thành $C_2SH(D)$.

Các nhóm hydrat mới tạo thành có thể có cấu trúc tinh thể dạng hạt, cũng có thể có cấu trúc tinh thể dạng sợi.

▪ **Gel C_2SH_{2-4}:**

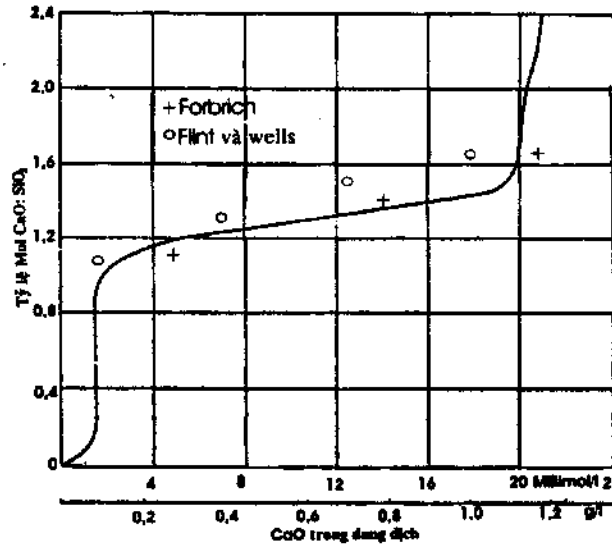
Khác với hillebrandit ($2CaO.SiO_2.2H_2O$), gel C_2SH_{2-4} có hàm lượng nước lớn hơn, hydrat của nhóm này có thể được tạo thành trong quá trình hydrat hóa của $3CaO.SiO_2$. Đối với gel C_2SH_{2-4}, nhiệt độ đóng vai trò rất quan trọng, ở nhiệt độ càng cao, lượng nước hydrat tách ra càng lớn.

▪ **Afwinlit $C_3S_2H_3$:**

Được tạo thành trong quá trình đóng rắn, với hàm lượng CaO nằm giữa hydrosilicatmonocalcit và hydrosilicatdicalcit.

Afwinlit có thể được tạo thành khi nghiền ướt C_2S và C_3S trong máy nghiền bi. Nó cũng có thể tạo thành ở nhiệt độ 20-100^{0}C, bằng cách tách CaO khỏi hydrosilicatdicalcit dưới tác dụng của nước.

Nghiên cứu quá trình hydrat của các khoáng silicatcalci: C_3S và C_2S- Forbich[44], Flint và Wells [45], cũng như một số tác giả khác nhận được những kết quả gần giống nhau được nêu trên hình 2.69.



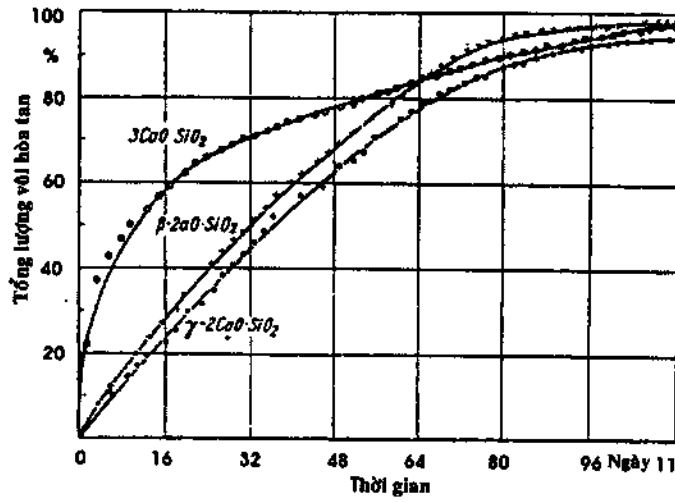
Hình 2.69: Biểu đồ cân bằng thủy phân của hydrosilicatcalci [46].

Từ biểu đồ nghiên cứu cho thấy: tại đường dốc thẳng đứng của đường cong tương ứng hàm lượng CaO = 0,08gCaO/l là cân bằng thủy phân giữa hydrosilicatmonocalcit với gel H_4SiO_4 và $Ca(OH)_2$. Đoạn đường cong tương ứng với nồng độ CaO trong phạm vi 0,08-1,16gCaO/l là cân bằng của những hợp chất, mà điểm cuối của nó tương ứng với hydrodisilicattricalcit thuộc loại Afwinlit - $3CaO.2SiO_2.3H_2O$. Đường dốc thứ hai của đường cong có thể là vùng hấp phụ CaO của hydrosilicatmonocalcit, hoặc có thể là dung dịch rắn được tạo thành giữa hydrosilicatmonocalcit và hydrosilicatdicalcit.

Như vậy, qua nghiên cứu cân bằng thủy phân của hydrosilicatcalci của nhiều tác giả đã rút ra kết luận: quá trình hydrat của các khoáng silicatcalci (C_3S và C_2S) là phản ứng thủy phân với sự tạo thành hydrosilicatcalci tượng tự như khoáng afwinlit.

Tuy nhiên trong quá trình hydrat hoá của xi măng portland, cũng không nên loại trừ giả thuyết về sự tạo thành hydrosilicatdicalcit, tương tự như khoáng hillebrandit. Vì trong quá trình hydrat của xi măng portland trong thời gian đầu dung dịch có thể đạt nồng độ quá bão hoà $Ca(OH)_2$, hoặc trong xi măng portland có chứa kiềm alkali, kiềm alkali sẽ hoà tan mạnh vào dung dịch làm tăng nồng độ anion OH^- của pha lỏng, làm hạn chế phản ứng thủy phân của các silicatcalci trong xi măng portland.

Khi nghiên cứu quá trình thủy phân của các khoáng C_3S, β-C_2S và γ-C_2S trong môi trường nước ròng, hay bảo dưỡng trong môi trường luôn luôn được thay đổi lượng nước mới, qua xác định hàm lượng $Ca(OH)_2$ hoà tan vào dung dịch, cho thấy các khoáng silicatcalci theo thời gian sẽ bị thủy phân hoàn toàn để tạo thành $Ca(OH)_2$ và $Si(OH)_4$ (hình 2.70):



Hình 2.70: Sự thuỷ phân của các khoáng silicatclci trong môi trường nước ròng [47].

b) Hydroaluminatcalci

Trong thiên nhiên hydroaluminatcalci chỉ tồn tại dưới dạng hợp chất như hydroxalumit - $4CaO.Al_2O_3.12H_2O$. Tuy nhiên so với hydrosilicatcalci,

hydroaluminatcalci tương đối dễ hoà tan trong nước, điều đó tạo khả năng có thể chế tạo các dạng tinh thể của hydroaluminatcalci.

Hydroaluminatcalci có thể chế tạo bằng phương pháp tổng hợp giữa alumin và $Ca(OH)_2$:

$$2Al + 3Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.nH_2O + 3H_2\uparrow$$

Thông thường nhất là chế tạo bằng phương pháp hydrat hoá anhydrit-aluminatcalci:

$$3CaO.Al_2O_3 + nH_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.nH_2O$$

Các dạng hydroaluminatcalci:

- **Hydroaluminatmonocalcit:** $CaO.Al_2O_3.10H_2O$

Hydroaluminatmonocalcit điều chế ở nhiệt độ thấp, thường tồn tại ở dạng vô định hình, hay ở dạng vảy nhỏ. Khi điều chế ở trạng thái thuỷ nhiệt, độ basic có thể cao hơn: $4CaO.3Al_2O_3.3H_2O$.

- **Hydroaluminatdicalcit:** - $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$

Trong phạm vi nhiệt độ 100-350^{0}C, hydroaluminatdicalcit tạo thành ở dạng tấm lục phương. Nếu càng tăng nhiệt độ, hàm lượng nước hydrat càng giảm. Trong dung dịch bão hoà $Ca(OH)_2$ nó có thể tiếp nhận thêm 2 phần tử CaO tạo thành $4CaO.Al_2O_3.nH_2O$; tuy nhiên dạng hợp chất này không ổn định.

- **Hydroaluminattricalcit** - $3CaO.Al_2O_3.nH_2O$

Hydroaluminattricalcit có hàm lượng nước hydrat dao đông từ 6-21H_2O. Tuỳ theo hàm lượng nước hydrat, cấu trúc tinh thể của nó có các dạng khác nhau: dạng hình thoi, dạng lục phương, dạng đa diện đều. Nhưng chỉ có hai dạng sau là có ý nghĩa đối với hoá học xi măng:

– **Hydroaluminattricalcit** dạng lục phương $3CaO.Al_2O_3.8\text{-}14H_2O$, với hàm lượng nước trong hydrat: 8-14H_2O. Một số tác giả chứng minh trên biểu đồ Rơnghen hợp chất $3CaO.Al_2O_3.12H_2O$, nằm trong dãy hỗn hợp giữa $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ và $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$.

– **Hexahydroaluminattricalcit** dạng đa diện đều $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$, loại hydrat này phần lớn kết tinh ở dạng khối 24 mặt đều, cũng có thể tồn tại ở dạng khối lập phương, khối bát diện đều, khối 12 mặt hình thoi đều. Khi đốt nóng đến 215^{0}C sẽ xảy ra sự biến đổi cấu trúc tạo thành

$4CaO.3Al_2O_3.13H_2O$. Khi mất nước hoàn toàn nó chuyển thành $12CaO.7Al_2O_3$.

- **Hydroaluminattetracalcit:** - $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$

Hydroaluminattetracalcit tồn tại dưới nhiều dạng thù hình, kết tinh ở dạng tấm lục phương. Tính chất vật lý của các dạng thù hình tùy thuộc vào hàm lượng nước hydrat. Các dạng thù hình:$\beta\_C_4AH_{14}$, $\gamma\ \_C_4AH_{12}$ và C_4AH_{19}.

- **Hydroaluminatpentacalcit:** - $5CaO.Al_2O_3.34H_2O$

Hydroaluminatpentacalcit kết tinh ở dạng lăng trụ lục phương.

- **Hydroaluminathexacalcit:** - $6CaO.Al_2O_3.37H_2O$

Hợp chất này có ý nghĩa đối với hoá học xi măng, vì nó liên quan đến sự tạo thành hợp chất $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$. Hợp chất này cũng có thể viết dưới dạng công thức phức hợp: $3CaO.Al_2O_3.3Ca(OH)_2.31H_2O$

Các Hydroaluminatcalci có sự giống nhau cơ bản, là chúng đều kết tinh ở dạng tinh thể lục phương, nghĩa là chúng không khác nhau nhiều về cấu trúc. Tất cả các hydroaluminatcalci đều có cấu trúc gồm những lớp $Ca(OH)_2$, $Al_2(OH)_6$ và H_2O có thể biểu diễn dưới dạng công thức chung: $mCa(OH)_2.nAl_2(OH)_6.pH_2O$

Trong đó nếu thay m, n p theo thứ tự ứng với các trị số: 2, 1 và 3 là $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$, nếu thay m, n, p theo thứ tự ứng với các trị số: 4, 1, 6 là hợp chất $4CaO.Al_2O_3.13H_2O$.

c) Hydroferitcalci

Các hydroferitcalci thường có mối liên quan tương ứng với hydroaluminatcalci.

- **Hydroferitmonocalcit** - $CaO.Fe_2O_3.nH_2O$

$CaO.Fe_2O_3.nH_2O$ rất khó điều chế ở dạng tinh khiết, ngay cả ở nhiệt độ thường cũng như ở trạng thái thủy nhiệt. Nó là một hydrat không ổn định, dễ dàng bị thủy phân thành $Ca(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$. Trong quá trình hydrat của xi măng portland nó có thể tạo thành do phản ứng thủy phân của $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$

- **Hydroferitdicalcit** - $2CaO.Fe_2O_3.5H_2O$

Hydroferitdicalcit có thể điều chế bằng cách hydrat hóa anhydrit feritcalci ($2CaO.Fe_2O_3$). Ở nhiệt độ thường hay ở trang thái thủy nhiệt từ 100-300^{0}C. Hợp chất này cũng không ổn định, nó dễ dàng chuyển thành hydroferitmonocalcit sau đó phân hủy thành $Ca(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$. Cả hai hydrat trên chỉ tạo thành ở dạng vô định hình. Ở trạng thái nguyên chất chúng là những hydrat màu trắng, nhưng thường bị nhiễm bẩn bởi $Fe(OH)_3$ nên có màu đỏ hoặc màu da cam.

- **Hydroferittricalcit** - $3CaO.Fe_2O_3.mH_2O$

Hydroferittricalcit hoàn toàn tương tự như hydroaluminattricalcit, nó tồn tại ở dạng lục phương hay khối đa diện đều. Cũng như hydroaluminat tương ứng, nó là hợp chất trung gian trong hỗn hợp của hydroferitdicalcit và hydroferittetracalcit.

- **Hydroferittetracalcit** - $4CaO.Fe_2O_3.14H_2O$

Hydroferittetracalcit tương đối dễ điều chế bằng cách tổng hợp từ $Ca(OH)_2$ và $Fe(OH)_3$. Nó cũng có thể tạo thành bằng cách hydrat hoá $2CaO.Fe_2O_3$ và $4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$ khi có mặt $Ca(OH)_2$. Khi đốt nóng nó sẽ tách nước và chuyển thành dạng $3CaO.Fe_2O_3.6H_2O$.

Sau đây là các tính chất quang tinh của hydroaluminat và hydroferitcalci quan trọng.

Bảng 2.27: Các tính chất quang tinh của các hydroaluminat-và hydroferitcalci quan trọng.

Hợp chất	Tỷ trọng	Cấu trúc	Hệ tinh thể
$2CaO.Al_2O_3.8H_2O$	1,95	Dạng tấm	Giả lục giác
$3CaO.Al_2O_3.6H_2O$	2,52	Khối 24 mặt đều	Khối đa diện đều
α-$4CaO.Al_2O_3.13H_2O$	-	Dạng tấm	Lục phương
β-$4CaO.Al_2O_3.14H_2O$	-	Dạng tấm	Giả lục phương
$2CaO.Fe_2O_3.5H_2O$	-	Vô định hình	-
$3CaO.Fe_2O_3.6H_2O$	2,77	Vô định hình	-
$4CaO.Fe_2O_3.14H_2O$	-	Dạng tấm	Lục phương

6.1.2 - Hệ hydrat 4 cấu tử và hệ phức hợp

Trước đây người ta quan niệm rằng: quá trình hydrat hoá của các chất kết tinh nói chung, hay của xi măng portland nói riêng, chỉ có thể tạo thành các sản phẩm hydrat của hệ 2 và 3 cấu tử. Nghĩa là những sản phẩm do các thành phần chủ yếu của các chất kết dính từ các oxyt: CaO, SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 tạo thành. Nhưng mấy chục năm gần đây, với những phương pháp nghiên cứu cấu trúc hiện đại, người ta đã tiến hành nghiên cứu các hệ hydrat nhiều cấu tử, cũng như các hệ hydrat phức hợp, do sự tham gia của các muối vô cơ trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính như các muối : sunfat, clorit...

6.1.2.1- Các hydrat hệ 4 cấu tử:

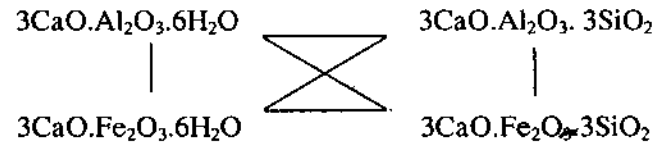
➢ **Hydroghelenit**: - $2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$

Hydroghelenit không thể điều chế bằng cách hydrat hoá trực tiếp ghelenit-$2CaO.Al_2O_3.SiO_2$. Hydroghelenit có thể tạo thành do phản ứng giữa cao lanh với dung dịch $Ca(OH)_2$, hay giữa aluminatcalci với gel hydrosilicic, hoặc với silicattricalcit. Hay nói một cách khác, hydroghelinit được tạo thành từ hỗn hợp giữa $Ca(OH)_2$ với SiO_2 và Al_2O_3 ở trạng thái vô định hình (puzoland).

Hydroghelenit kết tinh ở dạng tinh thể dạng tấm hay vảy mỏng, với chỉ số khúc xạ 1,500-1,505. Hydroghelenit bị phân hủy trong nước ròng, hay nước có chứa $CaSO_4.2H_2O$. Ngược lại nó ổn định trong nước vôi chưa bão hòa. Giữ lâu trong dung dịch nước vôi bão hòa hydroghelenit chuyển thành hydrogranat.

➢ **Hydrogranat:**

Hydrogranat có thể tạo thành từ các khoáng grossular-$3CaO.Al_2O_3.3SiO_2$, hoặc andradit - $3CaO.Fe_2O_3.3SiO_2$, các hợp chất này thuộc hệ granat kết tinh. Khi thay thế các phân tử SiO_2 bằng các phân tử H_2O tương ứng, sản phẩm tạo thành là các $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$, hoặc $3CaO.Fe_2O_3.6H_2O$. Nếu chỉ thay thế một phân tử SiO_2 bằng hai phân tử H_2O tương ứng, sản phẩm tạo thành là hydrogranat. Như plazolit, trong đó một phân tử SiO_2 được thay thế bằng hai phân tử H_2O: $3CaO.Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$. Như vậy hydrogranat có thể tạo thành từ dung dịch rắn của các granat khan nước, với hydroaluminattricalcit hoặc hydroferittricalcit theo một tỉ lệ hỗn hợp nào đó. Có thể mô tả mối tương tác trên theo sơ đồ:



Trong sơ đồ, $3CaO.Fe_2O_3.6H_2O$ thường không tồn tại ở trạng thái tinh khiết, để ổn định, nó thường tiếp nhận thêm các oxyt Al_2O_3 hoặc SiO_2. Hydrogranat không những có thể tạo thành ở trạng thái thuỷ nhiệt, mà nó cũng có thể tạo thành ở nhiệt độ thường, do phản ứng giữa hydroghelenit với dung dịch $Ca(OH)_2$.

$$2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.SiO_2.4H_2O + 5H_2O$$

Hydrogranat kết tinh ở dạng bát diện đều. Một tính chất đặc biệt của hydrogranat là khả năng chống ăn mòn hoá cao, đặc biệt là trong môi trường ăn mòn của muối sunfat.

6.1.2.2 -Các hydrat hệ phức hợp:

Các hydrat hệ phức hợp được tạo thành là do các hydroaluminatcalci, hoặc hydroferitcalci kết hợp với các muối vô cơ, đặc biệt quan trọng là hợp chất hydrosulfoaluminatcalci, do sự tham gia phản ứng của thạch cao trong quá trình đóng rắn của các chất kết dính.

➢ **Hydrosulfoaluminatcalci:**

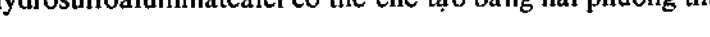
Cấu tạo hoá học của hydrosulfoaluminatcalci có hai dạng cơ bản:

$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$. Hydrotrisulfoaluminatcalci -trisulfat

$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$. Hydromonosulfoaluminatcalci-monosulfat.

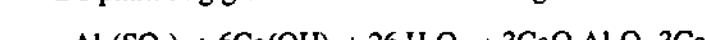
Hydrosulfoaluminatcalci có thể chế tạo bằng hai phương thức:

- Do phản ứng giữa thạch cao với hydroaluminattricalcit:



$$3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3CaSO_4.2H_2O + 20H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$

- Do phản ứng giữa sulfatalumin với dung dich nước vôi:

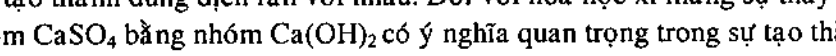


$$Al_2(SO_4)_3 + 6Ca(OH)_2 + 26\ H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$

Trong thiên nhiên hợp chất trisulfat tồn tại ở dạng khoáng ettringite. Loại trisulfat này kết tinh ở dạng tinh thể lục phương, hàm lượng nước hydrat dao động: $30\text{-}32H_2O$. Trisulfat nhân tạo kết tinh ở dạng tinh thể hình kim. Khi đốt nóng, một lượng nước hydrat dễ dàng tách khỏi hợp chất này. Điều đó chứng tỏ hợp chất này không thể chế tạo ở nhiệt độ $> 40^0C$.

Hợp chất monosulfat kết tinh ở dạng tấm lục phương. Nó khó điều chế ở dạng nguyên chất, mà thường tạo thành hỗn hợp tinh thể với C_4AH_{13}. Mặc dù hàm lượng nước hydrat trong monosulfat nhỏ, nhưng nó cũng dễ dàng mất đi một phần H_2O. Monosulfat bị thủy phân trong nước ròng, trong dung dịch thạch cao nó dễ dàng tiếp nhận thêm $CaSO_4.2H_2O$ chuyển sang dạng trisulffat.

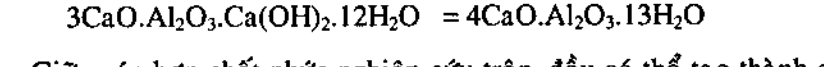
Cả hai loại hydrosulfoaluminatcalci đều khó hoà tan trong nước và không hoà tan trong dung dịch kiềm alkali. Hydrosulfoaluminatcalci không những có ý nghĩa với hoá học xi măng, mà còn có ý nghĩa khoa học quan trọng, vì cả hai hợp chất trisulfat và monosulfat đều ở vị trí đối xứng:



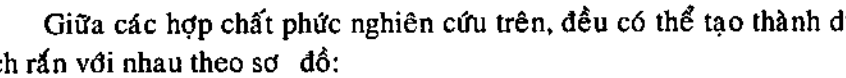
$$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.(30\text{-}32)H_2O$$

$$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.(10\text{-}12)H_2O.$$

Qua cấu tạo trên cho ta thấy: có thể thay thế nhóm $CaSO_4$ trong trisulfat và monosulfat, bằng các hợp chất canxi khác ở vị trí của nhóm $CaSO_4$. Như có thể thay thế nhóm $CaSO_4$ bằng các nhóm $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaSiO_3$, $CaCl_2$ và ngay cả những hợp chất hữu cơ như formiatcalci, acetatcalci, propionatcalci... Tất cả những hợp chất được tạo thành sau khi thay thế nhóm $CaSO_4$, đều có cấu trúc tinh thể dạng tấm lục phương và có thể tạo thành dung dịch rắn với nhau. Đối với hoá học xi măng sự thay thế nhóm $CaSO_4$ bằng nhóm $Ca(OH)_2$ có ý nghĩa quan trọng trong sự tạo thành các hydroaluminatcalci:

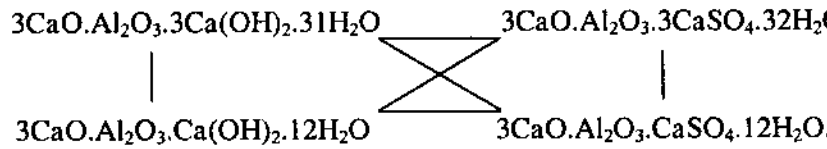


$$3CaO.Al_2O_3.3Ca(OH)_2.31H_2O = 6CaO.Al_2O_3.37H_2O$$



$$3CaO.Al_2O_3.Ca(OH)_2.12H_2O = 4CaO.Al_2O_3.13H_2O$$

Giữa các hợp chất phức nghiên cứu trên, đều có thể tạo thành dung dịch rắn với nhau theo sơ đồ:

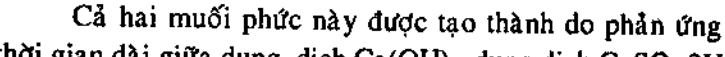


➢ **Các hydrat phức hợp khác:**

Đối với hoá học xi măng ngoài hydrosulfoaluminatcalci, còn nhiều hydrat phức hợp khác do sự thay thế Al_2O_3 bằng Fe_2O_3, hoặc sự thay thế nhóm $CaSO_4$ bằng nhóm $CaCl_2$ vào thành phần tương ứng của hydrosulfoaluminatcalci.

- **Hydrocloritaluminatcalci:** - $3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$

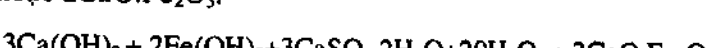
Hydrocloritaluminatcalci được tạo thành do phản ứng giữa $Ca(OH)_2$ và $AlCl_3$ ở trạng thái thuỷ nhiệt (trong autoclave: 500^0C). Nó cũng có thể tạo thành ngay cả ở nhiệt độ thường:



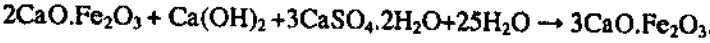
$$6Ca(OH)_2 + 2AlCl_3 + 4H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O + 2CaCl_2$$

Hydrocloritaluminatcalci tồn tại ở dạng monoclorit, mà chưa tìm thấy tồn tại ở dạng triclorit. Hydrocloritaluminatcalci kết tinh ở dạng tinh thể lục phương, cũng như các muối phức khác nó bị thủy phân trong nước ròng.

- **Hydrosulfoferitcalci:**

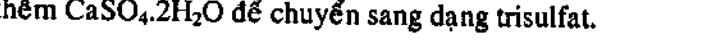


$3CaO.Fe_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$ - trisulfat

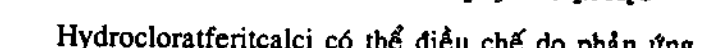


$3CaO.Fe_2O_3.CaSO_4.12H_2O$ – monosulfat

Cả hai muối phức này được tạo thành do phản ứng tác dụng trong thời gian dài giữa dung dịch $Ca(OH)_2$, dung dịch $CaSO_4.2H_2O$ với $Fe(OH)_3$ hoặc $2CaO.Fe_2O_3$:



$$3Ca(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 + 3CaSO_4.2H_2O + 20H_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$



$$2CaO.Fe_2O_3 + Ca(OH)_2 + 3CaSO_4.2H_2O + 25H_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$

Cũng như các hydrat phức khác, dạng trisulfat kết tinh ở dạng tinh thể hình kim, monosulfat kết tinh ở dạng tấm lục phương. Dạng monosulfat trong dung dịch bão hoà vôi và dung dịch thạch cao nó không tiếp nhận thêm $CaSO_4.2H_2O$ để chuyển sang dạng trisulfat.

- **Hydrocloratferitcalci:** $3CaO.Fe_2O_3.CaCl_2.9H_2O$

Hydrocloratferitcalci có thể điều chế do phản ứng giữa $FeCl_3$ hoà tan với $Ca(OH)_2$:

$$2FeCl_3 + 6Ca(OH)_2 + 3H_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.CaCl_2.9H_2O + 2CaCl_2$$

Hợp chất này không có ý nghĩa đối với hóa học xi măng.

Bảng 2.28: Các tính chất quang tinh của các hydrat hệ 4 cấu tử và hệ phức hợp

Các hợp chất	Tỷ trọng	Hệ kết tinh	Cấu trúc
Hydroghelenit	_	Lưỡng trục	Dạng vẩy
Hydrogranat	_	Khối đa diện	Bát diện
$3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$	1,73	Lục phương	Hình kim
$3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$	1,95	Lục phương	Bản mỏng
$3CaO.Fe_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$	_	Lục phương	Hình kim
$3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$	_	Lục phương	Bản mỏng

6.2 - HOÁ HỌC QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN CỦA XI MĂNG PORTLAND

Xi măng portland là loại chất kết dính bền nước. Quá trình đóng rắn của nó chỉ thực hiện khi tác dụng với nước và sản phẩm đóng rắn bền trong các môi trường : không khí, không khí ẩm và trong nước. Nước đóng vai trò quyết định trong quá trình đóng rắn và toàn bộ quá trình phát triển cường độ của đá xi măng.

Quá trình đóng rắn thực tế của xi măng portland không thể nào xác định một cách chính xác và khẳng định được, ngay cả khi sử dụng nhiều phương pháp nghiên cứu cấu trúc hiện đại. Nhiều giả thiết đã được đặt ra trên cơ sở hàng loạt những kết quả nghiên cứu cũng chỉ cho phép giải thích gần đầy đủ quá trình đóng rắn của các chất kết dính nói chung và của xi măng portland nói riêng.

6.2.1 - Lý thuyết về đóng rắn

Bằng các phương pháp phân tích cấu trúc hiện đại : như phương pháp hóa học, phương pháp kính hiển vi điện tử, phương pháp nhiệt vi sai, phương pháp rơnghen, phương pháp quang phổ hồng ngoại, nhiều nhà khoa học đã tiến hành nghiên cứu quá trình ninh kết và đóng rắn của các loại chất kết dính, cũng như của xi măng portland và đã nêu lên nhiều lý thuyết khác nhau về quá trình đóng rắn:

- Thuyết cơ học tinh thể -Le Chatelier (1882)
- Thuyết keo tụ - Michaclis (1892)
- Thuyết gel tinh thể – Baicov(1923)
- Thuyết tạo thành cấu trúc - Pokak, Rebinder (1960)

- Thuyết nước rắn -Keil, Power (1961)
- Thuyết biến đổi cấu trúc - Taylor (1966)....

❖ **Thuyết đóng rắn cơ học tinh thể - Le Chatelier (1882)**

Theo Le Chatelier: các khoáng của các chất kết dính nói chung và xi măng portland nói riêng khi tác dụng với nước, các khoáng sẽ khuếch tán vào nước, tiến hành phản ứng thủy hóa và thủy phân tạo thành các *hydrat*. Theo thời gian các hydrat dần dần hòa tan vào dung dịch, cho đến khi đạt trạng thái quá bão hòa. Từ dung dịch quá bão hòa, các hydrat *kết tinh thành tinh thể* dạng hình kim, có mạng lưới cấu trúc hỗn độn. Các tinh thể liên kết lại với nhau tạo cho sản phẩm đóng rắn có cường độ.

❖ **Thuyết đóng rắn keo tụ - Michaelis (1892)**

Theo Michaelis : các khoáng của xi măng portland khi tác dụng với nước, sẽ khuếch tán vào nước, tiến hành phản ứng thủy hóa và thủy phân, tạo thành các *khối keo hydrat*. Theo thời gian các khối keo hydrat dần dần tách nước, kèm theo hiện tượng co thể tích. Chính sự co thể tích làm cho các khối keo hydrat liên kết lại với nhau, tạo sản phẩm đóng rắn có cường độ.

❖ **Thuyết đóng rắn gel tinh thể - Baikov (1923)**

Các khoáng của xi măng portland khi tác dụng với nước, sẽ khuếch tán vào nước, tiến hành phản ứng thủy hóa và thủy phân tạo thành các hydrat. Các hydrat dần dần tách ra khỏi dung dịch quá bão hòa ở trạng thái *gel vô định hình*. Theo thời gian các gel vô định hình dần dần *kết tinh thành tinh thể*. Các tinh thể liên kết lại với nhau, tạo cho sản phẩm đóng rắn có cường độ.

Thuyết đóng rắn "Gel tinh thể" của Baikov là sự tổng hợp thuyết "Cơ học tinh thể" của Le Chatelier và thuyết "Keo tụ" của Michaelis. Nó chứng minh gần đầy đủ bản chất quá trình đóng rắn của các chất kết dính nói chung và của xi măng portland nói riêng.

Với các phương pháp phân tích cấu trúc ngày càng hiện đại, các lý thuyết đóng rắn của các nhà khoa học sau này, đã chứng minh đầy đủ hơn, hoàn chỉnh hơn quá trình đóng rắn của các chất kết dính nói chung và của xi măng portland nói riêng.

❖ **Thuyết biến đổi cấu trúc – Taylor (1966)**

Taylor đã nghiên cứu quá trình đóng rắn của XMP và của các loại chất kết dính khác, đã chia quá trình ninh kết và đóng rắn của các chất kết dính gồm 4 giai đoạn:

- Khi tác dụng với nước, đầu tiên các khoáng của xi măng portland khuếch tán vào nước. Về mặt lý học: vữa hoàn toàn linh động.

- Sau vài phút các khoáng tiến hành phản ứng thủy hóa và thủy phân tạo thành các gel hydrat. Các sản phẩm hydrat dần dần phát triển trên bề mặt các hạt khoáng. Vữa xi măng bắt đầu ninh kết.

- Sau vài giờ các gel hydrat tăng dần, đồng thời bắt đầu tiếp xúc với nhau, các gel hydrat bắt đầu liên kết lại. Vữa xi măng kết thúc ninh kết.

- Sau vài ngày các gel hydrat càng dày đặc trên bề mặt các hạt khoáng, các hydrat bắt đầu tái kết tinh, các tinh thể liên kết lại với nhau, tạo sản phẩm đóng rắn phát triển cường độ. Tuy nhiên, vẫn còn những hạt khoáng chưa hydrat hóa hết, vẫn còn lại nhân bên trong, tiếp tục hydrat hóa và phát triển cường độ.

❖ **Thuyết phát triển cấu trúc của LOCHER, RICHARTZ và SPRUNG** [48].

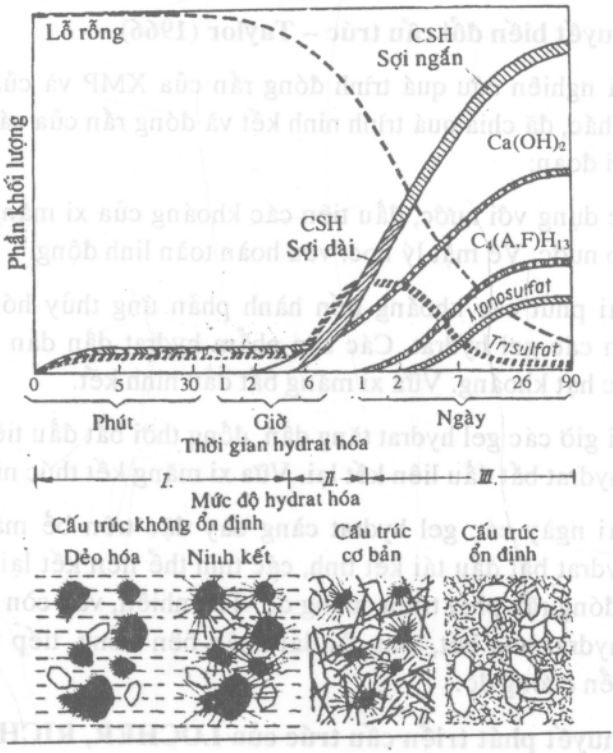
Theo các tác giả trên, quá trình hydrat hóa của XMP gồm 3 giai đoạn:

- Giai đoạn đầu, cấu trúc chưa ổn định: Đầu tiên các khoáng xi măng khuếch tán vào nước, tiến hành phản ứng thủy hóa thủy phân tạo thành các gel hydrat, các gel hydrat dần dần tách nước, đông tụ lại (vữa xi măng kết thúc ninh kết).

- Giai đoạn thứ 2, tạo thành cấu trúc cơ bản: Từ các gel hydrat các khoáng bắt đầu tái kết tinh thành tinh thể, tạo cường độ ban đầu cho sản phẩm đóng rắn.

- Giai đoạn cấu trúc ổn định: Các pha hydrat tái kết tinh thành những tinh thể hoàn chỉnh, cấu trúc đá xi măng phát triển cường độ liên tục theo thời gian.

Thuyết phát triển cấu trúc, đã nêu lên sự hình thành các pha hydrat rõ ràng; đồng thời giải thích sự phát triển cấu trúc của quá trình đóng rắn của XMP có cơ sở khoa học, hợp lý.



Hình 2.71: Giới thiệu sơ đồ sự tạo thành các pha hydrat và sự phát triển cấu trúc của các sản phẩm hydrat hóa của xi măng.

6.2.2 - Sự hydrat hóa của các khoáng clinke xi măng portland

6.2.2.1 - Sự hydrat hóa của các khoáng silicatcalci

Các khoáng silicatcalci được tạo thành trong clinke XMP là alit và belit, mà các khoáng chủ yếu tương ứng là $3CaO.SiO_2$ và $2CaO.SiO_2$. Để đơn giản nghiên cứu quá trình hydrat hóa của các khoáng silicatcalci, chúng ta chỉ xét đến sự hydrat hóa của các khoáng $3CaO.SiO_2$ và $2CaO.SiO_2$.

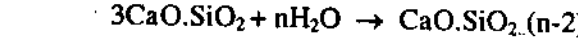
▪ **Sự hydrat hóa của khoáng $3CaO.SiO_2$ (C_3S)**

Khoáng $3CaO.SiO_2$ dưới tác dụng của nước bị thủy phân rất nhanh và mãnh liệt, nước dễ dàng xâm nhập vào trong cấu trúc của nó.

– Trong nước ròng C_3S thủy phân hoàn toàn tạo thành hydrosilicic và $Ca(OH)_2$ (portlandit). Phản ứng thủy phân xảy ra theo sơ đồ:

$$3CaO.SiO_2 + n\,H_2O \rightarrow SiO_2.(n-3)H_2O + 3Ca(OH)_2$$

– Trong nước tương ứng với nồng độ CaO ≈ 0,05gCaO/l phản ứng thủy phân theo sơ đồ:

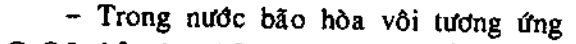


$$3CaO.SiO_2 + nH_2O \rightarrow CaO.SiO_2.(n-2)H_2O + 2Ca(OH)_2$$

– Trong nước tương ứng với nồng độ CaO ≈ 0,8gCaO/l phản ứng thủy phân theo sơ đồ:

$$2(3CaO.SiO_2) + nH_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.(n-3)H_2O + 3Ca(OH)_2$$

– Trong nước bão hòa vôi tương ứng với nồng độ CaO ≈ 1,19 gCaO/l phản ứng thủy phân theo sơ đồ:

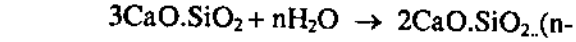


$$3CaO.SiO_2 + nH_2O \rightarrow 2CaO.SiO_2.(n-1)H_2O + Ca(OH)_2$$

▪ **Sự hydrat hóa của khoáng $2CaO.SiO_2$ (C_2S)**

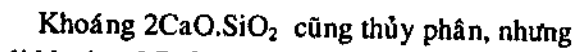
Khoáng $2CaO.SiO_2$ cũng thủy phân, nhưng yếu và chậm hơn nhiều so với khoáng $3CaO.SiO_2$.

– Trong nước ròng C_2S cũng thủy phân hoàn toàn:



$$2CaO.SiO_2 + n\,H_2O \rightarrow SiO_2.(n-2)H_2O + 2Ca(OH)_2$$

– Trong nước tương ứng với nồng độ CaO ≈ 0,05 gCaO/l, phản ứng thủy phân xảy ra theo sơ đồ:

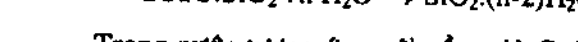


$$2CaO.SiO_2 + nH_2O \rightarrow CaO.SiO_2.(n-1)H_2O + Ca(OH)_2$$

– Trong nước tương ứng với nồng độ CaO ≈ 0,8 gCaO/l, phản ứng thủy phân xảy ra theo sơ đồ:

$$2(2CaO.SiO_2) + nH_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.(n-1)H_2O + Ca(OH)_2$$

– Trong nước bão hòa vôi, CaO ≈1,19gCaO/l, khoáng C_2S chỉ thủy hóa theo sơ đồ:



$$2CaO.SiO_2 + nH_2O \rightarrow 2CaO.SiO_2.nH_2O$$

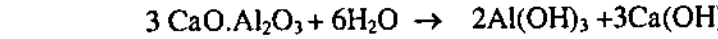
Qua khảo sát sự hydrat hóa của các khoáng silicatcalci cho thấy: quá trình thủy phân của các khoáng silicat xảy ra hoàn toàn, khi mẫu được bảo dưỡng với lượng nước lớn, hoặc luôn luôn thay đổi nước mới. Ngược lại, nó sẽ thủy phân không hoàn toàn khi mẫu được bảo dưỡng với lượng nước nhỏ. Như vậy, sản phẩm thủy phân của khoáng silicatcalci là các gel hydrosilicatcalci và $Ca(OH)_2$. Tùy thuộc vào nồng độ vôi trong nước, các gel hydrosilicatcalci có thể được tạo thành tương tự như các dạng: tobermorit, afwinlit hay hillebrandit trong thiên nhiên. Các

hydrosilicatcalci có thể viết dưới dạng công thức chung: $mCaO.nSiO_2.pH_2O$

Trong quá trình thủy phân, $Ca(OH)_2$ được tạo thành hòa tan vào dung dịch. Theo thời gian phản ứng, nồng độ $Ca(OH)_2$ trong dung dịch tăng dần cho đến đạt trạng thái quá bão hòa. Từ dung dịch quá bão hòa, $Ca(OH)_2$ kết tinh thành tinh thể ở dạng tấm. Đo độ pH của dung dịch trong quá trình thủy phân của khoáng C_3S là pH = 12, còn đối với khoáng C_2S pH = 11,5. Qua đó cho thấy sự thủy phân của khoáng C_3S xảy ra mãnh liệt hơn khoáng C_2S.

6.2.2.2 - Sự hydrat hóa của các khoáng aluminatcalci

Trong nhiều công trình nghiên cứu gần đây về khả năng thủy hóa và thủy phân của khoáng aluminatcalci, trong XMP tồn tại chủ yếu ở dạng $3CaO.Al_2O_3$. Khi tác dụng với một lượng nước lớn nó thủy phân rất mãnh liệt và thủy phân hoàn toàn tạo thành $Al(OH)_3$ và $Ca(OH)_2$:

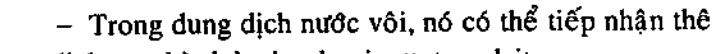


$$3\,CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3Ca(OH)_2$$

– Với lượng nước nhỏ, C_3A chỉ thủy hóa tạo thành hydroaluminattricalcit:

$$3CaO.Al_2O_3 + nH_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.nH_2O$$

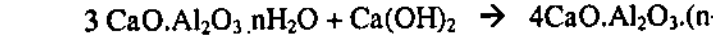
– Trong dung dịch nước vôi, nó có thể tiếp nhận thêm $Ca(OH)_2$ của dung dịch tạo thành hydroaluminattetracalcit:



$$3\,CaO.Al_2O_3.nH_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.(n+1)H_2O$$

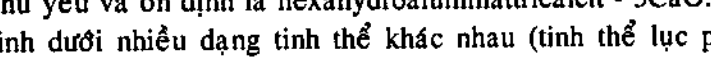
Theo nhiều nhà khoa học, trong sản phẩm đóng rắn của XMP tồn tại chủ yếu và ổn định là hexahydroaluminattricalcit - $3CaO.Al_2O_36H_2O$- kết tinh dưới nhiều dạng tinh thể khác nhau (tinh thể lục phương, đa diện đều v.v...).

Trong XMP cũng có thể tồn tại khoáng $12CaO.7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$). Khi phản ứng với nước, trước hết tạo thành hydroaluminatdicalcit $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$ và $Al(OH)_3$



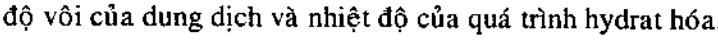
$$12CaO.7Al_2O_3 + 51H_2O \rightarrow 6(2CaO.Al_2O_3.8H_2O) + 2Al(OH)_3$$

Sau đó, C_2AH_8 tiếp nhận thêm $Ca(OH)_2$ của dung dịch, tái kết tinh thành hecxahydroaluminattricalcit dạng lập phương:

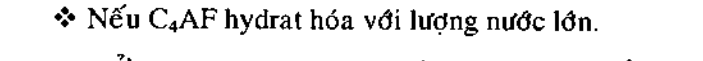


$$2CaO.Al_2O_3\,8H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3H_2O$$

Hydroxyt alumin mới được tạo thành từ phản ứng trên, có thể tiếp tục phản ứng với $Ca(OH)_2$ trong dung dịch, do sự thủy phân của các khoáng silicatcalci, tạo thành C_3AH_6 hoặc C_4AH_{13}:



$$2Al(OH)_3 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$$



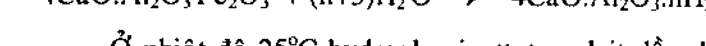
$$3CaO.Al_2O_3 6H_2O + Ca(OH)_2 + 6H_2O \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.13H_2O$$

6.2.2.3 - Sự hydrat hóa của khoáng alumoferittetracalcit-C_4AF

Các sản phẩm hydrat của alumoferittetracalcit phụ thuộc vào nồng độ vôi của dung dịch và nhiệt độ của quá trình hydrat hóa.

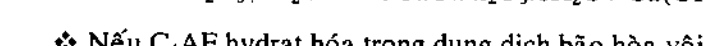
❖ Nếu C_4AF hydrat hóa với lượng nước lớn.

– Ở nhiệt độ 0-20°C, sản phẩm tạo thành là hydroaluminattetracalcit dạng tinh thể lập phương và $Fe(OH)_3$:



$$4CaO.Al_2O_3 Fe_2O_3 + (n+3)H_2O \rightarrow 4CaO.Al_2O_3.nH_2O + 2Fe(OH)_3$$

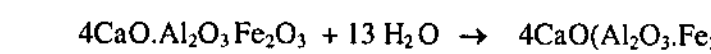
– Ở nhiệt độ 25°C hydroaluminattetracalcit dần dần chuyển thành hexahydroaluminattricalcit và $Ca(OH)_2$ theo tỷ lệ tương ứng:



$$4CaO.Al_2O_3 nH_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + Ca(OH)_2 + pH_2O$$

❖ Nếu C_4AF hydrat hóa trong dung dịch bão hòa vôi:

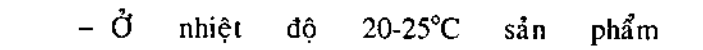
– Ở nhiệt độ 0-20°C sản phẩm tạo thành là hydroalumoferittetracalcit dạng tấm lục phương:



$$4CaO.Al_2O_3 Fe_2O_3 + 13 H_2O \rightarrow 4CaO(Al_2O_3.Fe_2O_3).13H_2O$$

Trong đó tỷ lệ $Al_2O_3 : Fe_2O_3 = 1$. Hợp chất này là một trong các thành phần của dãy dung dịch rắn giữa C_4AH_{13} và C_4FH_{13}

– Ở nhiệt độ 20-25°C sản phẩm tạo thành là hydroalumoferittricalcit dạng lập phương:



$$4CaO.Al_2O_3 Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO.(Al_2O_3.Fe_2O_3.)6H_2O + Ca(OH)_2$$

Hợp chất này là một trong dãy dung dịch rắn giữa C_3AH_6- C_3FH_6

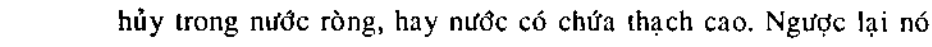
Ở nhiệt độ cao hơn 20°C tinh thể $C_3(AF)H_6$ dạng lập phương bền hơn tinh thể $C_4(AF)H_{13}$ dạng lục phương. Chính vì vậy $C_4(AF)H_{13}$ dần dần chuyển thành $C_3(AF)H_6$.

6.2.2.4 - Sự tạo thành các gel hydrat 4 cấu tử.

Quá trình đóng rắn của xi măng portland có thể tạo thành các gel hydrat 4 cấu tử: Hydrosilicataluminat(ferit)calci. Trong xi măng tồn tại 4 oxyt : CaO- SiO_2- Al_2O_3- Fe_2O_3 chủ yếu, nên có thể tồn tại dạng hydrat 4 cấu tử như sau:

- **Hydroghelenit : $2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$**

Hydroghelenit có thể tạo thành ở điều kiện bình thường và ở trạng thái thủy nhiệt. Trong quá trinh hydrat hóa của XMP, khi có mặt SiO_2* và Al_2O_3* hoạt tính, đồng thời trong dung dịch có chứa $Ca(OH)_2$, có thể xảy ra phản ứng:



$$2Ca(OH)_2 + SiO_2^* + Al_2O_3^* + 6H_2O \rightarrow 2CaO.Al_2O_3.SiO_2\,8H_2O$$

Hydroghelenit kết tinh dạng tấm lục phương. Hydroghelenit bị phân hủy trong nước ròng, hay nước có chứa thạch cao. Ngược lại nó ổn định trong nước vôi chưa bão hòa. Giữ lâu trong dung dịch nước vôi bão hòa hydroghelenit chuyển thành hydrogranat.

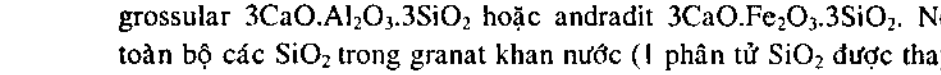
- **Hydrogranat : $3CaO.Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$**

Hydrogranat có thể tạo thành từ các khoáng granat kết tinh như grossular $3CaO.Al_2O_3.3SiO_2$ hoặc andradit $3CaO.Fe_2O_3.3SiO_2$. Nếu thay toàn bộ các SiO_2 trong granat khan nước (1 phân tử SiO_2 được thay thế 2 phân tử nước) ta sẽ được $3CaO.Al_2O_3.6H_2O$ và $3CaO.Fe_2O_3.6H_2O$.

Nếu thay thế 1 phần SiO_2 trong granat khan nước, ta nhận được các hydrogranat tương ứng: $3CaO.Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ plazolit

$3CaO.Fe_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ andradit

Sự tạo thành hydrogranat đóng vai trò rất quan trọng trong việc chống ăn mòn bê tông, đặc biệt trong môi trường ăn mòn sunfat. Hydrogranat cũng có thể được điều chế từ hydroghelenit:



$$2CaO.Al_2O_3.SiO_2\,8H_2O + Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.SiO_2.4H_2O + 5H_2O$$

6.2.3 - Quá trình đóng rắn của xi măng portland

Quá trình đóng rắn thực tế của xi măng portland, không hoàn toàn giống như quá trình thủy hóa và thủy phân của các khoáng clinke xi măng đã được nghiên cứu trong điều kiện cân bằng. Trong quá trình đóng rắn kỹ thuật phải tiến hành dưới những điều kiện thực tế:

- XMP đóng rắn với lượng nước nhỏ.

- Phản ứng xảy ra ở trạng thái không cân bằng.

- Các sản phẩm đóng rắn được bảo dưỡng trong các điều kiện khác nhau như : bảo dưỡng trong không khí, trong môi trường ẩm, trong nước.

Đặc biệt với lượng nước cần cho sự hydrat hóa bị giới hạn, sẽ dẫn đến sự bão hòa và quá bão hòa nhanh, làm cho quá trình thủy hóa, thủy phân không hoàn toàn, tốc độ phản ứng chậm, do tạo một lớp gel hydrat bao bọc xung quanh hạt xi măng chưa bị hydrat hóa. Quá trình đóng rắn của xi măng portland có thể đơn giản hóa như sau:

Đầu tiên các khoáng silicatcalci (C_3S, C_2S), aluminatcalci (C_3A) và alumoferitcalci (C_4AF) tác dụng với nước, tiến hành phản ứng thủy hóa và thủy phân tạo thành các gel hydrosilicatcalci, hydroaluminatcalci và hydroferitcalci.

Các gel hydrosilicatcalci được tạo thành có thể tồn tại ở dạng $C_3S_2H_3$ cũng có thể là C_2SH_2.

Các gel hydroaluminatcalci tạo thành tương đối nhanh và tồn tại ở dạng C_3AH_6, hoặc C_4AH_{13}.

Các gel hydroferitcalci được tạo thành có thể tồn tai ở dạng CFH_n, hoặc C_3FH_6. Theo sơ đồ sau:

$$2(3CaO.SiO_2)+6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

$$2(CaO.SiO_2)+4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2$$

$$\rightarrow 2CaO.SiO_2\,2H_2O \quad \textit{(có thể xảy ra)}$$

$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$$

$$\rightarrow 4CaO.Al_2O_3.13H_2O$$

$$4CaO.Al_2O_3\,Fe_2O_3 + (n+6)\,H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaO.Fe_2O_3\,nH_2O$$

$$CaO.Fe_2O_3.nH_2O + 2\,Ca(OH)_2 \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3\,6H_2O + pH_2O$$

Các gel này dần dần keo tụ (tách nước) và bao bọc xung quanh hạt xi măng, kìm hãm tốc độ hydrat hóa của hạt xi măng. Theo thời gian các gel dần dần tái kết tinh thành tinh thể tạo cho sản phẩm đóng rắn có cường độ.

Mặt khác khi có mặt thạch cao, thạch cao sẽ tác dụng với các hydroaluminatcalci, tạo thành có thể là hydromonosulfoaluminatcalci, cũng có thể là hydrotrisulfoaluminatcalci:

$$3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaSO_4.2H_2O + 4H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3CaSO_4.12H_2O \text{(monosulfat)}$$

$$3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3CaSO_4.2H_2O + 20H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O \text{ (trisulfat)}$$

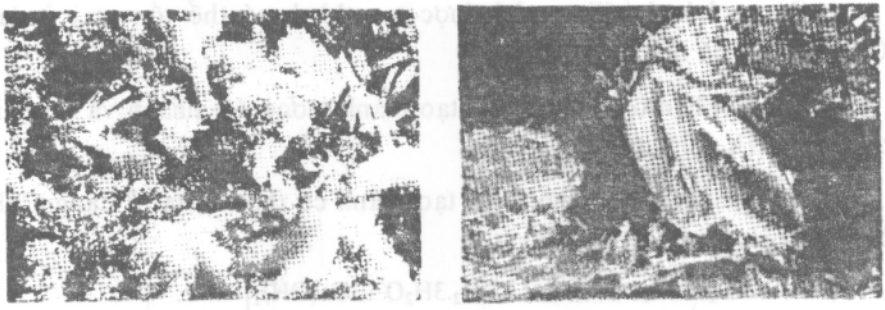
Trong XMP còn có một lượng $CaO_{tự\ do}$, $MgO_{tự\ do}$. Theo thời gian cũng dần dần hydrat hóa:

$$CaO_{tự\ do} + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \quad \text{(Porlandit)}$$

$$MgO_{tự\ do} + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \quad \text{(Brucit)}$$

Phản ứng đóng rắn của XMP không bao giờ ở trạng thái tĩnh, sau 28 ngày đóng rắn vẫn còn hàm lượng lớn XMP chưa bị hydrat-hóa, quá trình đóng rắn vẫn còn tiếp tục xảy ra hàng tháng, hàng năm, hàng chục năm sau trong các cấu trúc của công trình xây dựng.

Cấu trúc của sản phẩm hydrat hóa của một loại xi măng portland, sau 9 tháng hydrat hóa được giới thiệu trên hình 2.72:



a) b)

Hình 2.72: Sự hydrat hóa của xi măng portland PC40 (mẫu bảo dưỡng sau 9 tháng).

Pha CSH(II) ở dạng tinh thể hình kim nhỏ, với portlandit tinh thể dạng tấm giả lục phương; a) 2000:1; b) 4000:1.(REM)

Sau 9 tháng hydat hóa, trong đá xi măng tồn tại hơn 70% hydrosilicatcalci, ngoài ra còn chứa hydroxyt canxi và các hydrat phức khác [48].

6.3 - CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN VÀ SỰ PHÁT TRIỂN CƯỜNG ĐỘ CỦA XI MĂNG PORTLAND

Quá trình phản ứng giữa nước và các khoáng clinke XMP xảy ra tương đối chậm. Đầu tiên sự hydrat hóa xảy ra trên bề mặt các hạt xi

măng tương đối nhanh, nhưng sau đó chậm dần. Tốc độ hydrat hóa và sự phát triển cường độ của xi măng phụ thuộc nhiều yếu tố:

- Thành phần khoáng và kích thước hạt xi măng.
- Nhiệt độ môi trường đóng rắn.
- Tỷ lệ N/X khi hydrat hóa.
- Loại và hàm lượng phụ gia điều chỉnh.

6.3.1 - Ảnh hưởng của thành phần khoáng và kích thước hạt xi măng.

Thành phần khoáng của xi măng ảnh hưởng cơ bản đến mức độ hydrat hóa và tốc độ phát triển cường độ của XMP. Xi măng chứa nhiều khoáng aluminatcalci (C_3A, $C_{12}A_7$) và alumoferitcalci (C_4AF) mức độ hydrat hóa và tốc độ phát triển cường độ nhanh, nhưng cường độ sản phẩm đóng rắn không cao. Xi măng chứa nhiều khoáng C_3S mức độ hydrat hóa và tốc độ phát triển cường độ nhanh, đồng thời sản phẩm đóng rắn cho cường độ khá cao. Ngược lại xi măng chứa nhiều khoáng belit, mức độ hydrat hóa và tốc độ phát triển cường độ chậm (bảng2.29).

Bảng 2.29 : Mức độ hydrat hóa của các khoáng của XMP theo thời gian (%)

Thành phần khoáng	3d	7d	28d	90d	180d	Hydrat hoàn toàn
C_3S	36	46	69	93	94	100
β-C_2S	7	11	12	29	30	100
C_3A	83	82	84	91	93	100
C_4AF	70	71	74	89	91	100

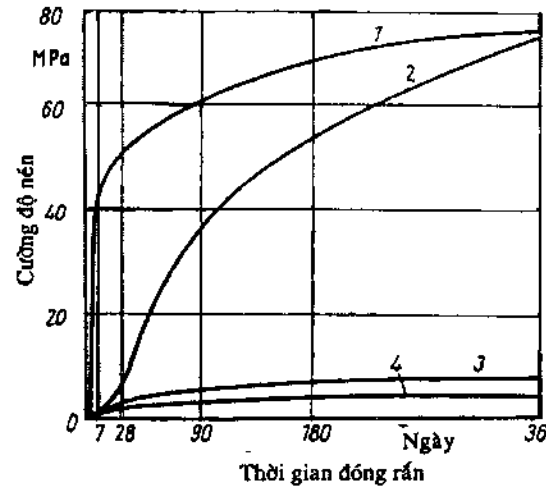
Mặt khác, chiều sâu hydrat hóa cũng tùy thuộc vào từng loại khoáng clinke XMP. Ngay từ thời gian đầu, chiều sâu hydrat hóa của các khoáng aluminatcalci và alumoferitcalci lớn nhất. Bên cạnh đó chiều sâu hydrat hóa của khoáng C_3S phát triển liên tục theo thời gian. Còn chiều sâu hydrat hóa của khoáng β-C_2S là nhỏ nhất (xem bảng 2.30)

Bảng 2.30: Chiều sâu hydrat hóa của các khoáng clinke XMP (μm)

Khoáng	Chiều sâu hydrat-hóa (μm)				
	3d	5d	28d	90d	180d
C_3S	3,5	4,7	7,9	14,5	15
β-C_2S	0,6	0,9	1,0	2,6	2,7
C_3A	10,4	10,7	11,2	13,5	14,5
C_4AF	7,7	8,0	8,4	12,2	13,2

Từ các kết quả trên hình 2.73, cho thấy, khoáng clinke XMP cho cường độ ban đầu lớn nhất là C_3S, còn khoáng β -C_2S cho cường độ ban đầu thấp, nhưng theo thời gian cường độ phát triển liên tục. Khoáng aluminatcalci tuy hyrat hóa nhanh, nhưng cho cường độ tương đối thấp. Các khoáng alumoferitcalci và feritcalci không đóng vai trò quan trọng trong quá trình đóng rắn, mà nó chỉ có ý nghĩa quan trọng đến sự kết khối của clinke XMP trong quá trình nung. Các hợp chất kiềm không tham gia tạo thành các hydrat, mà nó có ảnh hưởng làm giảm cường độ của XMP.

Ngoài thành phần khoáng, kích thước hạt cũng ảnh hưởng đến tốc độ phát triển của cường độ xi măng portland. Nói chung clinke XMP được nghiền càng mịn, nghĩa là kích thước hạt xi măng càng nhỏ, sản phẩm đóng rắn của xi măng phát triển cường độ càng cao. Tuy nhiên độ mịn của xi măng chỉ có thể tăng đến một giới hạn xác định, vì nó còn phụ thuộc tiêu tốn năng lượng trong quá trình đập nghiền. Mặt khác tăng độ mịn quá cao, thường chỉ có tác dụng nâng cao cường độ ban đầu của sản phẩm đóng rắn.



Hình 2.73: Sự phát triển cường độ các khoáng clinke XMP theo thời gian.

Tỷ lệ N/X=0,5; 1 C_3S; 2 β-C_2S; 3 C_3A; 4 C_4AF

6.3.2 - Ảnh hưởng của nhiệt độ môi trường đóng rắn

Nhiệt độ của môi trường đóng rắn có ảnh hưởng cơ bản đến tốc độ đóng rắn của xi măng portland. Trong môi trường nhiệt độ thấp, tốc độ đóng rắn của xi măng bị kìm hãm. Ngược lại nếu nâng cao nhiệt độ của môi trường, tốc độ phát triển cường độ của XMP tăng lên. Nhưng nếu

nhiệt độ môi trường không khí khô > 100°C sẽ ảnh hưởng xấu đến cường độ sản phẩm đóng rắn. Tuy nhiên đối với các chất kết dính nói chung, hoặc XMP nói riêng, khi được bảo dưỡng ở trạng thái thủy nhiệt, lại tăng nhanh tốc độ phát triển cường độ của sản phẩm đóng rắn.

6.3.3 - Ảnh hưởng của lượng nước trong quá trình hydrat hóa (N/X)

Lượng nước trộn vữa (N/X) ảnh hưởng quan trọng đến quá trình đóng rắn của xi măng portland. Xi măng có hàm lượng khoáng aluminatcalci càng cao, yêu cầu lượng nước hydrat hóa càng lớn. Ngược lại xi măng giàu khoáng alumoferitcalci và feritcalci lượng nước hydrat hóa giảm rõ rệt. Lượng nước hydrat yêu cầu đối với mỗi loại khoáng của clinke XMP khác nhau, theo thứ tự tăng dần từ trái sang phải:

$$C_2S < C_3S < C_4AF < C_3A$$

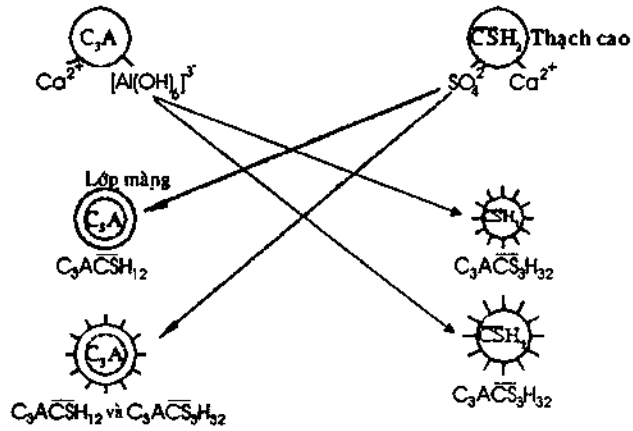
Mặt khác, clinke làm lạnh nhanh, pha nóng chảy sẽ kết tinh ở dạng vi tinh hay ở dạng pha thủy tinh, nhu cầu lượng nước hydrat lớn. Nhu cầu nước trộn vữa cũng tăng khi xi măng có độ mịn cao, do bề mặt phản ứng lớn. Lượng nước trộn vữa một mặt cần thiết để tiến hành quá trình hydrat hóa các khoáng clinke XMP. (chỉ chiếm 1/3-1/4 lượng nước tiêu chuẩn). Mặt khác vừa có tác dụng bảo đảm độ linh động của vữa xi măng, để tiến hành gia công đổ khuôn xây trát... cũng như bảo đảm khả năng bám dính của vữa lên cốt liệu và cốt thép... Tuy nhiên nếu tỉ lệ N/X quá lớn so với yêu cầu cần thiết, sẽ làm giảm rõ rệt cường độ của sản phẩm đóng rắn. Để giảm tỉ lệ N/X nhằm tăng tính chất cường độ sản phẩm đóng rắn, người ta nghiên cứu sử dụng một số loại phụ gia, có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt của nước trộn vữa, mà vẫn đảm bảo độ linh động của vữa, như $CaCl_2$, keo CCb, hay các chất hóa dẽo khác.

6.3.4 - Ảnh hưởng của phụ gia điều chỉnh.

Clinke XMP nghiền mịn có tốc độ ninh kết rất nhanh, không đảm bảo thời gian tối thiểu để thi công sản phẩm (đổ khuôn, xây, trát...). Phụ gia thạch cao và môt số phụ gia khác có tác dụng kìm hãm tốc độ ninh kết của clinke XMP. Khi pha vào clinke xi măng với hàm lượng thạch cao thích hợp (< 3,5% SO_3), có tác dụng kìm hãm tốc độ ninh kết của XMP; nhưng với hàm lượng lớn thạch cao sẽ gây nên sự dãn nở thạch cao (đã nêu trên). Nguyên nhân kìm hãm tốc độ ninh kết của XMP bằng thạch cao có nhiều lý thuyết khác nhau.

KUEHL và một số tác giả cho rằng các aluminatcalci khi hydrat hóa tạo thành các gel hydroaluminatcalci. Một phần gel này hòa tan vào dung dịch tạo thành các cation Al^{3+} có điện tích cao, lực keo tụ lớn dẫn đến kết tủa nhanh các gel hydrosilicatcalci, làm cho tốc độ ninh kết của xi măng xảy ra rất nhanh. Khi thêm thạch cao với một hàm lượng thích hợp, thạch cao sẽ kết hợp với các aluminatcalci hòa tan, tạo thành $C_3A\overline{C}SH_{12}$ khó hòa tan. Dung dịch giảm lượng cation Al^{3+}, lực keo tụ giảm. Do đó tốc độ ninh kết của xi măng chậm lại.

Lý thuyết vỏ bảo vệ cho rằng:khi pha thạch cao vào XMP, thạch cao sẽ phản ứng với các hydroaluminatcalci hòa tan, tạo thành một lớp vỏ $C_3A\overline{C}SH_{12}$, hydromonosulfoaluminatcalci kết tinh ở dạng tinh thể bản mỏng, bao bọc xung quanh hạt xi măng, có tác dụng kìm hãm phản ứng hydrat hóa của các khoáng clinke XMP. Tuy nhiên, nếu dung dịch chứa hàm lượng thạch cao lớn, thạch cao sẽ tiếp tục phản ứng với monosulfat, tạo thành trisunfat kết tinh dạng tinh thể hình kim, màng bao bọc monosulfat bị phá vỡ, phản ứng hydrat hóa của các khoáng clinke XMP tăng nhanh. Điều đó giải thích vì sao phải khống chế hàm lượng thạch cao pha vào clinke XMP < 3,5% (tính theo SO_3). Theo sơ đồ:



Hình 2.74: Sơ đồ điều chỉnh thời gian ninh kết của vữa XMP bằng thạch cao. Theo thuyết vỏ bảo vệ.

6.4 - MỘT SỐ TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA XI MĂNG PORTLAND

6.4.1 - Khối lượng riêng (γ_a)

Khối lượng riêng là khối lượng của một đơn vị thể tích vật liệu ở trạng thái đặc hoàn toàn (không có lỗ rỗng). Khối lượng riêng được xác

định bằng dụng cụ đặc biệt là bình Le Chatelier. Khối lượng riêng của các khoáng clinke XMP nằm trong khoảng γ_a : 2,7- 3,77 g/cm^3 ($C_{12}A_7$ - C_4AF).

Đối với xi măng portland thường, không pha phụ gia thủy γ_a: 3,05-3,2/g/ cm^3.

Xi măng portland có pha phụ gia thủy γ_a: 2,7 - 2,9 g/cm^3.

6.4.2 - Khối lượng thể tích (γ_0)

Khối lượng thể tích là khối lượng của một đơn vị thể tích vật liệu ở trạng thái tự nhiên kể cả lỗ rỗng.

Khối lượng thể tích của xi măng: Dạng tơi γ_o =1000 - 1300g/l.

Dạng chặt γ_o =1600 - 2000g/l.

Khối lượng thể tích γ_o của XMP phụ thuộc vào:

- Thành phần khoáng.
- Độ nghiền mịn, độ mịn của XMP càng cao, γ_o càng nhỏ.

6.4.3 - Lượng nước tiêu chuẩn

Lượng nước tiêu chuẩn (N_{tc}) của xi măng là lượng nước đảm bảo hồ xi măng đạt độ dẻo tiêu chuẩn. Lượng nước tiêu chuẩn xác định bằng dụng cụ Vicat. Đối với xi măng portland N_{tc} = 25 - 30%, so với khối lượng các khoáng chứa trong xi măng (% so với khối lượng xi măng).

Lượng nước dùng nhào trộn một mặt để các khoáng XMP thực hiện quá trình hydrat hóa, mặt khác tạo cho vữa xi măng portland có độ linh động tốt dễ đổ khuôn, xây trát. Lượng nước để các khoáng thực hiện quá trình hydrat hoá chỉ chiếm 1/3 - 1/4 lượng nước nhào trộn. Nếu lượng nước trong vữa XMP nhiều quá, XMP đóng rắn chậm, sản phẩm đóng rắn xốp, làm cho cường độ giảm. Nếu lượng nước trộn vữa quá ít, độ linh động của vữa kém, XMP lại đóng rắn nhanh, khó khăn cho việc đổ khuôn, xây trát. XMP chứa nhiều khoáng C_3S và C_3A cần lượng nước tiêu chuẩn cao hơn xi măng chứa nhiều khoáng C_2S và C_4AF.

6.4.4 - Thời gian ninh kết

Thời gian ninh kết là thời gian bắt đầu hydrat hóa nhưng còn ở trạng thái dẻo linh động, có khả năng đổ khuôn, xây trát. Thời gian ninh kết được xác định bằng kim Vicat. Đối với XMP thường, theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN - 2682 – 1999:

- Thời gian bắt đầu ninh kết không sớm hơn 45 phút.

- Thời gian kết thúc ninh kết không chậm hơn 375 phút.

Tốc độ ninh kết và đóng rắn của XMP phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

- Thành phần khoáng của XMP.
- Độ nghiền mịn.
- Lượng nước tiêu chuẩn.
- Nhiệt độ môi trường đóng rắn

6.4.5 - Tính ổn định thể tích.

Tính ổn định thể tích là khả năng đá xi măng hay vữa xi măng trong quá trình đóng rắn không biến đổi thể tích nhiều, hoặc là biến đổi thể tích đều đặn. Có nhiều dạng không ổn định thể tích: sự co phồng và sự giãn nở.

XMP có hàm lượng các khoáng aluminatcalci lớn và độ mịn cao: có độ co lớn. XMP thường, nói chung không xuất hiện sự giãn nở. Sự giãn nở của XMP gây nên bởi CaO tự do, MgO tự do và quá nhiều thạch cao.

Sự giản nở vôi gây ra do clinke XMP chứa > 1% CaO tự do. CaO tự do hydrat hóa rất chậm, so với các khoáng khác của XMP, gây nên sự giãn nở thể tích dẫn đến phá hoại cấu trúc. Sự giãn nở vôi thường xuất hiện sau vài ngày.

Sự giãn nở manhezi gây ra do clinke XMP chứa > 5% MgO. Periclaz (MgO nung ở nhiệt độ > 1000°C) hầu như không hydrat hóa, hoặc hydrat hóa vô cùng chậm, sau hằng tháng, hằng năm gây nên giãn nở thể tích, phá hủy cấu trúc.

Sự giãn nở thạch cao xảy ra, khi hàm lượng thạch cao và khoáng C_3A trong clinke XMP quá lớn, nên có sự tạo khoáng $C_3A.3\overline{CS}H_{32}$, sau khi XMP đã đóng rắn. Sự giãn nở này cũng xảy ra rất chậm.

Ngoài ra, còn có hiện tượng giãn nở kiềm, giãn nở clorit.

Tính ổn định thể tích của xi măng portland được xác định bằng dụng cụ Le Chatelier. Theo TCVN 2682 - 1999, với xi măng portland hỗn hợp, độ ổn định thể tích theo phương pháp Le Chatelier không lớn hơn 10mm.

6.4.6 - Tính chất cường độ của xi măng

Tính chất cường độ là tính chất quan trọng của XMP. Cường độ của XMP được đặc trưng bằng khả năng chịu nén, chịu kéo, chịu uốn của mẫu

thử xi măng với cát tiêu chuẩn theo quy định (mẫu 4x4x16 cm, X:C = 1 : 3; N:X=1:2); đóng rắn sau 3, 7, 28 ngày. XMP chứa càng nhiều khoáng C_3S và C_2S có cường độ càng cao. Độ mịn xi măng càng cao, xi măng đóng rắn càng nhanh và cho cường độ càng cao.

6.4.7 - Độ mịn của xi măng.

Độ mịn của xi măng ảnh hưởng đến tốc độ đóng rắn và sự phát triển cường độ của xi măng. Độ mịn của xi măng càng cao, xi măng đóng rắn càng nhanh, cường độ càng tăng. Độ mịn xi măng được đặc trưng bằng đặc tỷ diện trung bình là 2500 - 3000cm^2/g, hay lượng còn sót lại trên sàng N^0_0085 là 5 - 10%. Tuy nhiên độ mịn của xi măng càng cao, năng suất máy nghiền càng giảm, sản phẩm thu được khi đóng rắn tỏa nhiều nhiệt, dễ biến dạng co phồng.

Ảnh hưởng của độ mịn đến cường độ sản phẩm đóng rắn của XMP được nêu trên bảng 2.31.

Bảng 2.31: Ảnh hưởng của độ mịn đến cường độ của XMP

Độ sót trên sàng N^0_008	Cường độ xi măng (Mpa)			
	1 ngày	3 ngày	7 ngày	28 ngày
5,9%	6,8	27,4	46,5	57,1
2,81%	30,3	44,2	51,2	68,5

6.4.8 - Sự tỏa nhiệt khi đóng rắn của XMP.

Trong quá trình hydrat hóa xi măng tỏa nhiệt mạnh, nếu đổ bê tông khối lớn, nhiệt độ có thể tăng lên 30-50°C và hơn nữa. Do sự chênh lệch nhiệt độ giữa bên trong và bên ngoài khối bê tông, sẽ gây ứng suất nội làm rạn nứt cấu trúc, tạo điều kiện cho môi trường ăn mòn xâm thực.

Nhiệt tỏa ra khi xi măng đóng rắn phụ thuộc vào thành phần khoáng clinke XMP. Nếu xi măng chứa nhiều khoáng C_3A và C_3S khi đóng rắn sẽ tỏa nhiều nhiệt, Xi măng có độ mịn càng cao, khi đóng rắn càng tỏa nhiều nhiệt. Trong sản xuất xi măng ít tỏa nhiệt cần tính toán và khống chế thành phần khoáng C_3A và C_3S của clinke xi măng hợp lý và độ nghiền mịn của xi măng thích hợp.

6.4.9 - Tính chất chịu lửa của xi măng

Xi măng portland là loại chất kết dính không chịu lửa, vì những sản phẩm đóng rắn của XMP là những hợp chất không bền ở những

nhiệt độ cao. Thông thường ở 200°C, cường độ xi măng giảm 50%. Ở 577°C sản phẩm đóng rắn bị va chạm mạnh cũng sẽ vỡ. Trong chế tạo bê tông hoặc vữa xi măng chịu nhiệt, thường phải pha thêm vào một lượng phụ gia chịu nhiệt, như bột sa mốt hoặc các loại bột gạch chịu lửa khác, khi đó sản phẩm có thể chịu được nhiệt độ tới 1250°C.

6.4.10 - Sự co phồng của xi măng.

Trong quá trình đóng rắn của xi măng luôn đi kèm với sự co hoặc sự trương nở tùy thuộc vào môi trường dưỡng hộ. Tùy thuộc vào mức độ co hoặc trương nở có thể gây nội ứng lực, đôi khi dẫn đến xuất hiện các vết nứt nhỏ, làm ảnh hưởng đến tính bền vững cấu trúc của công trình xây dựng.

6.5 - SỰ ĂN MÒN XI MĂNG PORTLAND VÀ BIỆN PHÁP CHỐNG ĂN MÒN

6.5.1 - Nguyên nhân gây ăn mòn xi măng portland.

Trong thực tế xây dựng, các cấu trúc bê tông hay đá xi măng thường bị ăn mòn bởi các tác nhân xâm thực của môi trường xung quanh. Quá trình ăn mòn xảy ra tương đối chậm, sau hàng tháng, hàng năm, hay ngay cả hàng chục năm sau, làm cho khả năng chịu lực của công trình giảm rất nhiều, hoặc có thể bị phá hoại hoàn toàn. Đó là hiện tượng xâm thực hay ăn mòn xi măng.

Nguyên nhân gây nên ăn mòn xi măng rất đa dạng, có thể phân ra ba dạng cơ bản sau :

Dạng ăn mòn thứ 1: xảy ra do quá trình tương tác của đá xi măng với môi trường nước có độ cứng tạm thời nhỏ (hàm lượng HCO_3^- bé), dẫn đến sự hoà tan các sản phẩm hydrat của đá xi măng, chủ yếu là $Ca(OH)_2$, vào môi trường gây nên sự ăn mòn. Điển hình của sự ăn mòn này là ăn mòn của nước ròng (nước không chứa muối khoáng) đối với cấu trúc đá xi măng.

Dạng ăn mòn thứ 2: xảy ra do quá trình tương tác giữa đá xi măng với môi trường có chứa các hợp chất hóa học, các hợp chất này tham gia vào phản ứng trao đổi với các thành phần hydrat hóa của đá xi măng, tạo thành các muối dễ hòa tan, hoặc sản phẩm tạo thành ở dạng vô định hình, không có tính kết dính.

Ví dụ: $Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2$

Dạng ăn mòn thứ 3: xảy ra do quá trình tương tác giữa các thành phần pha của đá xi măng với các hợp chất hóa học có trong môi trường, xâm nhập vào cấu trúc đá xi măng, tạo thành những hợp chất mới kết tinh, khó hòa tan, đồng thời tăng thể tích phân tử lớn, có thể gây ứng suất nội, dẫn đến phá hủy cấu trúc đá xi măng.

Đặc biệt khi nước có áp lực mạnh và đá xi măng lại kém đặc chắc, ba dạng ăn mòn trên càng phát huy tác dụng mạnh.

6.5.2 - Các tác nhân gây ăn mòn xi măng portland

Trong thiên nhiên những tác nhân gây nên ăn mòn xi măng portland có nhiều loại:

- Tác dụng ăn mòn của nước ngọt và nước có áp suất.
- Tác dụng ăn mòn của nước có chứa CO_2.
- Tác dụng ăn mòn của nước có chứa axit.
- Tác dụng ăn mòn của nước có chứa các muối khoáng.

Thường quá trình gây nên ăn mòn XMP, ít khi do những tác nhân riêng rẽ, mà đồng thời nhiều tác nhân cùng tham gia. Tuy nhiên chúng ta cũng cần khảo sát từng tác nhân ăn mòn cụ thể.

6.5.2.1 - Sự ăn mòn của nước ngọt và nước có áp suất.

Như ta đã biết, trong quá trình đóng rắn, các khoáng của xi măng portland bị hydrat hóa tạo thành các hydrosilicat-, hydroaluminat-, hydroferitcalci và $Ca(OH)_2$. Hydoxit canxi tạo thành do sự thủy phân của các khoáng có độ basic cao, chuyển sang các khoáng có độ basic thấp và hòa tan vào dung dịch, cho đến khi nồng độ $Ca(OH)_2$ trong dung dịch đạt đến một trị số nhất định, quá trình thủy phân ngừng lại; đồng thời $Ca(OH)_2$ không hòa tan vào dung dịch nữa. Lúc đó gọi là dung dịch $Ca(OH)_2$ đã đạt đến trạng thái cân bằng giới hạn. Đối với hydrosilicatcalci, khoáng hillerbrandit (C_2SH_2) có nồng độ cân bằng giới hạn lớn nhất, tương ứng 1,19 g CaO/l; còn khoáng CSH(B) có nồng độ cân bằng giới hạn thấp nhất, tương ứng 0,05g CaO/l. Như vậy, trong môi trường nước ngọt, đầu tiên là sự thủy phân của khoáng C_2SH_2, $Ca(OH)_2$ được tạo thành hòa tan vào dung dịch, nếu vẫn chưa đạt được nồng độ cân bằng giới hạn, các khoáng sẽ tiếp tục thủy phân và $Ca(OH)_2$ lại hòa tan vào dung dịch, nếu vẫn chưa đạt được nồng độ 0,05gCaO/l, khoáng CSH(B) sẽ tiếp tục thủy phân tạo thành:

$$CaO.SiO_2.H_2O + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + Si(OH)_4$$

Nghĩa là phản ứng thủy phân hoàn toàn tạo thành $Ca(OH)_2$ và $Si(OH)_4$ là những hợp chất vô định hình, không có tính kết dính, cấu trúc đá xi măng sẽ bị ăn mòn hoàn toàn.

Sự hòa tan của hydroxitcalci vào môi trường còn phụ thuộc vào hàm lượng bicarbonat canxi và bicarbonat manhezi của môi trường mà người ta gọi là độ cứng tạm thời của nước. Độ cứng tạm thời của nước càng nhỏ, sự hòa tan của $Ca(OH)_2$ vào môi trường càng lớn; ngược lại, khi nước có độ cứng tạm thời lớn, có nghĩa là hàm lượng HCO_3^- cao, sẽ xảy ra phản ứng:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 = 2CaCO_3 + 2H_2O.$$

$CaCO_3$ tạo thành có độ hòa tan nhỏ, phủ lên bề mặt công trình một lớp rắn chắc không cho nước thấm sâu vào khối đá xi măng, làm cho cấu trúc không bị ăn mòn.

Tuy nhiên, nếu môi trường nước có áp suất lớn, hoặc có dòng chảy mạnh, thì sự ăn mòn vẫn xảy ra, vì dưới tác dụng của áp suất lớn, hoặc tác dụng của dòng chảy mạnh, nước vẫn có thể xâm nhập vào cấu trúc, $Ca(OH)_2$ lại hòa tan vào môi trường, gây nên ăn mòn.

6.5.2.2 - Sự ăn mòn trong môi trường nước có chứa CO_2:

Trong nước thiên nhiên, CO_2 tồn tại ở dạng H_2CO_3. Tác dụng của nước có chứa CO_2 lên cấu trúc đá xi măng có thể xảy ra trong những trường hợp sau:

Khi nồng độ CO_2 thấp, CO_2 sẽ tác dụng với $Ca(OH)_2$, được tạo thành trong quá trình hydrat hóa của đá xi măng, tạo thành một lớp $CaCO_3$ phủ lên bề mặt cấu trúc, có tác dụng ngăn cản sự ăn mòn.

$$CO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O = CaCO_3 + 2H_2O.$$

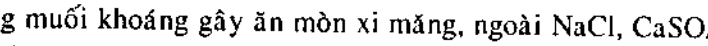
Khi nồng độ CO_2 tăng quá 15 - 20mg/lít, CO_2 có thể tác dụng tiếp với $CaCO_3$ mới tạo thành theo phản ứng thuận nghịch:

$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

$Ca(HCO_3)_2$ hòa tan nhiều hơn so với $Ca(OH)_2$, nên cấu trúc đá xi măng nhanh bị ăn mòn. Phản ứng trên sẽ ngừng lại, khi nồng độ giữa CO_2 và $Ca(HCO_3)_2$ đạt đến một trị số cân bằng xác định.

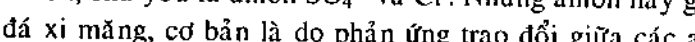
Trong nước thiên nhiên luôn chứa một hàm lượng $Ca(HCO_3)_2$. Bicarbonat canxi này có thể tác dụng với $Ca(OH)_2$, sản phẩm quá trình

hydrat hóa của các khoáng xi măng, tạo thành $CaCO_3$ có tác dụng bảo vệ cấu trúc:



$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \Leftrightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Nhưng nếu trong nước chứa một hàm lượng lớn CO_2, nó lại tác dụng với $CaCO_3$ tạo thành $Ca(HCO_3)_2$ dễ hòa tan, gây sự ăn mòn cấu trúc:



$$CO_2 + CaCO_3 + H_2O \Leftrightarrow Ca(HCO_3)_2$$

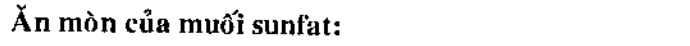
Khả năng ăn mòn của nước có chứa CO_2, phụ thuộc vào nhiều yếu tố: trước tiên là hàm lượng CO_2 và hàm lượng $Ca(HCO_3)_2$ trong nước. Nếu nước chứa nhiều CO_2, đồng thời có độ cứng tạm thời nhỏ (hàm lượng $Ca(HCO_3)_2$ bé), sẽ dẫn đến sự ăn mòn CO_2 nhanh hơn.

6.5.2.3 - Sự ăn mòn của nước có chứa muối khoáng

Hầu như nước trong thiên nhiên, nước biển, nước ngầm,... tiếp xúc với các cấu trúc đá xi măng đều là nước có chứa muối khoáng. Thường những muối khoáng gây ăn mòn xi măng, ngoài NaCl, $CaSO_4$ còn có các muối khác như Na_2SO_4, $MgSO_4$, $MgCl_2$. Các muối này trong nước tồn tại ở dạng anion, chủ yếu là anion SO_4^{2-} và Cl^-. Những anion này gây nên sự ăn mòn đá xi măng, cơ bản là do phản ứng trao đổi giữa các anion với các thành phần của đá xi măng, tạo nên những hợp chất tăng thể tích phân tử rất lớn, dẫn đến phá hủy cấu trúc đá xi măng.

- **Ăn mòn của muối sunfat:**

Sự ăn mòn sunfat luôn xảy ra đối với những công trình ven biển, công trình tiếp xúc với nước thải công nghiệp và nước ngầm. Trong những nước này, muối sunfat phân ly thành các ion SO_4^{2-} và ion kim loại, gặp môi trường có $Ca(OH)_2$ sẽ tạo sunfat canxi theo phản ứng:



$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O + 2NaOH$$

$CaSO_4.2H_2O$ được tạo thành, tăng thể tích phân tử 2,24 lần, làm nứt nẻ công trình gây nên ăn mòn.

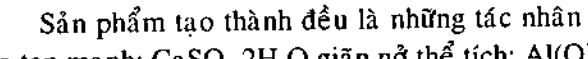
Sự dãn nở thạch cao chỉ có thể xảy ra khi nồng độ anion SO_4^{2-} trong dung dịch lớn. Khi nồng độ anion SO_4^{2-} trong dung dịch nhỏ, $CaSO_4.2H_2O$ sẽ tác dụng với $C_3A.H_6$ trong đá xi măng tạo thành ettringit $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$, tăng thể tích phân tử 2,86 lần, gây ứng suất nội, rất nguy hiểm cho công trình xây dựng:

$$3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 3CaSO_4.2H_2O + 26H_2O = 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$$

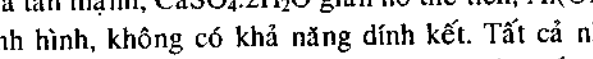
Từ kết quả nghiên cứu cho thấy: Sự ăn mòn sunfat xảy ra có thể do sự tạo thành hydrosulfoaluminatcalci, khi nồng độ anion SO_4^{2-} trong dung dịch nhỏ, hay cũng có thể xảy ra sự tạo thành thạch cao, khi nồng độ anion SO_4^{2-} trong dung dịch lớn.

- **Ăn mòn của muối manhezi**

Nếu trong môi trường nước có chứa muối khoáng manhezi có thể xảy ra những phản ứng sau:



$$MgSO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O = CaSO_4.2H_2O + Mg(OH)_2$$



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2.$$

$MgSO_4$ cũng có thể tác dụng với C_3AH_6 trong đá xi măng:

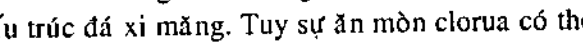
$$3MgSO_4 + 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 6H_2O = 3CaSO_4.2H_2O + 2Al(OH)_3 + 3Mg(OH)_2$$

Sản phẩm tạo thành đều là những tác nhân gây nên ăn mòn: $CaCl_2$ hòa tan mạnh; $CaSO_4.2H_2O$ giãn nở thể tích; $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$ ở dạng vô định hình, không có khả năng dính kết. Tất cả những tác nhân trên đều dẫn đến làm giảm cường độ hoặc phá hủy cấu trúc của công trình xây dựng.

- **Ăn mòn của muối clorua**

Nếu trong môi trường có chứa các muối clorua cũng gây nên ăn mòn cấu trúc đá xi măng. Tuy sự ăn mòn clorua có thể ít nguy hại hơn ăn mòn sunfat.

Khi trong môi trường nước có chứa $MgCl_2$, phản ứng ăn mòn xảy ra theo phương trình sau:



$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mg(OH)_2.$$

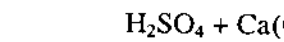
$$CaCl_2 + 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + 4H_2O = 3CaO.Al_2O_3.CaCl_2.10H_2O$$

Hydrocloritaluminatcaci tạo thành tương tự như hydrosulfoaluminatcalci, kèm theo tăng thể tích phân tử, có thể gây nên ứng suất nội, dẫn đến phá hủy cấu trúc đá xi măng.

- **Ăn mòn của nước có chứa acid**

Nước thải công nghiệp thường chứa một số acid như HCl, H_2SO_4,.. Nước có chứa acid pH< 7. Trong nước chứa acid vô cơ hay acid hữu cơ, sự hòa tan của $Ca(OH)_2$ xảy ra càng nhanh. Vì ngoài sự hòa tan lý học của

hydroxit canxi, còn có phản ứng hóa học, tạo thành hợp chất mới hòa tan rất nhanh:



$$2HCl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2H_2O.$$

$$H_2SO_4 + Ca(OH)_2 = CaSO_4.2H_2O.$$

$CaCl_2$ hòa tan mạnh, $CaSO_4$ có thể hút nước tạo thành thạch cao, hoặc tác dụng với C_3AH_6 tạo ettringit, tác hại như ăn mòn của muối sunfat. Ngoài ra, acid còn có thể phá hủy cả các khoáng bền vững như CSH(B) của đá xi măng.

Sự ăn mòn của nước có chứa acid xảy ra không những đối với cấu trúc được chế tạo từ xi măng portland, mà ngay cả xi măng portland-puzoland hay cả xi măng portland –xỉ. Sự ăn mòn xi măng càng mạnh khi độ pH của nước càng nhỏ.

6.5.3 - Các biện pháp chống ăn mòn

Từ những nghiên cứu ảnh hưởng của các tác nhân ăn mòn đối với cấu trúc đá xi măng, cho thấy hầu như trong tất cả các môi trường xâm thực đều do các tác nhân ăn mòn của môi trường tác dụng với $Ca(OH)_2$ và các aluminatcalci, sản phẩm đóng rắn của xi măng portland, gây nên. Từ đó cho phép rút ra nhận xét: là nếu xi măng portland chứa nhiều khoáng aluminatalci và $Ca(OH)_2$, sản phẩm thủy phân của các khoáng silicatcalci (C_3S), thì sự ăn mòn cấu trúc đá xi măng càng mạnh.

Từ kết luận trên giúp chúng ta tìm các biện pháp khắc phục các hiện tượng ăn mòn đối với xi măng portland:

➢ **Lựa chọn xi măng portland có thành phần khoáng thích hợp**

Thực nghiệm cho thấy khi thay đổi thành phần khoáng của clinke XMP, có khả năng tăng độ bền sunfat của xi măng. Xi măng portland có độ bền sunfat tốt nhất, khi hàm lượng C_3A và C_3S trong xi măng là thấp nhất. Hàm lượng C_3A trong XMP lại phụ thuộc vào modul alumin (p).

Độ bền sunfat của XMP phụ thuộc vào modul alumin theo những mức độ sau:

Modul alumin p = 0-0,7 xi măng rất ổn định trong môi trường sunfat

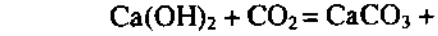
Modul alumin p = 0,7-1,4 xi măng ổn định trong môi trường sunfat

Modul alumin p > 1,4 xi măng không ổn định trong môi trường sunfat

Việc giảm hàm lượng C_3S có ảnh hưởng đến cường độ của XMP, nên chỉ thực hiện khi không yêu cầu đồng thời có độ bền sunfat cao và cường độ cao.

➢ **Carbonat hóa cấu trúc.**

Khi bảo dưỡng cấu trúc đá xi măng hay beton lâu trong môi trường không khí, CO_2 trong không khí sẽ phản ứng với $Ca(OH)_2$ tạo thành carbonat canxi:

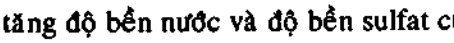


$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

Lớp carbonat canxi được tạo thành có độ dày từ 5-10mm, phủ lên bề mặt cấu trúc, có thể ngăn cản sự hòa tan của $Ca(OH)_2$ vào môi trường, cũng như ngăn cản tác dụng ăn mòn sunfat. Tuy nhiên sự carbonat hóa cấu trúc thường chỉ nâng cao độ bền nước của xi măng là chủ yếu.

➢ **Puzoland hóa xi măng portland.**

Để tăng độ bền nước và độ bền sulfat của XMP, phổ biến nhất là puzoland hóa xi măng, bằng cách pha một hàm lượng thích hợp phụ gia thủy hoạt tính vào XMP. Trong quá trình đóng rắn, SiO_2 hoạt tính của puzoland sẽ tác dụng với $Ca(OH)_2$, tạo thành hydosilicatcalci: $xCaO.SiO_2.nH_2O$, loại CSH(B) ổn định hơn.



$$xCa(OH)_2 + SiO_2 + pH_2O = xCaO.SiO_2.nH_2O$$

CSH(B) có độ hòa tan trong nước bé hơn $Ca(OH)_2$ và thực tế không tham gia vào phản ứng với các sunfat.

Chính vì vậy, puzoland hóa có tác dụng tăng độ bền nước và độ bền sunfat của cấu trúc đá xi măng. Ngoài ra puzoland hoá còn có ý nghĩa kinh tế lớn.

➢ **Sử dụng những loại xi măng thích hợp.**

– Trong môi trường nước ngọt nên sử dụng các loại xi măng portland – puzoland, xi măng portland - xỉ.

– Trong môi trường nước có muối khoáng, như nước biển, nên dùng xi măng bền sunfat ($PCs30$, $PC_{HS}40$).

– Trong môi trường nước có chứa CO_2 nên dùng xi măng alumin, XMP-xỉ, XMP-puzoland, hoặc pha thêm khoảng 20% đá vôi vào trong quá trình nghiền xi măng portland.

– Trong môi trường nước có chứa kiềm, nên sử dụng loại xi măng alumin, xi măng giàu alit... không nên dùng XMP - xỉ, XMP - puzoland

– Trong môi trường xâm thực mạnh, như nước có chứa acid, người ta có thể thay thế một phần hay toàn bộ xi măng bằng chất kết dính hữu cơ (polimer), hoặc dùng xi măng bền acid...

– Sử dụng xi măng ít tỏa nhiệt ($PC_{LH}30A$, $PC_{LH}30$, $PC_{LH}40$)... cho công trình bê tông khối lớn...

Ngoài những biện pháp chống ăn mòn nêu trên, trong quá trình thi công cần thiết phải chú ý tạo cho cấu trúc đá xi măng có độ đặc chắc cao. Việc tạo cho cấu trúc đá xi măng có độ sít đặc tốt, sẽ hạn chế một phần các tác nhân ăn mòn của môi trường xâm thực vào cấu trúc, cũng như ngăn cản phần nào sự hòa tan của các sản phẩm đóng rắn của xi măng vào môi trường.

Phần 3

CÁC LOẠI XI MĂNG THÔNG DỤNG KHÁC

Chương 1

XI MĂNG PORTLAND-PUZOLAND

1.1 - PHỤ GIA THỦY HOẠT TÍNH (PUZOLAND)

1.1.1- Phụ gia thủy hoạt tính là gì ?

Phụ gia thủy hoạt tính là một chất khi nghiền mịn trộn với vôi, tạo thành một hỗn hợp có khả năng đóng rắn trong nước; còn khi trộn với xi măng portland (XMP) nó có khả năng kết hợp với CaO tự do và $Ca(OH)_2$, sản phẩm hydrat hóa của các khoáng XMP, làm tăng tính bền nước của XMP. Riêng bản thân phụ gia thủy khi nghiền mịn trộn với nước không cho cường độ, không có tính kết dính.

Thành phần hóa học chủ yếu của phụ gia thủy là Al_2O_3 và SiO_2 ở dạng vô định hình và một lượng nước liên kết hóa học; ngoài ra còn chứa một lượng Fe_2O_3 và các oxyt khác. Hàm lượng SiO_2 vô định hình càng cao, độ hoạt tính của phụ gia thủy càng lớn.

Độ hoạt tính của phụ gia thủy được xác định bằng số mg CaO bị hấp thụ bởi 1 gam phụ gia trong thời gian 30 ngày đêm. Lượng mg CaO bị hấp thụ bởi 1 gam phụ gia càng nhiều, độ hoạt tính của phụ gia thủy càng cao.

Độ hoạt tính của phụ gia thủy được phân loại theo số mg CaO bị hấp phụ bởi gam phụ gia trong 30 ngày đêm (bảng 3.1)

Bảng 3.1: Phân loại độ hoạt tính của phụ gia thủy

mgCaO/1gam phụ gia	Phân loại
30 – 50	Phụ gia thủy yếu
50 – 70	Phụ gia thủy trung bình yếu
70 – 100	Phụ gia thủy trung bình
100 – 150	Phụ gia thủy mạnh
> 150	Phụ gia thủy rất mạnh

1.1.2 - Phân loại phụ gia thủy hoạt tính.

Bảng 3.2: Phân loại phụ gia thủy hoạt tính theo nguồn gốc

Phụ gia thủy thiên nhiên		Phụ gia thủy nhân tạo
Nguồn gốc phún xuất (núi lửa)	Nguồn gốc trầm tích (cấu tạo vỏ trái đất)	
Tro núi lửa Puzoland Tup Trass Đá bọt	Diatomit Trepen Opoka Khoáng sét	Đất sét nung non Phế thải silic hoạt tính Xỉ tro nhiên liệu

➢ **Phụ gia thủy thiên nhiên.**

▪ **Phụ gia thủy phún xuất:** Là loại đất đá thiên nhiên do quá trình phun trào của núi lửa tạo thành. Thành phần hóa học chủ yếu gồm SiO_2, Al_2O_3 vô định hình và lượng nước liên kết hóa học, ngoài ra còn chứa Fe_2O_3 và một số oxyt khác. Độ hoạt tính của loại phụ gia thủy phún xuất phụ thuộc chủ yếu vào hàm lượng SiO_2 vô định hình, ngoài ra còn phụ thuộc vào quá trình nguội lạnh của phún trào núi lửa.

▪ **Phụ gia thủy trầm tích:** Là những loại đất đá thiên nhiên, được hình thành trong quá trình cấu tạo vỏ trái đất. Thường là những loại khoáng nhẹ, xốp, dễ hút ẩm, dễ nghiền mịn. Thành phần hóa học chủ yếu là SiO_2 vô định hình. Khối lượng riêng của các loại phụ gia thủy này rất nhỏ.

Diatomit $\gamma_a = 0.75\ g/cm^3$

Trepen $\gamma_a = 0.85\ g/cm^3$

Opoka $\gamma_a = 1,40\ g/cm^3$

Phụ gia thủy trầm tích có độ xốp càng lớn, khối lượng riêng càng nhỏ, độ hoạt tính của phụ gia càng cao.

➢ **Phụ gia thủy nhân tạo.**

▪ **Phế liệu silic hoạt tính:** Là phế liệu của công nghiệp sản xuất phèn nhôm từ cao lanh hay đất sét. Loại phu giạ này thường có độ hoạt tính cao, sử dụng làm phụ gia thuỷ rất tốt.

▪ **Xỉ tro nhiên liệu rắn:** Là thải phẩm của quá trình đốt cháy nhiên liệu rắn. Độ hoạt tính của nó phụ thuộc vào nhiệt độ đốt cháy nhiên liệu rắn. Nếu đốt cháy ở nhiệt độ thấp độ hoạt tính cao và ngược lai.

▪ **Đất sét nung non:** Dùng làm phụ gia thủy là loại đất sét có chứa hàm lượng khoáng kaolinit lớn ($Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$) và gia công ở nhiệt độ thích hợp khoảng 600–800^{0}C:

$$Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O \xrightarrow{500 - 600^0C} Al_2O_3.2SiO_2 + 2H_2O$$

$$Al_2O_3.2SiO_2 \xrightarrow{700 - 900^0C} Al_2O_3 + 2SiO_2$$

1.2 - CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XI MĂNG PORTLAND - PUZOLAND

Xi măng portland - puzoland (XMP-PUZ) là loại chất kết dính bền nước, nó được sản xuất bằng cách nghiền mịn hỗn hợp gồm clinke XMP và phụ gia thủy hoạt tính trong máy nghiền bi, hoặc máy nghiền đứng con lăn, cũng có thể nghiền riêng sau đó trộn đều.

Để điều chỉnh tốc độ ninh kết của XMP-PUZ người ta pha thêm 3 – 5 % thạch cao. Tỉ lệ thành phần giữa clinke XMP và puzoland phụ thuộc vào thành phần khoáng của clinke XMP và độ hoạt tính của phụ gia thủy sử dụng.

Nếu độ hoạt tính của phụ gia thủy càng cao, hàm lượng phụ gia thủy pha vào trong xi măng càng ít và ngược lại, độ hoạt tính của phụ gia thủy càng thấp, hàm lượng phụ gia thủy pha vào trong xi măng càng cao. Nếu độ hoạt tính của phụ gia thủy quá thấp, mà pha vào xi măng hàm lượng quá lớn, như vậy là đã pha vào trong xi măng một lượng lớn phụ gia lười sẽ làm ảnh hưởng đến chất lượng của sản phẩm, đặc biệt là tính chất cường độ.

Vì vậy, tỉ lệ phụ gia thủy pha vào trong xi măng cần chú ý vừa đảm bảo tính bền nước, đồng thời cũng đảm bảo tính chất cường độ của XMP-PUZ

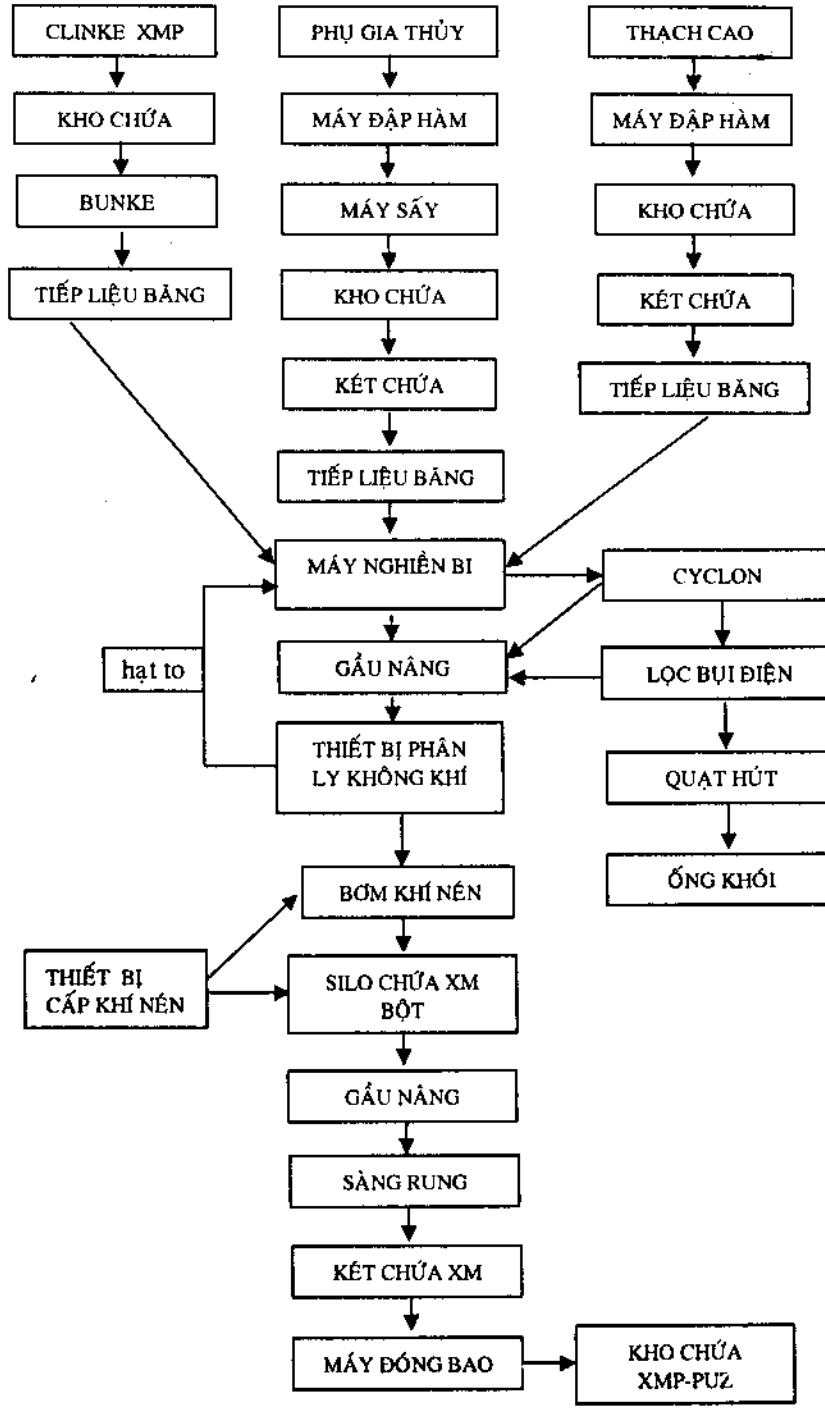
Tùy thuộc vào loại phụ gia thủy sử dụng, hàm lượng phụ gia thủy hoạt tính pha vào như sau:

Phụ gia thủy nguồn gốc phún xuất, hàm lượng phụ gia pha vào : 25 - 40%

Phụ gia thủy nguồn gốc trầm tích, hàm lượng phụ gia pha vào : 20 – 30%

Phụ gia thủy nhân tạo, hàm lượng phụ gia pha vào : 25 – 40%.

Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng portland-puzoland tương tự như sơ đồ công nghệ nghiền clinke cùng phụ gia sản xuất xi măng portland hỗn hợp. Điều khác biệt là loại và hàm lượng phụ gia thủy hoạt tính phải bảo đảm theo yêu cầu kỹ thuật trong sản xuất xi măng portland-puzoland.



Hình 3.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng portland-puzoland

1.3 - QUÁ TRÌNH ĐÓNG RẮN CỦA XI MĂNG PORTLAND - PUZOLAND

Quá trình đóng rắn của xi măng portland-puzoland có thể tạm chia thành hai giai đoạn. Nhưng hai giai đoạn này không thể tách biệt một cách rõ ràng, mà chúng xảy ra kế tiếp và đồng thời xen quyện lẫn nhau.

Giai đoạn đầu xảy ra quá trình hydrat hóa các khoáng của XMP:

Đầu tiên các khoáng silicatcalci, aluminatcalci, và alumoferitcalci tác dụng với nước tiến hành phản ứng thủy hóa và thủy phân tạo thành các gel hydrosilicatcalci, hydroaluminatcalci, hydroferitcalci và hydroxit canxi:

$$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2$$

$$2(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2$$

$$\rightarrow 2CaO.SiO_2.2H_2O$$

$$3CaO.Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O$$

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + (n+6)H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaO.Fe_2O_3.nH_2O$$

Giai đoạn tiếp theo xảy ra sau khi trong dung dich có mặt của $Ca(OH)_2$, (sản phẩm thủy phân của các khoáng silicatcalci); đồng thời với sự có mặt của các oxyt SiO_2 và Al_2O_3 ở dạng vô định hình của phụ gia thủy hoạt tính (puzoland). Phản ứng hydrat hóa xảy ra dưới các dạng sau:

$$xCa(OH)_2 + ySiO_2 + (z-x)H_2O \rightarrow xCaO.ySiO_2.zH_2O$$

$$mCa(OH)_2 + nAl_2O_3 + (p-m)H_2O \rightarrow mCaO.nAl_2O_3.pH_2O$$

Sản phẩm của quá trình hydrat hóa giữa $Ca(OH)_2$ với các oxyt SiO_2 và Al_2O_3 ở dạng vô định hình, tạo thành các hydosilicatmonocalcit và hydroaluminatmonocalcit. Các sản phẩm hydrat này có đặc tính là bền vững trong môi trường nước, đặc biệt hydrosilicatmonocalcit bền vững ngay cả trong môi trường ăn mòn của muối khoáng. Điều này giải thích rõ vì sao xi măng portland- puzoland là loại chất kết dính bền nước và có thể ngay cả bền vững trong môi trường ăn mòn của muối khoáng, nếu trong thành phần của phụ gia thủy hoạt tính pha vào XMP-PUZ giàu khoáng SiO_2 ở dạng vô định hình (như diatomit, trepen, opoka...).

1.4 - CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA XI MĂNG PORTLAND-PUZOLAND

- Khối lượng riêng : $\gamma_n = 2,7 - 2,9\ g/cm^3$

– Khối lượng thể tích: Dạng tơi γ_0 = 900 – 1200 g/l

Dạng chặt γ_0 = 1400 – 1800 g/l

– Độ mịn tương tự như XMP thường, nhưng vẫn nằm trong giới hạn tiêu chuẩn.

– Tốc độ ninh kết chậm hơn XMP thường, nhưng vẫn nằm trong giới hạn tiêu chuẩn.

– Tính ổn định thể tích tốt, nhưng biến dạng co lớn hơn XMP.

– Cường độ của XMP-PUZ phụ thuộc vào chất lượng clinke XMP, loại và hàm lượng phụ gia thủy sử dụng. Thường có thể đạt các mác: 200, 300, 400, 500.

– Sự tỏa nhiệt trong quá trình đóng rắn ít hơn so với XMP thường.

– Tính bền nước và muối khoáng tốt hơn XMP thường.

Tính chịu nóng lạnh, khô ẩm đột ngột kém hơn XMP thường. XMP-PUZ được sử dụng tốt đối với những công trình ngầm dưới đất hay dưới nước.

Chương 2

XI MĂNG PORTLAND – XỈ

Xi măng portland xỉ (XMP-xỉ) cũng là loại chất kết dính bền nước. XMP-xỉ có thể chế tạo theo 2 phương pháp:

– Xỉ lò cao được sử dụng như nguyên liệu chính thay thế cấu tử đất sét và 1 phần cấu tử đá vôi.

– Xỉ lò cao được sử dụng như phụ gia thủy nghiền chung với clinke XMP và phụ gia điều chỉnh thời gian ninh kết.

2.1 - NGUYÊN LIỆU ĐỂ SẢN XUẤT XI MĂNG PORTLAND - XỈ

Nguyên liệu để sản xuất XMP- xỉ : đá vôi, đất sét và xỉ lò cao hoạt hóa.

2.1.1 - Đá vôi

Thành phần hóa học và yêu cầu kỹ thuật của đá vôi dùng sản xuất XMP-xỉ tương tự như đá vôi dùng sản xuất XMP.

2.1.2 - Đất sét

Nguyên liệu đất sét dùng để sản xuất xi măng portland-xỉ cũng tương tự như các loại đất sét dùng để sản xuất XMP.

2.1.3 - Xỉ lò cao hoạt hóa

Xỉ lò cao hoạt hóa là phế liệu của ngành sản xuất gang. Quặng sắt dùng để luyện gang thường có chứa các tạp chất: đất sét, cát ... Vì vậy khi luyện gang người ta thêm vào quặng 1 hàm lượng đá vôi xác định. Trong quá trình nung, CaO sẽ tác dụng với các tạp chất sét và tro nhiên liệu tạo thành các silicat-, aluminatcalci và manhezi. Ở nhiệt độ 1300 – 1500^{0}C các khoáng này sẽ nóng chảy hoàn toàn gọi là xỉ. Xỉ có trọng lượng riêng nhỏ hơn gang nên nổi lên trên, tháo ra ngoài đồng thời được làm lạnh nhanh, dưới tác dụng ứng suất nhiệt bị vở ra thành những hạt nhỏ – gọi là xỉ lò cao hạt hóa. Dưới tác dụng làm lạnh nhanh xỉ trở nên có độ hoạt tính cao, vì thế còn gọi là xỉ lò cao hoạt hóa.

Trong sản xuất, cứ 1 tấn gang thu được 0,75 tấn xỉ.

Bản thân xỉ lò cao hoạt hóa khi nghiền mịn trộn với nước có tính chất kết dính và có khả năng đóng rắn, nhưng cho cường độ không cao, vì trong xỉ có chứa một hàm lượng nhỏ các khoáng có khả năng đóng rắn. Đó là sự khác nhau giữa xỉ lò cao hoạt hóa và phụ gia thủy hoạt tính - puzoland.

▪ Thành phần hóa học của xỉ lò cao hoạt hóa

Thành phần hóa học của xỉ lò cao hoạt hóa dao động trong phạm vi rất rộng, nó phụ thuộc vào thành phần hóa học của quặng sắt và tro nhiên liệu. Các oxyt chính trong xỉ lò cao là: CaO, SiO_2, Al_2O_3 và MgO. Tổng hàm lượng của các oxyt này chiếm khoảng 90 – 95%. Ngoài ra còn chứa một lượng nhỏ các oxyt khác: Mn_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2 ...

CaO = 30 – 55%; Al_2O_3 = 8 – 24%; SiO_2 = 28 – 38%;

MgO = 1 – 18%; Mn_2O_3 = 1-3 %; Fe_2O_3 = 1-3%.

▪ Thành phần khoáng của xỉ lò cao hoạt hóa

Thành phần khoáng của xỉ lò cao hoạt hóa phụ thuộc chủ yếu vào quá trình và tốc độ làm lạnh xỉ. Xỉ làm lạnh chậm, thành phần chủ yếu của xỉ kết tinh chứa: C_2AS, CS, C_2S. Ngoài ra trong xỉ còn tồn tại những thành phần phụ như: C_2MS_2 (Akermanil), C_3MS_2 (Merwinit), CMS (Monticellit), CAS_2 (Anorthit), MA (Spinel), M_2S (ϕorterit), các aluminatcalci: CA, $C_{12}A_7$, các sunfit: CaS, MnS, FeS ...

Đối với xỉ làm lạnh nhanh những thành phần phụ này thường nằm trong pha thủy tinh. Trong tất cả các khoáng trên chỉ có β-C_2S, CA và $C_{12}A_7$ là có tính kết dính, nhưng hàm lượng của chúng rất nhỏ, vì vậy quá trình đóng rắn của xỉ xảy ra rất chậm.

▪ Phân loại xỉ lò cao hoạt hóa

Tính chất của xỉ lò cao phụ thuộc vào hàm lượng và tỷ lệ của các oxyt chính: CaO, MgO, SiO_2 và Al_2O_3. Trên cơ sở đó xỉ lò cao hoạt hóa được chia thành 2 loại : xỉ kiềm và xỉ acid. Để đặc trưng cho tính chất của xỉ người ta đưa ra khái niệm:

– Modul thủy lực (M_0)

$$M_0 = \frac{(CaO + MgO)}{(SiO_2 Al_2O_3)}\%$$

Nếu $M_0 > 1$ gọi là xỉ kiềm

Nếu $M_0 < 1$ gọi là xỉ acid

– Modul hoạt hóa (M_a)

$$M_a = \frac{Al_2O_3}{SiO_2}\%$$

Nếu xỉ có M_a lớn, độ hoạt tính của xỉ tăng

Nếu xỉ có M_a nhỏ, độ hoạt tính của xỉ giảm

Xỉ lò cao hoạt hoá dùng sản xuất XMP-xỉ phải đạt các yêu cầu kỹ thuật (theo bảng 3.3)

Bảng 3.3 : Phân loại xỉ lò cao hoạt hoá

Các thông số kỹ thuật	Xỉ kiềm			Xỉ acid		
	Loại 1	Loại 2	Loại 3	Loại 1	Loại 2	Loại 3
$M_0 >$	1	1	1	0,9	0,7	0,6
$M_a >$	0,25	0,2	0,2	0,4	0,3	0,5
Hàm lượng $Mn_2O_3 <$	2,0	4,0	3,0	2,0	4,0	2,0

▪ **Hoạt hóa xỉ lò cao.**

Hoạt hóa xỉ lò cao được thực hiện bằng phương thức làm lạnh nhanh xỉ :

+ Làm lạnh xỉ theo phương pháp ướt: trong các nhà máy luyện thép, xỉ nóng chảy từ lò luyện gang được tháo chảy trực tiếp vào bể chứa nước lạnh có dòng chảy liên tục. Do bị làm lạnh đột ngột, dưới tác dụng của ứng suất nhiệt xỉ bị vỡ vụn ra thành những hạt nhỏ, đồng thời được hoạt hóa. Đối với công nghiệp sản xuất xi măng, làm lạnh xỉ bằng phương pháp ướt có nhược điểm là xỉ chứa nhiều nước W = 35 – 40%, khi sử dụng phải sấy khô, giá thành xi măng sẽ cao.

+ Làm lạnh xỉ theo phương pháp bán khô: xỉ nóng chảy từ lò luyện gang được tháo sang bể chứa có vòi phun áp suất cao: 4 – 5 atm. Xỉ nóng chảy được phun thành tia, đồng thời nước cũng được phun thành tia cùng với xỉ. Xỉ được làm lạnh nhanh tạo thành dạng hạt có hàm ẩm nhỏ, W = 2 – 10 %.

2.2 - CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XI MĂNG PORTLAND - XỈ

Xi măng portland-xỉ được sản xuất theo phương pháp kết hợp, bằng cách nghiền mịn hỗn hợp clinke XMP với xỉ lò cao hoạt hóa và phụ gia thạch cao. Tương tự như sơ đồ công nghệ sản xuất XMP-PUZ, chỉ khác là phụ gia thủy hoạt tính, được thay thế bằng xỉ lò cao hoạt hóa. Hàm lượng xỉ lò cao hoạt hóa pha vào clinke XMP chiếm từ 30 – 70 % theo khối lượng XMP-xỉ, tùy theo mức độ hoạt hóa của xỉ lò cao.

Quy trình công nghệ sản xuất xi măng portland-xỉ, hoàn toàn giống quy trình công nghệ sản xuất xi măng portland-puzoland, chỉ khác là phụ gia thủy hoạt tính (puzoland) được thay thế bằng xỉ lò cao hoạt hóa.

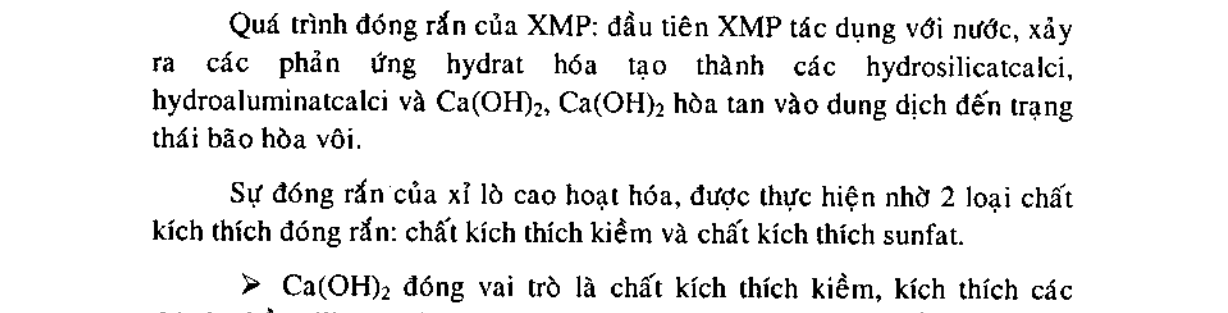
2.3 - SỰ ĐÓNG RẮN CỦA XI MĂNG PORTLAND - XỈ

Quá trình đóng rắn của xi măng portland–xỉ gồm hai giai đoạn xảy ra kế tiếp và đồng thời:

Quá trình đóng rắn của XMP: đầu tiên XMP tác dụng với nước, xảy ra các phản ứng hydrat hóa tạo thành các hydrosilicatcalci, hydroaluminatcalci và $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ hòa tan vào dung dịch đến trạng thái bão hòa vôi.

Sự đóng rắn của xỉ lò cao hoạt hóa, được thực hiện nhờ 2 loại chất kích thích đóng rắn: chất kích thích kiềm và chất kích thích sunfat.

➢ $Ca(OH)_2$ đóng vai trò là chất kích thích kiềm, kích thích các thành phần silicat-, aluminatcalci và manhezi có độ basic thấp của xỉ tạo thành các hydrosilicat-, hydroaluminatcalci và manhezi có độ basic cao hơn:



$$CaO.SiO_2 + Ca(OH)_2 + H_2O \rightarrow 2CaO.SiO_2.2H_2O$$

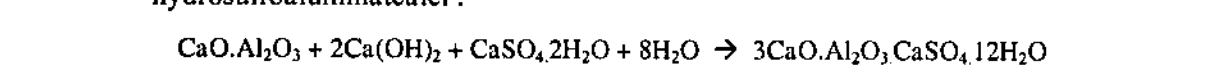
$$CaO.MgO.SiO_2 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow 2CaO.SiO_2.2H_2O + Mg(OH)_2$$

$$CaO.Al_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6\,H_2O$$

$$12CaO.7Al_2O_3 + 9Ca(OH)_2 + 33H_2O \rightarrow 7(3CaO.Al_2O_3.6\,H_2O)$$

$$CaO.Al_2O_32SiO_2 + 3Ca(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow 2(2\,CaO.SiO_2\,2\,H_2O) + 2Al(OH)_3$$

➢ $CaSO_4.2H_2O$ đóng vai trò là chất kích thích sunfat. $CaSO_4.2H_2O$ sẽ tác dụng với các aluminatcalci của xỉ, hoặc với $Al(OH)_3$ tạo thành hydrosulfoaluminatcalci :



$$CaO.Al_2O_3 + 2Ca(OH)_2 + CaSO_4.2H_2O + 8H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$$

$$12CaO.7Al_2O_3 + 9Ca(OH)_2 + 21\ CaSO_4 2H_2O + 173H_2O \rightarrow 7(3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O)$$

Xi măng portland-xỉ đóng rắn chậm hơn XMP thường, nhiệt độ càng thấp quá trình đóng rắn càng chậm. Để tăng nhanh tốc độ đóng rắn, thường dùng loại clinke XMP có hàm lượng C_3A và C_3S cao và xỉ có modul hoạt tính (hàm lượng Al_2O_3) cao. Ngoài ra nâng cao độ mịn của XMP-xỉ, cũng như nhiệt độ môi trường, có tác dụng tăng nhanh tốc độ đóng rắn của XMP-xỉ.

2.4 - CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA XI MĂNG PORTLAND - XỈ

- Khối lượng riêng: $\gamma a = 2,8 - 3,0\ g/cm^3$
- Khối lượng thể tích: Dạng tơi $\gamma_0 = 900 - 1200\ g/l$

  Dạng chặt $\gamma_0 = 1400 - 1800\ g/l$
- Độ mịn < 10%, tính theo lượng còn lại trên sàng $N^0_{-}009$
- Thời gian bắt đầu ninh kết > 45 phút
- Thời gian kết thúc ninh kết < 10 giờ
- Lượng nước tiêu chuẩn: 25 – 30%
- Mác XMP-xỉ: 200 – 500, phụ thuộc vào chất lượng của xỉ và clinke XMP.
- XMP- xỉ có đặc tính :

  + Bền nước, ít tỏa nhiệt khi đóng rắn.

  + Chịu tác dụng ăn mòn tốt hơn XMP thường.

  + Chịu được nóng lạnh, khô ẩm đột ngột tốt hơn XMP.

  + Biến dạng co phồng ít hơn XMP

Xi măng portland-xỉ với những ưu điểm trên, tốt hơn XMP thường, đồng thời giá thành hạ. Vì vậy, XMP-xỉ được sử dụng phổ biến rộng rãi, nơi sẵn có nguồn xỉ lò cao hoạt hóa phong phú.

2.5 - CÁC DẠNG KHÁC CỦA XI MĂNG XỈ

2.5.1 - Xi măng vôi - xỉ.

Xi măng vôi-xỉ là loại chất kết dính bền nước, nó được sản xuất bằng cách nghiền mịn hỗn hợp xỉ lò cao hoạt hóa và vôi. Để kích thích quá trình đóng rắn của xỉ còn pha thêm vào xi măng vôi- xỉ 5% thạch cao.

Trong quy trình công nghệ sản xuất xi măng vôi-xỉ, có thể dùng vôi cục chưa tôi hoặc vôi tôi thành bột, cũng có thể dùng xỉ kiềm hay xỉ acid. Vì vậy hàm lượng CaO trong xi măng vôi xỉ phụ thuộc vào chất lượng của vôi và loại xỉ sử dụng.

Thường xi măng vôi xỉ có tỉ lệ thành phần:

CaO	:	10 – 30%
Xỉ lò cao hoạt hóa	:	65 – 85%
Thạch cao	:	5%

Xi măng vôi-xỉ là chất kết dính đóng rắn chậm, mác của xi măng đạt không cao: 50 – 200.

Dây chuyền công nghệ sản xuất xi măng vôi-xỉ, tương tự như dây chuyền công nghệ sản xuất XMP-xỉ theo phương pháp kết hợp.

2.5.2 - Xi măng sunfat - xỉ

Xi măng sunfat-xỉ là chất kết dính bền nước, nó được sản xuất bằng cách nghiền mịn hỗn hợp gồm xỉ lò cao hoạt hóa, thạch cao và clinke XMP. Hàm lượng tỉ lệ của các cấu tử thành phần trong sản xuất xi măng sunfat-xỉ có thể nằm trong giới hạn sau:

Xỉ lò cao hoạt hóa	:	75 - 85%
Thạch cao	:	15 - 25%
Clinke XMP	:	5%

Xỉ lò cao hoạt hóa yêu cầu có hàm lượng Al_2O_3 tương đối cao (15 – 20%). Xi măng sunfat xỉ là chất kết dính đóng rắn chậm. Về cường độ có thể đạt mác 150 – 300.

Chương 3
XI MĂNG ALUMIN

3.1 - KHÁI NIỆM CHUNG

Xi măng alumin là chất kết dính bền nước. Xi măng alumin được sản xuất bằng cách nung đến kết khối, hoặc nung chảy hoàn toàn tạo thành clinke, từ hỗn hợp phối liệu nghiền mịn gồm đá vôi và bôxít, sau đó clinke được nghiền mịn thành xi măng alumin.

3.1.1 - Thành phần hóa học

Xi măng alumin được sản xuất bằng nhiều phương pháp khác nhau, từ nhiều loại nguyên liệu khác nhau. Vì vậy thành phần hoá học của xi măng alumin dao động trong phạm vi rất rộng. Hàm lượng các oxyt chính trong xi măng alumin nằm trong giới hạn sau:

$CaO = 35 \div 45\%$	$TiO_2 = 1,5 \div 2,5\%$
$Al_2O_3 = 30 \div 50\%$	$MgO = 0,5 \div 1,5\%$
$SiO_2 = 5 \div 15\%$	$Na_2O = 0 \div 0,4\%$; $R_2O = 0 \div 0,6\%$
$Fe_2O_3 = 5 \div 15\%$	$SO_3 = 0 \div 1,2\%$

Để đơn giản hóa có thể xem thành phần hóa học của xi măng alumin là:

$$CaO = 40\%$$
$$Al_2O_3 = 40\%$$
$$SiO_2 = 10\%$$
$$Fe_2O_3 = 10\%$$

3.1.2 - Thành phần khoáng của xi măng alumin

Thành phần khoáng của xi măng alumin có thể phân loại theo những nhóm sau:

1. $C_{12}A_7$ - CA - C_2S Xi măng alumin loại 1
2. CA - CA_2 - C_2AS Xi măng alumin loại 2
3. CA - C_2S - C_2AS Không tồn tại vì lượng SiO_2 lớn.

Xi măng alumin loại 1 và loại 2 có thành phần khoáng đạt ý nghĩa kỹ thuật tốt.

3.2 - NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT XI MĂNG ALUMIN

Trong công nghệ sản xuất xi măng alumin thường sử dụng hai loại nguyên liệu chính: đá vôi và bôxít, ngoài ra còn một vài loại nguyên liệu khác. Việc lựa chọn nguyên liệu phải đi đôi với việc lựa chọn phương pháp sản xuất.

3.2.1 - Đá vôi.

Thành phần hoá học của đá vôi là $CaCO_3$, ngoài ra còn chứa một lượng các oxyt khác. Đá vôi dùng sản xuất xi măng alumin yêu cầu: SiO_2 <1,5%, MgO <2%.

3.2.2 - Bôxít.

Bôxít là loại khoáng thiên nhiên, trong đó chủ yếu chứa hydroxyt alumin - $Al_2O_3.H_2O$ và một số tạp chất khác như : hydroxyt sắt, đất sét, thạch anh. Trong thiên nhiên bôxít có màu sắc khác nhau, tuỳ thuộc vào hàm lượng tạp chất chứa trong nó. Khối lượng riêng của bôxít: 2,2÷2,3g/cm^3, độ rắn 2-6 (thang Mohr). Nhiệt độ nóng chảy của bôxít phụ thuộc vào thành phần hoá học và tạp chất chứa trong nó.

Bôxít giàu Al_2O_3 nhiệt độ nóng chảy khá cao 1850-1900^{0}C, nếu bôxít chứa nhiều tạp chất: Fe_2O_3, SiO_2... nhiệt độ nóng chảy giảm xuống 1650-1750^{0}C

Thành phần hoá học của bôxít dao động trong phạm vi rộng:

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	MKN
30-75%	2-20%	2-40%	0-5%	10-12%

Tạp chất lẫn trong bôxít không có lợi cho tính kết dính của xi măng alumin, nhưng nó có tác dụng làm chất trợ dung, giảm thấp nhiệt độ nóng chảy khi nung luyện.

Việc lựa chọn bôxít để sản xuất xi măng alumin, thường dựa vào modul alumin.

Bôxít sử dụng để sản xuất xi măng alumin cần có modul alumin

$$p = \frac{Al_2O_3\%}{SiO_2\%} > 2$$

3.3 - CÁC PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT XI MĂNG ALUMIN

Clinke xi măng alumin được sản xuất theo 2 phương pháp:

+ Phương nung chảy hỗn hợp phối liệu.

+ Phương pháp nung đến kết khối hỗn hợp phối liệu.

Việc lựa chọn phương pháp thích hợp cần dựa vào:

- Thành phần hoá học của nguyên liệu.
- Thành phần của sản phẩm nung.
- Khả năng cung cấp nhiệt năng, điện năng.

- Nếu sử dụng nguyên liệu là bôxít có chứa nhiều sắt, không thể sản xuất theo phương pháp nung đến kết khối hỗn hợp phối liệu, vì khoảng nhiệt độ kết khối rất hẹp (rất gần nhiệt độ nóng chảy), hỗn hợp phối liệu dễ nóng chảy, làm dính lò, ảnh hưởng đến năng suất và gạch lót lò.

- Nếu sử dụng nguyên liệu chứa ít sắt, sản xuất theo phương pháp nung đến kết khối là tốt nhất, vì sẽ đạt hiệu quả kinh tế, kỹ thuật tốt hơn.

3.3.1 - Sản xuất xi măng alumin theo phương pháp nung chảy

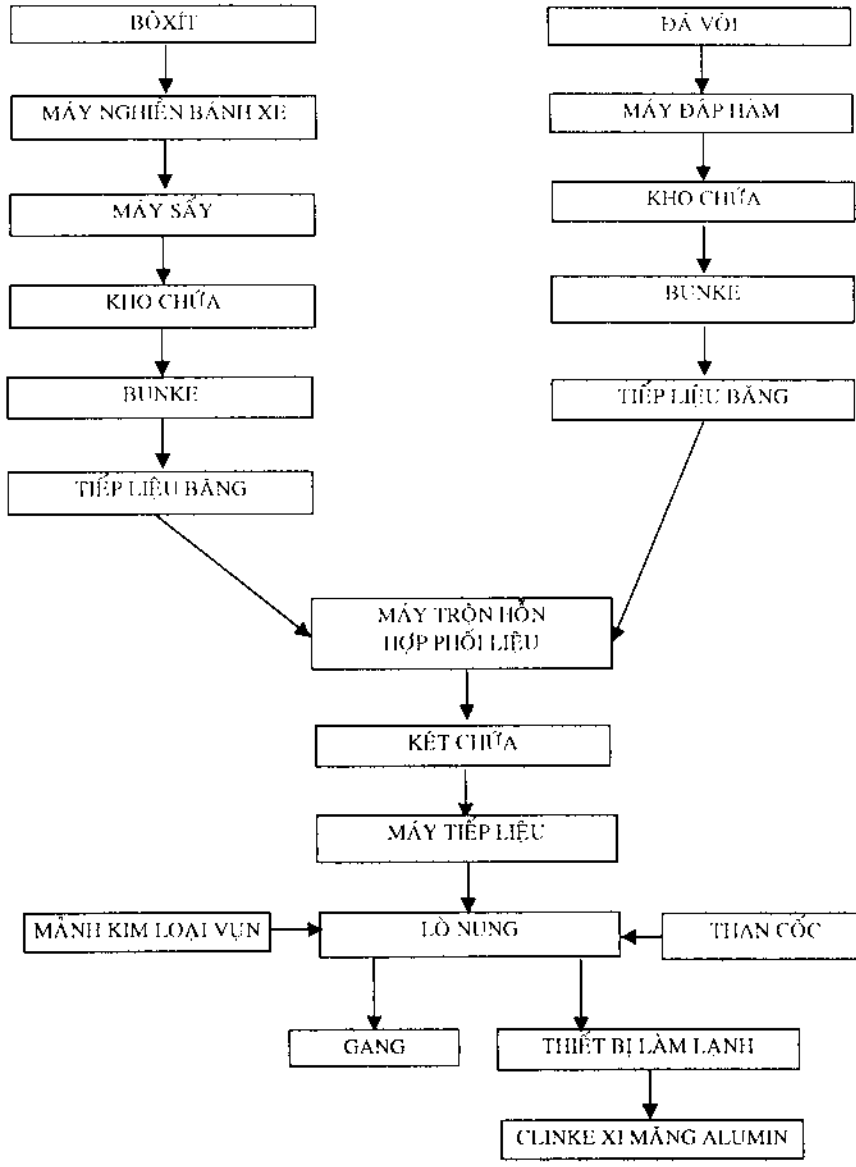
Phương pháp này áp dụng đối với nguyên liệu chứa nhiều sắt và các tạp chất dễ chảy khác, đồng thời có khoảng nhiệt độ kết khối hẹp.

Sản xuất xi măng theo phương pháp nóng chảy hoàn toàn, không cần nghiền mịn hỗn hợp phối liệu, mà vẫn có thể tách sắt và silic, dưới dạng tạo thành Ferosilic, ra khỏi clinke xi măng alumin.

Quy trình công nghệ sản xuất xi măng alumin theo phương pháp nung chảy hoàn toàn, thường được kết hợp trong lò luyện gang. Với phương pháp này nguyên liệu nạp vào lò gồm: đá vôi, bôxít, mảnh kim loại vụn và than cốc. Các loại nguyên liệu và than cốc nạp vào lò từng lớp, theo chu kỳ. Khi nung chảy hoàn toàn, gang có khối lượng riêng lớn lắng xuống đáy lò, còn xỉ có khối lượng riêng nhỏ nổi lên trên.

Nhiệt độ nóng chảy của xỉ từ:1600-1700^{0}C. Xỉ chính là clinke xi măng alumin, được tháo ra khỏi lò qua thiết bị làm lạnh; còn gang được tháo vào khuôn. Sản xuất clinke xi măng alumin theo phương pháp nung chảy, nguyên liệu (bôxít và đá vôi) không cần phải khống chế hàm lượng sắt, vì Fe_2O_3 sẽ bị cacbon khử, chuyển vào thành phần của gang. SiO_2 được khử ít, do đó nguyên liệu cần khống chế làm hàm lượng SiO_2 nhỏ (< 1,5%).

Sản xuất clinke xi măng alumin theo phương pháp nung chảy rất có lợi, vì cứ sản xuất 1 tấn gang, lại thu được 0,8÷1,4 tấn clinke xi măng alumin. Đạt hiệu quả kinh tế cao, giá thành hạ, mà chất lượng sản phẩm vẫn đảm bảo. Nhiệt năng tiêu tốn khoảng: 2800÷2900 kcal/kgcl.



Hình 3.2: Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng alumin theo phương pháp nung chảy, kết hợp sản xuất gang

3.3.2 - Sản xuất clinke xi măng alumin theo phương pháp kết khối.

Sản xuất clinke xi măng alumin theo phương pháp kết khối, thích hợp nhất khi sử dụng nguyên liệu có hàm lượng sắt và tạp chất dễ chảy thấp.

Bôxít và đá vôi được đập nhỏ, sấy đến hàm ẩm yêu cầu. Hỗn hợp phối liệu được nghiền mịn trong máy nghiền bi. Độ mịn yêu cầu 4-8%, tính theo lượng còn lại trên sàng $N^0_{-}008$. Hỗn hợp phối liệu có thể nung trong lò quay, theo phương pháp ướt hay phương pháp khô hoặc cũng có thể nung trong lò đứng. Nếu nung trong lò đứng cần tạo viên phối liệu. Nhiệt độ nung tương đương 1200-1280^{0}C.

Nhiệt tiêu tốn riêng để nung và sấy bằng 1000-1300 kcal/kgcl.

Nhiệt độ khí cháy trong lò nung 1300-1400^{0}C. Nếu nhiệt độ quá cao dễ tạo ano hoặc dính lò.

Sản xuất clinke xi măng alumin theo phương pháp kết khối, có khó khăn là khoảng nhiệt độ kết khối và nhiệt độ nóng chảy của hỗn hợp phối liệu rất gần nhau, vì vậy việc khống chế nhiệt độ nung chính xác rất khó so với nung clinke xi măng portland.

Clinke xi măng alumin có: $t^{0C}_{\text{kết khối}} = 1250\text{-}1350^0C$

$t^{0C}_{\text{chảy}} = 1400^0C$

$\Delta t = 50 - 150^0C$

Clinke xi măng portland thường: $t^{0C}_{\text{kết khối}} = 1400 - 1450^0C$

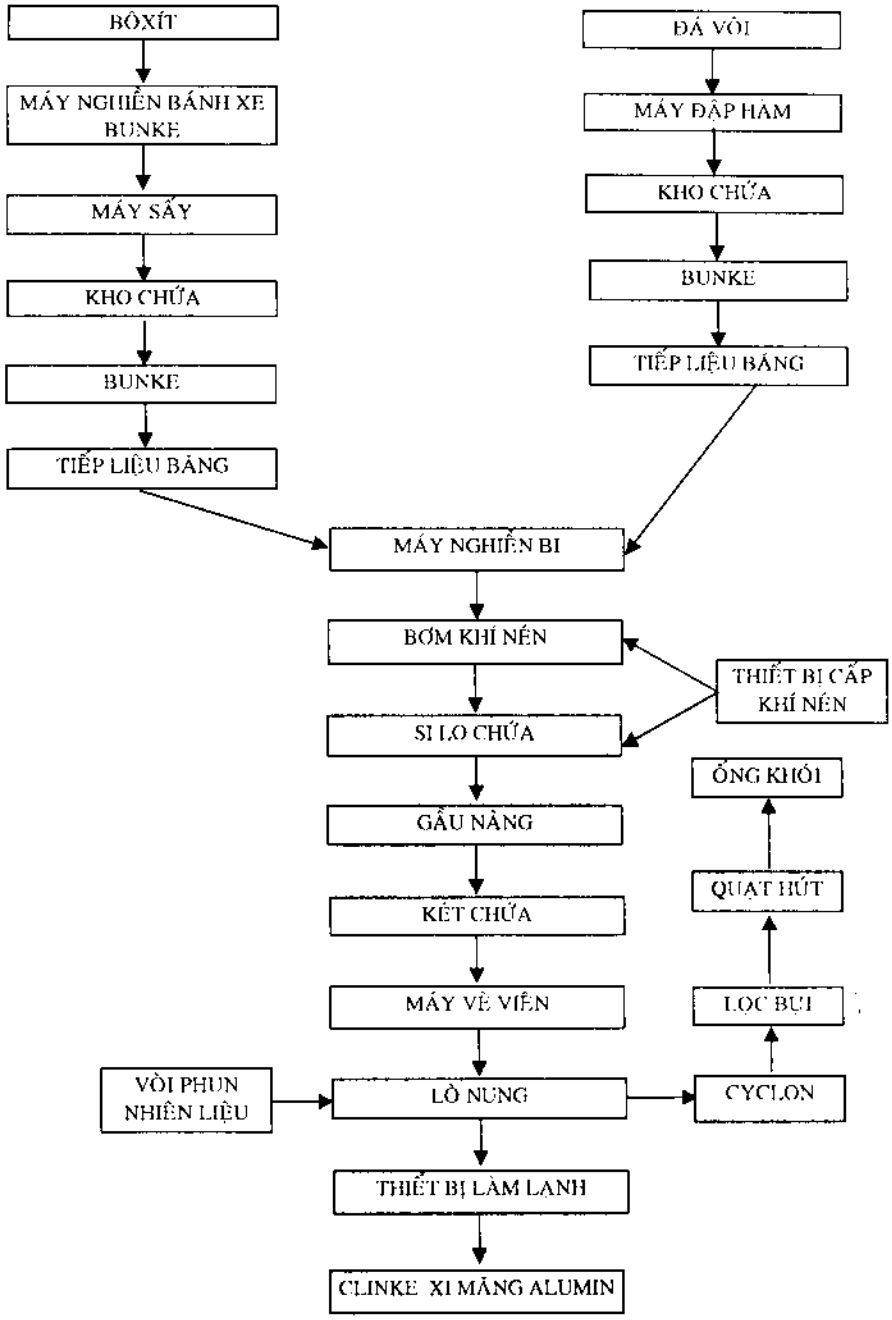
$t^{0C}_{\text{chảy}} = 1700 - 1800^0C$

$\Delta t = 250 - 350^0C$

Sản xuất clinke xi măng alumin theo phương pháp kết khối, sản phẩm thu được có chất lượng thấp hơn, so với phương pháp nung chảy hoàn toàn. Mặt khác yêu cầu lựa chọn nguyên liệu khắt khe hơn.

Bôxít và đá vôi phải yêu cầu có hàm lượng Fe_2O_3, SiO_2 nhỏ

$$Al_2O_3/SiO_2 > 5$$



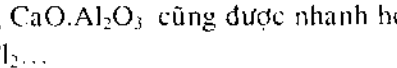
Hình 3.3 : Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng alumin theo phương pháp kết khối

3.3.3 - Quá trình nung luyện clinke xi măng alumin theo phương pháp kết khối.

Trong quá trình nung hỗn hợp phối liệu : ở nhiệt độ từ 50-1000^{0}C, bôxít tách nước lý học và hoá học, đá vôi phân huỷ tạo thành CaO. Đồng thời phản ứng giữa CaO và Al_2O_3 tạo khoáng $CaO.Al_2O_3$ cũng bắt đầu xảy ra ở nhiệt độ này. Ở nhiệt độ 1000-1100^{0}C tạo khoáng $CaO.2Al_2O_3$. Ở nhiệt độ > 1200^{0}C tạo các khoáng $12CaO.7Al_2O_3$ và $3CaO.Al_2O_3$. Các khoáng chứa sắt ($CaO.Fe_2O_3$, $2CaO.Fe_2O_3$) được tạo thành ở nhiệt độ 1000-1200^{0}C. Phần lớn các khoáng trong clinke xi măng alumin sản xuất theo phương pháp kết khối, các phản ứng xảy ra ở trạng thái pha rắn, chỉ ở nhiệt độ >1200^{0}C mới xảy ra phản ứng ở trạng thái kết khối. Trong đó có một số thành phần khoáng tạo thành pha lỏng của clinke xi măng alumin. Trong giai đoạn này, khi có mặt pha lỏng, tốc độ phản ứng xảy ra nhanh hơn. Quá trình tạo khoáng $CaO.Al_2O_3$ cũng được nhanh hơn khi dùng phụ gia khoáng hoá CaF_2, $CaCl_2$...

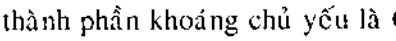
3.4 - SỰ ĐÓNG RẮN CỦA XI MĂNG ALUMIN

Xi măng alumin có thành phần khoáng chủ yếu là $CaO.Al_2O_3$. Quá trình hydrat hoá của $CaO.Al_2O_3$ xảy ra rất nhanh:



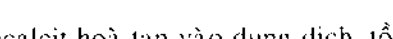
$$CaO.Al_2O_3 + 10H_2O \rightarrow CaO.Al_2O_3.10H_2O$$

Hydroaluminatmonocalcit hoà tan vào dung dịch, tồn tại ở dạng gel hydrat. Gel hydroaluminatmonocalcit không ổn định, dễ dàng chuyển thành hydroaluminatdicalcit.



$$2(CaO.Al_2O_3.10H_2O) \rightarrow 2CaO.Al_2O_3.8H_2O + 2Al(OH)_3 + 9H_2O$$

Trong xi măng alumin còn có thể chứa khoáng $CaO.2Al_2O_3$ và $12CaO.7Al_2O_3$.$12CaO.7Al_2O_3$ phản ứng với nước rất mạnh và ninh kết rất nhanh chỉ sau vài phút. Sản phẩm phản ứng cũng tạo thành hydroaluminatdicalcit và hydroxit alumin.



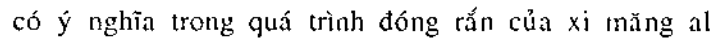
$$12CaO.7Al_2O_3 + 51\ H_2O \rightarrow 6(2CaO.Al_2O_3.8H_2O) + 2Al(OH)_3$$

Trong quá trình hydrat hoá, những hydroaluminatcalci đầu tiên tồn tại ở dạng gel, các gel hydrat này dần dần keo tụ và tái kết tinh, kèm theo sự phát triển cường độ của sản phẩm đóng rắn, như đối với xi măng portland. Nhưng khác với xi măng portland, tốc độ đóng rắn của xi măng alumin xảy ra nhanh hơn nhiều:

- Sau 1 ngày đóng rắn, chiều sâu hydrat đạt đến 4μm
- Sau 3 ngày đóng rắn, chiều sâu hydrat đạt đến 6,2μm

Điều đó giải thích cường độ ban đầu của xi măng alumin cao hơn nhiều so với xi măng portland.

Ngoài ra, trong xi măng alumin cũng có thể còn chứa các khoáng phụ khác như: C_2AS, C_2S, C_3A, C_4AF. Ghelenit hydrat hoá rất chậm, phản ứng không rõ ràng sau hàng tháng mới tạo thành hydroghelenit.



$$2CaO.Al_2O_3.SiO_2 + 8H_2O \rightarrow 2CaO.Al_2O_3.SiO_2.8H_2O$$

Vì thế so với sự đóng rắn nhanh của các khoáng aluminatcalci, nó không có ý nghĩa trong quá trình đóng rắn của xi măng alumin. Các khoáng C_2S, C_3A, C_4AF cũng tiến hành hydrat hoá tạo thành các hydrosilicatcalci, hydroaluminatcalci, hydroferitcalci, như đối với xi măng portland, nhưng quá trình hydrat hoá cũng xảy ra rất chậm và hàm lượng rất nhỏ.

Xi măng alumin đóng rắn trong môi trường không khí không tốt bằng đóng rắn trong môi trường nước. Nhưng tốt nhất là trong thời gian đầu đóng rắn trong môi trường không khí, sau đó đóng rắn trong nước.

Dựa vào thành phần khoáng của xi măng alumin, có thể thấy khả năng chống ăn mòn của xi măng alumin tốt hơn xi măng portland, trong các môi trường nước ngọt, nước biển và nước có chứa CO_2. Vì hàm lượng $Ca(OH)_2$ và C_3A, là những thành phần dễ bị ăn mòn, có không đáng kể trong xi măng alumin.

3.5 - CÁC TÍNH CHẤT ĐẶC TRƯNG CỦA XI MĂNG ALUMIN

- Khối lượng riêng : $\gamma_a = 3 - 3,2 g/cm^3$
- Khối lượng thể tích : -Dạng tơi $\gamma_0 = 1000 - 1300 g/l$
  -Dạng chặt $\gamma_0 = 1600 - 1800 g/l$
- Lượng nước tiêu chuẩn N/X = 0,23 – 0,28
- Tốc độ ninh kết : - Bắt đầu ≥ 30 phút.
  - Kết thúc ≤ 10 giờ.

Xi măng alumin đóng rắn nhanh hơn xi măng portland nhiều. Sau 10 -15 giờ đóng rắn có thể đạt cường độ 150-200kG/cm^2, sau 3 ngày đêm đóng rắn, với vữa tỷ lệ 1/3 (xi măng alumin/ cát) có thể đạt cường độ 300 - 500kG/cm^2. Xi măng alumin có thể đạt các mác 500, 600, 700.

Xi măng alumin có giá thành cao gấp 3 - 4 lần so với xi măng portland. Vì vậy, chỉ nên sử dụng trong những công trình đặc biệt như: những công trình yêu cầu có độ bền hóa học cao, hoặc sản xuất bê tông chịu nhiệt.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] HINZ,W. : Silikate-Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik, Band I. ,Berlin : VEB Verlag fuer Bauwesen 1970.

[2] CLARKE, F.W.: The Data of Geochemistry. Washington 1954.

[3] HENNING, O.: Naturwissenschaftliches Grundwissen fuer Ingenieure des Bauwesens. Bd 1. Chemie im Bauwesen . VEB Verlag fuer Bauwesen, Berlin 1977 u. 1983.

[4] WUHRER, J.:Wissenschaftliche und Verfahrenstechnische Probleme des Kalkbrennens. Chem-Ing-Techn. 30 (1958) 1 tr. 19-30.

[5] NENNINGER, C.:Technologie der Bindemittel. Heft 5 Gipsbrennen, Studienmaterial der Fachschulen des Bauwesens, Apolda 1960.

[6] ZOLLINGER, R.: Brennen von Estrich-, Putz- und Baugipsen im Drehofen. Zement-Kalk-Gips 9 (1956) 7.

[7] PETZOLD, A.: Chemie und technologie der Bindemittel. Bergakademie Freiberg. Fernstudium. 1960.

[8] LEHMANN, H., NIESEL, K. u. THORMANN,P.: Die Stabilitactsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats . Tonind. Ztg. 93 (1969) 6, tr. 197-20.

[9] REGOURD, M. u.GUINTER, A.: Kristallochimija komponentov porlandcementnog klinkera. VI. Mezd. Kongress po chimi cementa.Moskva Strojizdat 1967, Band I.

[10] GUINTER, A. and REGOURD, M.: Structure of Portland Cement Minerals. 5th Intern. Symp. On the Chem. Of Cement, Tokyo Vol. I 1968.

[11] SCHRADER, R. u. SCHUMANN, H.: Ueber die Veraenderung von zement und seiner Einzelphasen durch mechanische Ativierung und Lagerung. Silikattechn. 22 (1970) 10, tr. 344-348.

[12] ONO, Y., KAWAMURA, S. and SODA, Y.: Microskopie Obervations of Alite and Belite and Hydraulic Strength of cement. 5th Intern. Symp. On the chem. Of cement 1968 Tokyo Vol. I, tr. 275-284.

[13] NURSE, R. W.: Phase Equilibria and Formation of Portland Cement Minerals. 5th Intern. Symp. On the chem. Of Cement 1968, Tokyo. Vol. I, tr. 77-89.

[14] BUTT, J. M. u. TIMASEV, V.V.: Portlandcement. Moskva , Strojizdat 1974.

[15] HOFMAENNER, F.: Portlandzementklinker. Kleine Gefuegekunde, Holderbank/Schweiz 1973.

[16] GUTT, W . và NURSE,R.W.; Fazovyj sostav portlandcementnogo klinkera VI. Mezd. Kongress po chimii cementa. Moskva Strojizdat 1976 Band I, tr. 78-88.

[17] WOERMANN, E.,EYSEL, W. u. HAHN, TH.: Chemische und strukturelle Untersuchungen der Mischkristallbildung von Tricalciumsilikat. Zement—Kalk—Gips (1963) Nr.9, tr. 370-375.

[18] SEIDEL, G. , HUCKAUF, H. u. STARK, J, :Technologie der Bindebaustoffe. Band 3: Brennprozess und Brennanlagen. Berlin. VEB Verlag fuer Bauwesen. 1978.

[19] GUINIER, A. u.REGOUR, M.:Structure of Portland Cement Minerals. 5th Intern. Symp. on the Chem. of Cement 1968, Tokyo Vol. I (1968), tr.1-37.

[20] MIDGLEY, H. G. u. MOORE, A. E.: The ferrits phase in Portland cement kinker. Cem. Technol., Lodon, 1 (1970), 5, tr. 53-156.

[21] VÕ ĐÌNH LƯƠNG : Bildung und Eigenchaften von Zementen aus dolomithaltigen Rohstoffen. Dissertation fuer Dr. –Ing..(Luận án Tiến sĩ). DDR, Weimar 1972.

[22] KUEHL, H.: Zement - chemie, Band II, 3. Aufl., VEB Verlag Technik. Berlin 1958.

[23] KIND, B. W.: Zement , Leningrad. 1952.

[24] SPOHN, E., WOERMANN, E. u. KNOEFFEL, D.: Eine Verfeinerte Kalkstandardformel. Zement _Kalk _Gips 2 (1969) 2. tr. 55-60.

[25] DUDA, W.H.: Cement-Data-Book. Internatioale verfahrenstechniken der. Zementindustrie. Bauverlag GmbH Wiesbaden and Berlin 1981.

[26] MAKASEV, S.D.: Vlijanie fiziko-chemiceskich svojstv syr'ja na reakcionnuju sposobnost' sry'evoj smsi I processy mineraloobrazovanija klinkra. VI. Mezd. Kongresspo chimii cementa, Moskva, Strojizdat 1976, Bd. 1, tr. 156-162.

[27] BUTT, J. M., TIMASEV, V.V.: Praktikum po chimeceskoj technologii vjazuscich materialov. Moskva, Izd. Vyssaja skola 1973.

[28] SCHUMANN, H., CONRAD, N. u. SCHRADER, R.: Zur Herstellung roentgenreiner Kalziumaluminate, Kalziumferrite und Kalziumsilikate. Silikattechn.23 (1972) 4. tr.119-[29]

[29] WEBER, P.: Waermeuebergang im Drehofen unter Beruecksichtigung der Kreislaufvorgaenge und Phasenbildung. Zement_ Kalk_ Gips 1960, Sonderausgabe Nr 9

[30] TOROPOV, N. A, u. RUMJANCEV, P. F.: Ueber die Bildungskinetik von Zementklinker. Silikattechn. 18 (1967) 10, tr. 322-323.

[31] BUTT, J. M., TIMASEV,. V. V. u. OSOKIN, A. P.: Mechanizm processov obrazovanija klinkera I modificirovanie ego struktury. VI. Mezd. Kongress po chimii cementa. Moskva. Strojizdat 1976, Bnnd 1, tr.132-153.

[32] BUTT, J. M., TIMASEV,. V. V. u. OSOKIN, A. P.: Komplexe Untersuchung der physikalischchemischen Eigenschaften der Klinkerschmelze. 5 ibausil Weimar 1973, Bd 4.

[33] BUDNIKOV, P.P. ENTIN, Z.B. u. BELOV, A.P.:O vjakosti zidkoj fazy portland- cementnogo klinkra. DAN SSSR 176 (1967) 3, tr. 645-647.

[34] ONO, Y., KAWAMURA, S. and. SODA, Y.: Microscopie Obervations of Alite and Belite and Hydraulc Strength of Cement. 5th Intern. Symp. On the chem. Of Cement 1968 Tokyo Vol. I (1968), tr. 275-284.

[35] ENKEGAARD, T.: The modern planetary cooler. Cement Technol. London, 3 (1972) 2, tr. 45-51.

[36] BABUSKIN, V J.; MATVEEV, G. M. u. MCEDLOV- PETROSJAN, O. P.: Thermodynamik der Silikate. Berlin; Verlag fuer Bauwesen 1966.

[37] KONDO, M.,FUKUDA, Y. u. YAMAMOTO, Y.: Verfahren zum Brennen von zement- klinker. BRD-Offenlegungssschriften 23 44056 và 23 44094 (1973).

[38] SEKI, M., SHIMIZU, G. u. YAMAMOTO, Y.: Entwicklung des Zementbrennverfahrens System SF. Isikawajima-Harima Engineering Review 13 (1973) 1, tr. 64-70.

[39] BOLDYREV, A. S. u. DJATLOV, L.P.: Neue Zementbrennverfahren in Japan. Cement, Leningrad 41 (1975) 5, tr. 19-23.

[40] BUTT, J.M., TIMASEV, V.V. u. STARK, J.:Geschwindigkeit der Klinkerbildung bei hohen Temperaturen. Silikattechn. 23 (1972) 3, tr.89-92.

[41] SATARIN, W.I., MTSCHEDLOV-PETROSSIAN, O.P. u. KOGAN, N.P.:Schwebebrand-Untersuchungen an staubfoermigen Zementrohstoffen, Silikattechn. 19(1968) 4,tr.103-106.

[42] HENTZSCHEL,W.:Technologie der Bindebaustoffe. Bd 2. Aufbereitungsprozesse und Aufbereitungssysteme. VEB Verlag fuer Bauwesen, Berlin 1981.

[43] VÕ ĐÌNH LƯƠNG : Herstellung, Eigenschaften und Anwendung magnesiahaltiger. Bindebaustoffe. Dissertation fuer Dr.sc.techn. (Luận án Tiến sĩ khoa học kỹ thuật). DDR, Weimar 1985.

[44] FORBICH, L.R.: Portland Cement. Assoc. Research Report 1937.

[45] FLINT, E. P. u. WELLS, L. S.,Bur. Stand. Journ. Res. 12, (1934).

[46] KUEHL, H.: Zement – Chemie. Band III, Die Erhaertung und die Verarbeitung der hydraulischen Bindemittel. VEB Verlag Technik. Berlin 1961.

[47] LERCH, W. u. BOGUE, R. H., Journ. Phys. Chem. 31, (1927)

[48] HENNING, O. u. KNOEFEL, D.: Baustoffchemie. Eine Einfuerung fuer Bauingenieure und Architekten. Wiesbaden und Berlin: Bauverlag GmbH 1988.

[49] TRẦN VĂN HUỲNH: Thực trạng và giải pháp phát triển bền vững ngành công nghiệp vật liệu xây dựng Việt Nam. Hội thảo triển lãm quốc tế VIETBUILD 2004.

[50] Quy hoạch tổng thể ngành công nghiệp vât liệu xây dựng ở Việt Nam đến năm 2010 và định hướng đến năm 2020. Trung tâm thông tin thương mại Á - ÂU. Tr. 222

GS.TS. VÕ ĐÌNH LƯƠNG

HOÁ HỌC VÀ CÔNG NGHỆ
SẢN XUẤT XI MĂNG

Chịu trách nhiệm xuất bản : GS.TS. TÔ ĐĂNG HẢI
Biên tập : TRỊNH QUANG TRUNG
ĐOÀN THANH ĐIỀN
Sửa bài : ĐOÀN THANH ĐIỀN
NGUYỄN THỊ THUỶ
Bìa : QUANG MINH

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội
CHI NHÁNH NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
28 Đồng Khởi – 12 Hồ Huấn Nghiệp, Q.1, Tp.HCM
Đt: (08) 8225062 – 8296628 – 8290228

Mã số $\frac{6C7}{KHKT-2008}$ 82 – 2008/CXB/653 – 02/KHKT

In 900 cuốn, khổ 16 x 24 cm, tại nhà in Lê Nhân. Giấy phép xuất bản số 82 – 2008/CXB/653 – 02/KHKT. In xong và nộp lưu chiểu tháng 07 năm 2008.

HÓA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ
SẢN XUẤT XI MĂNG

- Xi măng là loại vật liệu xây dựng quan trọng nhất, vật liệu cơ bản trong xây dựng các công trình dân dụng và công nghiệp, cũng như xây dựng cơ sở hạ tầng của nền công nghiệp hiện đại.

- Hóa học và công nghệ sản xuất các chất kết dính và xi măng là một lĩnh vực phức tạp và sâu rộng. Cuốn sách này được dùng làm sách giảng dạy chuyên ngành đại học và sau đại học, sau khi các bạn đọc đã nắm vững các môn học kỹ thuật cơ sở như hóa lý silicát, tinh thể khoáng vật học, thiết bị nhiệt v.v...

- Cuốn sách giúp cho các kỹ sư, cán bộ kỹ thuật, các nhà quản lý có tài liệu chuyên môn cao, cũng như khả năng quản lý tốt về kinh tế kỹ thuật và các công tác điều hành sản xuất đạt hiệu quả cao.

208066

8 935048 980668

Giá : 44.000đ