

08CDHH GROUP



Share tại:

www.SinhVienHoaHoc.Net

www.DienDanCntp.com

www.SinhVienCntp.Com

<http://HuFi.Co.Cc>

Nguồn SinhVienHoaHoc.Net và SinhVienCntp.Com--HuFi.Co.Cc

MỞ ĐẦU

Năm mươi thế kỷ trước, người Ai cập đã dùng rom trộn với đất sét để tạo ra những viên gạch khô và sử dụng vữa vôi với thạch cao làm chất kết dính (cement) để xây dựng các Kim tự tháp. Đến thế kỷ XII, người La Mã đã phát minh ra xi măng La Mã để xây dựng các cầu đường, các đền thờ các vị thần ở Rome mà đến nay vẫn còn làm thế giới kinh ngạc. Vào giữa thế kỷ XVIII, John Smeaton (người Anh) đã tìm ra xi măng thủy lực để xây dựng Hải đăng Eddystone nổi tiếng và đến giữa thế kỷ XIX Joseph Aspdin (cũng là người Anh) đã phát minh ra quá trình công nghệ sản xuất xi măng Pooc-lăng mà nhờ đó các công trình xây dựng ngày càng phát triển hơn, bền vững hơn.

Nhờ có xi măng Pooc-lăng mà ở thế kỷ XX người ta có thể tạo nên các kết cấu xây dựng lớn và vĩ đại như nhà hát Champs Elise ở Paris, đập nước lớn Hoover Dam ở bang Nevada – Mỹ, đập Itaipu ở giữa Brazil – Paraguay – Argentina, đập thủy điện Tam Hiệp lớn nhất thế giới ở Trung Quốc và tháp đôi Petronas (cao 458 mét) ở Malaysia. Công trình xây dựng là biểu tượng cho sự phát triển công nghệ của loài người và nó gợi lại giá trị của nền văn minh nhân loại.

Ở Việt Nam, công nghiệp xi măng đã hình thành và phát triển hơn 100 năm, bắt đầu từ năm 1899 bằng việc xây dựng nhà máy xi măng lò đứng đầu tiên tại Hải Phòng. Từ năm 1924 đến năm 1930 đã xây thêm 3 dây chuyền lò quay phương pháp ướt theo công nghệ của Pháp. Sau ngày hoà bình lập lại, Nhà nước ta đã đầu tư tại nhà máy xi măng (XM) Hải Phòng thêm 6 dây chuyền lò quay sản xuất theo phương pháp ướt với thiết bị của F.S. Smidth (Đan Mạch) và công nghệ của Rumant cung cấp. Ở miền Nam năm 1964, nhà máy XM Hà Tiên được xây dựng với 2 lò quay phương pháp ướt do hãng Venot-pic của Pháp cung cấp.

Ngay từ năm 1975 sau khi thống nhất, để đáp ứng nhu cầu xây dựng tái thiết và phát triển đất nước, Chính phủ đã quyết định xây dựng thêm các nhà máy xi măng mới có công suất lớn, đầu tiên là nhà máy XM Bim Sơn (Thanh Hoá) có công suất 1,2 triệu tấn/năm với 2 dây chuyền thiết bị lò quay phương pháp ướt của Liên Xô, sau đó là nhà máy XM Hoàng Thạch (Hải Dương) công suất 1,1 triệu

tấn/năm với 1 dây chuyền lò quay phương pháp khô hiện đại, thiết bị do F.S. Smidth cung cấp. Từ năm 1986 đến nay, công cuộc đổi mới đã tạo đà cho sự phát triển nhanh chóng và mạnh mẽ của đất nước, nhu cầu xây dựng ngày càng tăng đòi hỏi ngành công nghiệp xi măng phải tiếp tục đầu tư và phát triển. Hàng loạt nhà máy xi măng lò quay phương pháp khô hiện đại đã được xây dựng và đi vào sản xuất như nhà máy XM Chinfon (Hải Phòng) 1,4 triệu tấn/năm, XM Bút Sơn (Hà Nam) 1,4 triệu tấn/năm, XM Nghi Sơn (Thanh Hoá) 2,15 triệu tấn/năm, XM Hoàng Mai (Nghệ An) 2 triệu tấn/năm, XM Vân Xá (Huế) 0,5 triệu tấn/năm, XM Sao Mai (Hà Tiên) 1,76 triệu tấn/năm và 55 cơ sở sản xuất xi măng lò đứng ở khắp cả nước với tổng công suất hơn 3 triệu tấn/năm. Bên cạnh đó, các nhà máy cũ cũng được đầu tư mở rộng hoặc cải tạo nâng cấp như XM Hoàng Thạch 2 (1,4 triệu tấn/năm), XM Bút Sơn 2 (1,4 triệu tấn/năm). Sự phát triển của ngành xi măng đã đáp ứng nhu cầu xây dựng ngày càng nhiều của đất nước và đập thủy điện Hoà Bình – “công trình thế kỷ”, cầu Thăng Long, cầu Mỹ Thuận, sân vận động quốc gia Mỹ Đình v.v... đã trở thành niềm tự hào của nhân dân ta.

Với sự phát triển trên 100 năm, lịch sử của ngành công nghiệp xi măng Việt Nam đã được đánh dấu bằng những sự đổi mới và phát triển rất nhanh cả về quy mô đầu tư, phương thức đầu tư, trình độ công nghệ sản xuất và đáp ứng kịp thời nhu cầu xây dựng và phát triển đất nước theo từng thời kỳ lịch sử. Cũng trong tiến trình phát triển này, việc ứng dụng tiến bộ về khoa học và công nghệ, tiết kiệm năng lượng, tiết kiệm tài nguyên và bảo vệ môi trường, môi sinh luôn được quan tâm; đồng thời việc đào tạo nguồn nhân lực có đủ trình độ kỹ thuật, quản lý để nhanh chóng tiếp nhận, làm chủ công nghệ tiên tiến, hiện đại của công nghiệp xi măng trên thế giới cũng được chú trọng.

MỤC LỤC

Phần 1. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT XI MĂNG.....	3
1.1 Clinker:.....	3
1.1.1 Thành phần khoáng hóa của nguyên liệu sản xuất clinker:	3
1.1.2 Thành phần khoáng hoá clinker:	5
1.1.3 Quá trình sản xuất clinker	8
1.1.4 Quá trình hóa lý xảy ra khi nung clinker:.....	10
1.1.5 Ảnh hưởng của việc làm nguội clinker đến các tính chất của đá xi măng	16
1.1.6 Ảnh hưởng của việc làm nguội clinker đến mức độ nghiền clinker ..	17
1.2 Thạch cao:	17
1.3 Đá vôi:	18
1.4 Phụ gia (Pouzzolane) :	18
Phần 2. XI MĂNG VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA XI MĂNG:	20
2.1 Các loại xi măng:	20
2.1.1 Xi măng thông thường:	20
2.1.2 Xi măng pooc lăng đặc biệt:.....	20
2.2 Các tính chất cơ lý của xi măng:	22
2.2.1 Độ mịn xi măng:	22
2.2.2 Tính ổn định thể tích:	22
2.2.3 Khối lượng riêng và khối lượng thể tích.	24
2.2.4 Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết:	24
2.2.5 Cường độ xi măng:	26
2.2.6 Nhiệt thủy hóa của xi măng:	27
2.2.7 Sự co nở thể tích của đá xi măng:	28

2.2.8	Độ bền ăn mòn của đá xi măng:	28
2.3	Các tính chất hoá học:	29
2.3.1	Quá trình hydrat hoá của các khoáng clinker và xi măng.	29
2.3.2	Sự hydrat hoá của xi măng pooc lăng:	32
Phần 3.	QUY TRÌNH SẢN XUẤT	34
3.1	Sơ đồ quy trình sản xuất xi măng:	34
3.2	Thuyết minh quy trình sản xuất xi măng:	34
3.2.1	Quá trình chuẩn bị nguyên nhiên liệu:	34
3.2.2	Quá trình sản xuất Clinker thành phẩm:	35
3.2.3	Quá trình sản xuất xi măng và đóng bao thành phẩm:	36
	Tài liệu tham khảo	38

Nguồn SinhVienHoatloc.Net và SinhVienCntrp.Com - Hufi.Co.Cc

Phần 1. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT XI MĂNG

1.1 Clinker:

Là sản phẩm của quá trình nung luyện của hỗn hợp đã được nghiền mịn gồm: đá vôi, quặng sắt, đất sét và một số các thành phần khác ở 1450°C , Clinker có dạng cục sỏi nhỏ, chứa trong silo Clinker, kích thước 10-50mm. Thành phần hóa học chủ yếu là bốn loại oxit chính: CaO từ đá vôi, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 từ đất sét.

1.1.1 Thành phần khoáng hóa của nguyên liệu sản xuất clinker:

Bốn oxit chính trong clinker xi măng là: CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 . Tổng hàm lượng của chúng từ 95% - 97%. Ngoài ra còn có một số oxit khác có hàm lượng không lớn lắm: MgO, K_2O , Na_2O , TiO_2 , Mn_2O_3 , SO_3 , P_2O_5 ...

SiO_2 : 21 - 24%	MgO : 1 - 5%	MKN: 0.5 - 3%
Mn_2O_3 : 0 - 3%	P_2O_5 : 0.0 - 1.5%	(MKN: mất khi nung)
SO_3 : 0.1 - 2.5%	Fe_2O_3 : 2 - 5%	CaO : 63 - 67%
Al_2O_3 : 4 - 8%	TiO_2 : 0 - 0.5%	$\Sigma\text{R}_2\text{O}$: 0 - 1%

CaO: Thành phần chính thứ nhất trong clinker xi măng. Muốn clinker có chất lượng tốt thì CaO phải liên kết hết với các oxit khác tạo ra các khoáng có tính kết dính và cho cường độ cao. Trường hợp ngược lại, lượng CaO tự do sẽ nhiều. Khi CaO tự do ở nhiệt độ cao (1450°C) thì CaO bị già lửa, tạo tinh thể lớn và cấu trúc sít đặc sản phẩm kém ổn định về thể tích và làm cho quá trình hydrat CaO tự do chậm. Quá trình này có thể diễn ra nhiều năm.

SiO_2 : Thành phần chính thứ 2. Nó tương tác với CaO tạo ra các khoáng silicat (C_3S , C_2S). Nếu tăng hàm lượng SiO_2 thì tổng khoáng silicat sẽ tăng (C_2S tăng tương đối nhanh hơn C_3S). Sản phẩm đóng rắn và phát triển cường độ trong những ngày đầu chậm (1, 3, 7 ngày đầu), tỏa nhiệt ít. Do đó bền trong môi trường nước và môi trường sulfat.

Al_2O_3 : Nó sẽ liên kết với CaO tạo ra các khoáng aluminat canxi C_3A , C_5A_3 .. và liên kết với Fe_2O_3 tạo khoáng aluminat ferit canxi C_4AF . Nếu tăng hàm lượng Al_2O_3 thì trong clinker xi măng sẽ chứa nhiều C_3A . Xi măng sẽ đông rắn nhanh, tỏa nhiều nhiệt, kém bền trong môi trường nước, môi trường sulfat.

Fe_2O_3 : Nó liên kết với CaO và Al_2O_3 tạo ra feritcanxi, aluminoferritcanxi làm giảm nhiệt độ kết khối của clinker và độ nhớt pha lỏng, sản phẩm đông rắn chậm ở giai đoạn đầu, có độ bền trong môi trường nước, môi trường sulfat cao.

MgO : Nó là thành phần có hại trong clinker xi măng giống như CaO tự do. Khi ở nhiệt độ 1450°C nếu MgO không liên kết sẽ bị giả lửa tạo thành khoáng chịu lửa periclazơ có kích thước lớn, trơ và không có tính kết dính. Quá trình hydrat có thể diễn ra vài năm, làm sản phẩm không ổn định thể tích. Cần khống chế lượng $\text{MgO} < 5\%$ trong quá trình nung luyện.

TiO_2 : Do đất sét mang vào, nó lẫn trong clinker một hàm lượng rất nhỏ 0.3%. Nếu hàm lượng $> 5\%$ sẽ làm giảm cường độ cơ học của xi măng.

Mn_2O_3 : Nó có mặt trong clinker khoảng 1.5% làm xi măng có màu nâu hung nhưng không làm ảnh hưởng đến chất lượng clinker. Có thể thay thế Fe_2O_3 bằng Mn_2O_3 đến 4%, khi nung luyện Mn_2O_3 sẽ kết hợp với các ôxit khác như: $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$ sẽ tạo ra các khoáng $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Mn}_2\text{O}_3$ có tính chất tương tự như C_4AF .

P_2O_5 : Trong clinker nó chiếm một lượng không lớn lắm 1% - 3% có tác dụng làm chậm quá trình đông rắn sản phẩm.

$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$: Luôn luôn có trong clinker vì do đất sét mang vào. Khi nung luyện các ôxit kiềm dễ bị bay hơi, nên trong clinker chỉ còn 0.5% - 1%. Sự có mặt ôxit kiềm làm tốc độ đông rắn kém ổn định, tạo ra các vết loang trên bề mặt sản phẩm.

1.1.2 Thành phần khoáng hoá clinker:

Clinker xi măng poocăng có các khoáng chính là: khoáng silicat canxi, khoáng aluminat canxi, khoáng alumin ferrit canxi, các khoáng chính trên còn gọi là khoáng alit, bêlit, chất trung gian hay chất đệm, ngoài ra còn một số khoáng khác.

❖ Sau đây xét cụ thể từng loại khoáng trong clinker.

a/ Khoáng Alit ($54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO} = \text{C}_{54}\text{S}_{16}\text{AM}$):

Alit là khoáng silicat quan trọng của clinker xi măng poocăng. Alit là dạng dung dịch rắn của khoáng C_3S với ôxit Al_2O_3 và MgO lẫn trong mạng lưới tinh thể thay thế vị trí của SiO_2 . Khoáng C_3S được tạo thành ở nhiệt độ lớn hơn 1250°C do sự tác dụng của CaO với khoáng C_2S trong pha lỏng nóng chảy và bền vững đến 2065°C . Alit có cấu trúc dạng tấm hình lục giác, màu trắng, có khối lượng riêng $3,15 \div 3,25 \text{ g/cm}^3$, có kích thước $10 \div 250 \mu\text{m}$. Trong clinker alit chiếm 45- 60%, alit là một dung dịch rắn của C_3S và 1 lượng nhỏ MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Cr_2O_3 , v.v.. khoảng 2-4%, tuy hàm lượng các ôxit này không lớn lắm nhưng nó cũng có ảnh hưởng đến tính chất và cấu trúc của khoáng alit. Khi tác dụng với nước, khoáng Alit thủy hóa nhanh, tỏa nhiều nhiệt, tạo thành các tinh thể dạng sợi (có công thức viết tắt là $\text{CSH}_{(B)}$ gọi là Tobermorit) đan xen vào nhau tạo cho đá xi măng có cường độ cao và phát triển cường độ nhanh. Đồng thời nó cũng thải ra lượng Ca(OH)_2 khá nhiều nên kém bền nước và nước chứa ion sunphat.

b/ Khoáng Bêlit ($\beta\text{C}_2\text{S}$):

Có cấu trúc dạng tròn, phân bố xung quanh các hạt Alit. Bêlit là một dạng thù hình của khoáng C_2S , tồn tại trong clinker khi làm nguội nhanh. Trong quá trình nung clinker, do phản ứng của CaO với SiO_2 ở trạng thái rắn tạo thành khoáng C_2S ở nhiệt độ $600 \div 1100^\circ\text{C}$. Khoáng C_2S có 4 dạng khác nhau về hình dáng cấu trúc và các tính chất, gọi là dạng thù hình, đó là α -, α' -, β - và γ - C_2S .

Sự thay đổi trạng thái cấu trúc của Bêlit khi tăng nhiệt độ tới xuất hiện pha lỏng và khi làm nguội tới nhiệt độ bình thường rất phức tạp và phụ thuộc vào nhiều

yếu tố khác nhau. Sự biến đổi thù hình của C_2S trong quá trình làm nguội mô tả sau đây đã đơn giản hóa rất nhiều.

Khi làm nguội clinker, nếu tốc độ làm nguội chậm sẽ xảy ra sự biến đổi thù hình từ dạng β - C_2S sang dạng γ - C_2S kèm theo hiện tượng clinker bị tã thành bột vì có sự tăng thể tích. Nguyên nhân vì γ - C_2S có khối lượng riêng là $2,97 \text{ g/cm}^3$, nhỏ hơn khối lượng riêng của β - C_2S là $3,28 \text{ g/cm}^3$. γ - C_2S không có tính kết dính ở điều kiện nhiệt độ và áp suất thường, vì vậy để tránh hiện tượng tã clinker do sự biến đổi thù hình từ β - C_2S sang γ - C_2S ở 575°C , cần ổn định bằng cách đưa một số ôxit khác như P_2O_5 , BaO ... vào mạng lưới cấu trúc của nó tạo thành dung dịch rắn.

Khi tác dụng với nước, khoáng Belit thủy hóa chậm, tỏa nhiệt ít và cũng tạo thành các tinh thể dạng sợi (có công thức viết tắt là $CSH_{(B)}$ gọi là Tobermorit) đan xen vào nhau tạo cho đá xi măng có cường độ cao. Tốc độ phát triển cường độ của khoáng Belit chậm hơn khoáng Alit; phải sau 1 năm đóng rắn cường độ của Belit mới bằng của Alit.

Belit thải ra lượng $Ca(OH)_2$ ít hơn Alit nên nó tạo cho đá xi măng có độ bền ăn mòn rửa trôi cao hơn đá xi măng Alit. Belit đóng rắn tương đối chậm, cường độ ban đầu không cao lắm, sau một thời gian cường độ phát triển tốt hơn, bền trong môi trường nước và nước khoáng. Belit cũng như alit là một dung dịch rắn của $\beta 2CaO.SiO_2$ và một lượng không lớn các ôxit Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , v.v... khoảng 1-3%. Trong clinker xi măng poocăng belit chiếm khoảng 20-30% và ở dạng $\beta 2CaO.SiO_2$ viết tắt là βC_2S . C_2S có 4 dạng thù hình αC_2S , $\alpha' C_2S$, βC_2S , γC_2S . Sự chuyển hóa từ βC_2S sang γC_2S có hiện tượng tăng thể tích 10% do đó clinker thường bị tã thành bột ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

c/ Khoáng canxi aluminat (C_3A): là chất trung gian màu trắng nằm xen giữa các hạt Alit và Belit cùng với alumin ferit canxi (C_4AF). Trong thành phần của C_3A cũng chứa một số tạp chất như SiO_2 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , Na_2O .

Aluminat canxi là khoáng quan trọng cùng với Alit tạo ra cường độ ban đầu của đá xi măng. Xi măng chứa nhiều C_3A tỏa nhiều nhiệt khi đóng rắn, nếu thiếu

hoặc không có thạch cao để làm chậm sự đông kết thì xi măng sẽ bị đóng rắn rất nhanh (không thể thi công được). C_3A có tỷ trọng $3,04 \text{ g/cm}^3$, là khoáng đóng rắn nhanh, cho cường độ cao nhưng kém bền trong môi trường sun phat.

d/ Khoáng Canxi alumo ferit (C_4AF): cũng là chất trung gian, có tỷ trọng $3,77 \text{ g/cm}^3$, màu đen, nằm xen giữa các hạt Alit và Belit cùng với khoáng C_3A . Khi nung clinker, do phản ứng của CaO với Fe_2O_3 tạo thành các khoáng nóng chảy ở nhiệt độ thấp ($600 \div 700^\circ\text{C}$) như $CaO.Fe_2O_3$ (CF), C_2F ... Sau đó các khoáng này tiếp tục phản ứng với Al_2O_3 tạo thành các khoáng canxi alumo ferit có thành phần thay đổi như C_2F , C_6A_2F , C_4AF , C_6AF_2 . Các khoáng này bị nóng chảy hoàn toàn ở nhiệt độ 1250°C và trở thành pha lỏng cùng với các khoáng canxi aluminat, tạo ra môi trường cho phản ứng tạo thành khoáng C_3S , nên chúng thường được gọi là chất trung gian hoặc pha lỏng clinker. Trong clinker C_4AF chiếm 10-18%, khi tác dụng với nước, canxi alumo ferit thủy hoá chậm, tỏa nhiệt ít và cho cường độ thấp. C_4AF là khoáng nặng nhất trong clinker xi măng pooc lăng, có $\gamma = 3,77 \text{ g/cm}^3$.

e/ Thủy tinh clinker: cũng là chất trung gian trong clinker xi măng pooc lăng, được tạo thành trong quá trình làm lạnh chất lỏng trong clinker, hàm lượng pha thủy tinh trong clinker chiếm nhiều hay ít phụ thuộc chủ yếu vào tốc độ làm lạnh chất lỏng trong clinker, pha thủy tinh clinker chứa một lượng lớn Al_2O_3 , Fe_2O_3 ngoài ra còn một lượng nhỏ CaO , MgO .

f/ Các khoáng chứa kiềm: có trong clinker xi măng pooc lăng ở dạng $K_2O.23CaO.12SiO_2$ nó chính là $2CaO.SiO_2$ mà thay 1 phân tử CaO bằng 1 phân tử K_2O và dạng $Na_2O.8CaO.3Al_2O_3$ nó chính là $3CaO.Al_2O_3$ mà thay 1 phân tử CaO bằng 1 phân tử Na_2O . Các khoáng này không có lợi vì nó làm tốc độ đóng rắn của xi măng không ổn định, bề mặt sản phẩm có vết loang.

g/ Ôxit canxi tự do: Trong clinker xi măng pooc lăng thường tồn tại 1 lượng CaO tự do, hàm lượng CaO tự do trong clinker chỉ cho phép từ 0,5-1%, nếu hàm lượng CaO tự do cao sẽ ảnh hưởng tới chất lượng sản phẩm.

h/ Ôxit Manhê: Tồn tại trong clinker xi măng pooc lăng ở 3 dạng: khoáng periclaz, dung dịch rắn với các khoáng của clinker, thủy tinh clinker. Khi MgO ở dạng

periclaz với hàm lượng $> 3\%$, kích thước tinh thể $> 10 \mu K$, tác dụng với nước chậm, khi đóng rắn xi măng không ổn định thể tích ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm.

1.1.3 Quá trình sản xuất clinker

✚ Các phương pháp sản xuất clinker xi măng:

- Phương pháp ướt (phối liệu dạng bùn) có thể dùng lò quay hoặc lò đứng
- Phương pháp khô (phối liệu vào lò ở dạng bột) có thể dùng lò quay hoặc lò đứng
- Phương pháp bán khô (phối liệu vào lò ở dạng viên) dùng lò đứng

1.1.3.1 Lò quay nung clinker theo phương pháp ướt

Lò quay nung clinker theo phương pháp ướt còn gọi là lò quay có thiết bị trao đổi nhiệt bên trong. Nó là 1 ống kim loại hình trụ rỗng, đặt nghiêng 1 góc α so với mặt phẳng ngang $\alpha = 3 - 50$, tỉ lệ giữa $L/D = 30 - 40$ lần. Lò quay phương pháp ướt thường có các loại sau: $D \times L = 3 \times 100m$; $3,6 \times 120m$; $4 \times 150m$; $5 \times 185m$; $7 \times 270m$. Lò có kích thước khác nhau, sẽ có năng suất khác nhau. Toàn bộ chiều dài lò được đặt trên hệ thống bệ đỡ có con lăn và đặt trên các trụ lò bằng bê tông.

Lò quay làm việc theo nguyên tắc ngược chiều, phối liệu vào đầu cao (đầu lạnh) của lò, clinker ra đầu thấp (đầu nóng) của lò, nhiên liệu và không khí đi vào đầu thấp của lò, quá trình cháy và sự trao đổi nhiệt xảy ra theo chiều dài của lò, cuối cùng khí thải được đi ra phía đầu cao của lò. Nguyên, nhiên liệu đi ngược chiều nhau, kết quả nguyên liệu được đốt nóng từ nhiệt độ thường đến nhiệt độ kết khối, còn khí nóng có nhiệt độ giảm dần theo chiều dài lò ra ống khói, nhiệt độ khí thải khoảng $200 - 300^{\circ}C$.

Để tăng hiệu quả trao đổi nhiệt trong lò người ta thường bố trí các thiết bị trao đổi nhiệt bên trong lò như: xích trao đổi nhiệt, các tấm kim loại trao đổi nhiệt ở các dôn như dôn sấy, dôn đốt nóng, dôn phân hủy, phổ biến là xích trao đổi nhiệt.

1.1.3.2 Lò quay nung clinker xi măng theo phương pháp khô.

Lò quay nung clinker xi măng theo phương pháp khô về cấu tạo thân lò và nguyên tắc làm việc ngược chiều như lò quay phương pháp ướt. Tuy nhiên cũng có những điểm khác nhau: kích thước lò rất ngắn so với lò phương pháp ướt, tỉ lệ $L/D = 15 - 17$ lần, phổ biến là loại lò có kích thước: $D \times L = 3,5 \times 50m ; 4 \times 60m ; 5 \times 75m$.

Phôi liệu vào lò dạng bột, bột phôi liệu từ kết chứa có $W = 0,5 - 1\%$ vào hệ thống xyclon trao đổi nhiệt nhờ vít tải chuyển vận, khí nóng từ trong lò đi vào buồng khói rồi lên xylon, vật liệu và dòng khí quyển chuyển động ngược chiều nhau, do tác dụng của dòng khí vật liệu trong xyclon luôn luôn ở trạng thái lơ lửng, vì vậy sự tiếp xúc giữa dòng khí và vật liệu tốt hơn, quá trình trao đổi nhiệt giữa khí và vật liệu tốt hơn. Hệ thống xyclon trao đổi nhiệt đặt phía đầu cao của lò, có thể là xyclon 3 bậc, 4 bậc hoặc nhiều bậc. Ở mỗi bậc xyclon vật liệu và dòng khí có nhiệt độ xác định, nhiệt độ vật liệu được tăng dần từ trên xuống dưới, nhiệt độ dòng khí giảm dần theo chiều từ dưới đi lên. Kết quả bột phôi liệu vào đầu lò có nhiệt độ $950 - 1000^{\circ}C$ còn nhiệt độ khí thải ra là $300 - 320^{\circ}C$, vật liệu vào lò tiếp tục quá trình nung luyện.

1.1.3.3 Lò đứng nung clinker xi măng.

Lò đứng là 1 ống hình trụ đứng rỗng, ngoài là vỏ thép, trong lót gạch chịu lửa.

Chiều cao và đường kính lò thường có tỉ lệ xác định $H / D = 3,5 - 4$ lần, tùy theo kích thước lò mà có năng suất khác nhau, để tăng hiệu quả sấy thường mở rộng đơn sấy.

Lò đứng cơ khí hóa cao thường có thiết bị nạp liệu, tháo clinker hoàn toàn tự động. Bột phôi liệu từ silô chứa vào thiết bị làm ẩm, tạo viên, chuyển xuống thiết bị nạp liệu vào lò và quá trình nung luyện được tiến hành trong lò đứng tương tự trong lò quay.

Dựa vào chiều cao lò, nhiệt độ nung mà phân chia lò đứng thành 3 hoặc 4 đôn, phổ biến hơn là 3 đôn: đôn sấy, đôn nung và đôn làm lạnh.

1.1.4 Quá trình hóa lý xảy ra khi nung clinker:

Để thu được clinker xi măng có thành phần khoáng mong muốn, cần phải chế tạo bột phối liệu có đủ thành phần hóa học. Phối liệu từ khi vào lò tới khi ra lò (trải qua quá trình tăng nhiệt độ từ nhiệt độ bình thường tới khi đạt nhiệt độ kết khối, rồi sau đó nguội dần tới nhiệt độ bình thường) có nhiều biến đổi hóa lý phức tạp qua nhiều giai đoạn. Có thể chia các giai đoạn phản ứng một cách tương đối như sau:

a. Giai đoạn nung nóng và sấy khô phối liệu

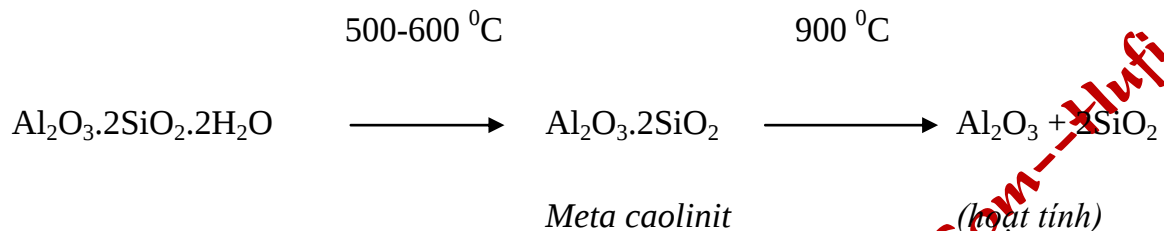
Khi nhiệt độ của phối liệu được nâng dần từ nhiệt bình thường tới khoảng 250 - 300°C là quá trình khử nước lý học, nung nóng phối liệu và lúc này có thể xảy ra một vài loại phản ứng hóa học nhưng không ảnh hưởng lớn tới quá trình tạo khoáng clinker sau này.

Trong công nghệ sản xuất clinker bằng lò quay phương pháp khô có hệ thống tháp trao đổi nhiệt cyclon, giai đoạn này xảy ra ở cyclon cấp I, tại đó bột phối liệu được trộn lẫn với dòng khí nóng có nhiệt độ 450 – 500°C từ dưới đi lên và truyền nhiệt cho bột phối liệu. Sau đó bột phối liệu nóng được tách ra khỏi dòng khí (nhờ lực ly tâm) và chảy xuống cyclon cấp II.

b. Giai đoạn phân hủy các khoáng sét

Khi nhiệt độ tăng dần, các loại khoáng sét như caolinit, montmorilonit, ilit, v.v. trong đó chủ yếu là caolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sẽ bị phân hủy. Nhiệt độ khử nước của caolinit chủ yếu phụ thuộc vào cấu trúc tự nhiên của nó: caolinit cấu trúc phân tán mịn dễ dàng khử nước ở 300 - 420°C, loại caolinit tinh thể thô phải nâng cao nhiệt độ tới 475 - 505°C. Nhưng sản phẩm phân hủy của khoáng này và bản chất của chúng như thế nào thì các nhà nghiên cứu còn có những ý kiến khác nhau.

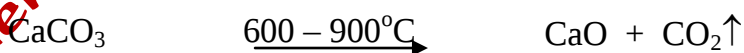
PGS. TS. Bùi Văn Chén sau khi phân tích những kết quả nghiên cứu của nhiều tác giả, đã nêu sơ đồ phân hủy khoáng caolinit có thể chấp nhận được như sau, tức là khi nhiệt độ lên đến 500 - 600⁰C thì caolinit không còn nước kết tinh, chuyển sang meta caolinit, nếu tăng thêm nhiệt độ thì một phần phân hủy thành dạng vô định hình Al₂O₃ và SiO₂ có hoạt tính:



Trong công nghệ sản xuất clinker bằng lò quay phương pháp khô, giai đoạn này xảy ra ở cyclon cấp II và cấp III, tại đó bột phối liệu được trộn lẫn với dòng khí nóng có nhiệt độ 500 – 900⁰C từ dưới đi lên và truyền nhiệt cho bột liệu. Quá trình này tương tự như ở cyclon cấp I, bột liệu được nâng nhiệt dần và xảy ra các phản ứng phân hủy khoáng sét và một phần khoáng cacbonat, được tách ra khỏi dòng khí (nhờ lực ly tâm) và chảy xuống cyclon cấp IV hoặc vào thiết bị tiền nung (precalciner).

c. Giai đoạn phân hủy cacbonat

Khi nung phối liệu xi măng, đá vôi (thành phần khoáng là canxi cacbonat CaCO₃) bị phân hủy nhiệt theo phản ứng:



Đây là phản ứng dị thể thuận nghịch, nếu không chế tốt các điều kiện, phản ứng có thể xảy ra hoàn toàn.

Theo lý thuyết, CaCO₃ bắt đầu phân hủy ở 600⁰C, mạnh nhất ở 900⁰C. Trong thực tế nhiệt độ bắt đầu phân hủy CaCO₃ trên 600⁰C nhưng rất chậm, phân hủy mạnh ở 750 - 900⁰C và mãnh liệt trên 900⁰C.

Phản ứng phân hủy cacbonat bắt đầu xảy ra ở những trung tâm thể năng, đó là những vị trí có khuyết tật cấu trúc ở trên cạnh, trên mặt và các góc tạo nên bề mặt khoáng cacbonat.

Một số yếu tố ảnh hưởng đến tốc độ phân giải của CaCO_3 là:

- + Nhiệt độ tăng cao, tốc độ phản ứng nhanh.
- + Giảm áp lực riêng phần CO_2 sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho phân hủy CaCO_3 .
- + Khoáng canxit kết tinh thô, hạt to, thì tốc độ phân giải chậm và ngược lại.

Trong các lò quay phương pháp khô không có thiết bị precalciner, quá trình này thường xảy ra ở cyclon cấp IV và cấp V, trước khi bột liệu được đưa vào lò quay. Tuy nhiên, do trong bột liệu chứa chủ yếu là cacbonat (CaCO_3) nên giai đoạn phân hủy cacbonat là giai đoạn chậm nhất. Do đó, sau khi ra khỏi hệ thống tháp trao đổi nhiệt, lượng cacbonat bị phân hủy thường chỉ mới đạt 40 – 50%. Quá trình này tiếp tục xảy ra trong lò quay với tốc độ chậm hơn vì khi đó bột liệu không còn trộn lẫn với dòng khí nóng ở trạng thái lơ lửng như trong hệ thống cyclon, điều này dẫn đến phải kéo dài thân lò.

Để tăng hiệu suất phân hủy cacbonat ở trạng thái lơ lửng nhằm tăng năng suất và rút ngắn chiều dài thân lò, người ta đã chế tạo ra thiết bị precalciner. Trong thiết bị precalciner, nhiệt độ được nâng lên 1000 – 1100°C nhờ hệ thống vòi đốt với khoảng 50 – 60% nhiên liệu nung clinker và ở đó quá trình phân hủy cacbonat xảy ra hoàn toàn.

d. Giai đoạn phản ứng ở pha rắn:

Trong quá trình sét, đá vôi phân hủy, các oxit mới sinh lập tức phản ứng với nhau hình thành khoáng clinker.

Trước hết là sự hình thành canxi aluminat (CA) ở nhiệt độ khoảng 700°C, sau đó CA kết hợp với CaO ở 900 - 1000°C để chuyển thành C_5A_3 và cuối cùng tạo thành C_3A ở 1200°C.

Sự tạo thành ferit có nhiều ý kiến khác nhau, nhưng đa số cho rằng ở khoảng nhiệt độ trên 700 °C đã có phản ứng giữa CaO và Fe₂O₃ tạo thành C₂F, sau đó kết hợp thêm CaO và Al₂O₃ hình thành C₄AF. Nhiều công trình nghiên cứu cho rằng các khoáng ferit tạo thành một dãy dung dịch rắn C₆A₂F - C₄AF - C₆AF₂, mà công thức khoáng đại diện của nó là C₄AF (tetracaxi alumo ferit).

Từ trên 700°C bắt đầu phản ứng của CaO với SiO₂ tạo thành dicanxi silicat (C₂S).

Quá trình trên có thể đơn giản hóa bằng các phương trình phản ứng như sau.



Từ nhiệt độ 1000°C tới 1200 - 1250°C C₃A và C₄AF tiếp tục được tạo thành và C₂S đạt tới hàm lượng lớn nhất, trước khi C₂S tham gia phản ứng với CaO của giai đoạn tiếp theo.

Giai đoạn phản ứng pha rắn thực tế đã bắt đầu ngay trong hệ thống trao đổi nhiệt cyclon, trong thiết bị precalciner và tiếp tục xảy ra trong lò quay.

e. Giai đoạn phản ứng tạo khoáng C₃S khi xuất hiện pha lỏng:

Phản ứng giữa SiO₂ và CaO trước hết tạo thành C₂S rồi sau đó kết hợp tiếp với CaO mới sinh để chuyển thành C₃S, là một khoáng clinker chính tạo cho đá xi măng có cường độ ban đầu cao và phát triển cường độ nhanh.

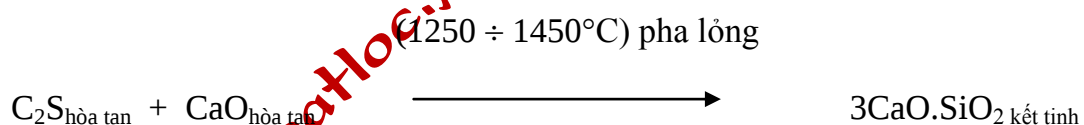
Điều kiện để phản ứng C₂S kết hợp với CaO thành C₃S là sự xuất hiện của pha lỏng.

Sự xuất hiện pha lỏng (nhiệt độ bắt đầu nóng chảy - điểm otecti) xảy ra càng sớm khi trong hệ phản ứng có càng nhiều cấu tử, ví dụ:

<u>Hệ</u>	<u>Điểm otecti ($^{\circ}\text{C}$)</u>
CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃	1455
CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	1335
CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - Na ₂ O	1315
CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - Na ₂ O - MgO	1300

Một số nhà nghiên cứu cho rằng các khoáng Ferit cùng với các khoáng Canxi aluminat bị nóng chảy hoàn toàn ở nhiệt độ 1250 $^{\circ}\text{C}$. Có ý kiến cho rằng: với giới hạn hàm lượng các ôxit của clinker xi măng pooc lăng trong hệ CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - MgO, nhiệt độ nóng chảy không nhỏ hơn 1300 $^{\circ}\text{C}$. Nếu có tạp chất kiềm và các tạp chất khác thì pha lỏng có thể sẽ xuất hiện sớm nhất ở 1280 $^{\circ}\text{C}$.

Khi pha lỏng xuất hiện thì C₂S, CaO bắt đầu hòa tan vào pha lỏng và kết hợp với nhau thành C₃S theo phản ứng sau:



Lượng pha lỏng và độ nhớt của pha lỏng ảnh hưởng rất lớn đến sự tạo thành C₃S. Các cation có tác dụng làm giảm độ nhớt của pha lỏng được sắp xếp theo thứ tự:



Như vậy, các cation Fe²⁺ và Mn²⁺ có tác dụng làm giảm độ nhớt nhiều nhất. Vì thế trong phối liệu clinker xi măng pooc lăng nếu thiếu Fe₂O₃ người ta phải sử dụng phụ gia giàu sắt để điều chỉnh. Trên thực tế ở Việt Nam, nguồn nguyên liệu của tất cả các nhà máy xi măng đều thiếu Fe₂O₃, vì vậy phụ gia giàu sắt (quặng sắt

hoặc xỉ pyrit, laterit) là phụ gia không thể thiếu trong sản xuất clinker xi măng poóc lăng.

Trong lò quay nung clinker xi măng, giai đoạn phản ứng pha lỏng để tạo khoáng C_3S xảy ra ở nhiệt độ cao nhất ($1350 - 1500^{\circ}C$) và tại đó được gọi là zona nung. Quá trình này cần khoảng thời gian từ 25 – 30 phút để tất cả CaO trong bột liệu có thể liên kết hết thành C_3S , vì vậy đôn nung của lò quay thường có chiều dài khoảng 20 – 30 m.

f. Giai đoạn làm nguội clinker:

Tốc độ làm nguội clinker ảnh hưởng rất lớn tới hình thái cấu trúc của khoáng clinker và tính chất của clinker.

Để giữ được các khoáng clinker đã tạo thành khi nung ở nhiệt độ kết khối thì việc làm nguội nhanh clinker là cần thiết để hạn chế sự phân hủy các khoáng đó, đặc biệt để ngăn cản sự biến đổi thù hình của C_2S từ dạng β - C_2S sang dạng γ - C_2S .

Khi làm nguội nhanh, đồng thời với sự đông cứng đột ngột của pha thủy tinh, các tinh thể C_3S sẽ kết tinh dạng hạt mịn làm tăng hoạt tính của chúng khi thủy hóa.

Khi làm nguội nhanh, clinker dễ nghiền hơn do có ứng suất nội lớn.

Giai đoạn làm nguội clinker xảy ra ngay ở cuối zona nung chuyển sang zona làm nguội, khi đó nhiệt độ của clinker giảm nhanh từ $1450^{\circ}C$ xuống $1100 - 1200^{\circ}C$ và được đưa ra khỏi lò quay. Quá trình làm nguội tiếp theo được thực hiện trong thiết bị làm nguội. Trong công nghệ sản xuất clinker xi măng có các dạng thiết bị làm nguội khác nhau như làm nguội kiểu lò hành tinh, làm nguội kiểu ống quay và làm lạnh kiểu ghi, trong đó thiết bị làm nguội kiểu ghi có hiệu suất làm nguội nhanh nhất.

1.1.5 Ảnh hưởng của việc làm nguội clinker đến các tính chất của đá xi măng

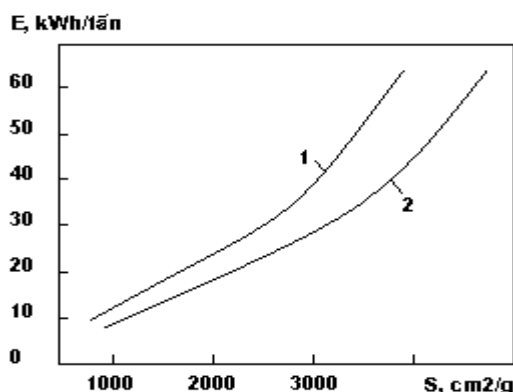
Sự ổn định thể tích của đá xi măng pooc lăng phụ thuộc vào kích thước các tinh thể periclazơ (MgO). Sự hydrat hoá các tinh thể lớn của periclazơ xảy ra chậm hơn sự hydrat hoá các khoáng chính của clinker. Kích thước tối đa của các tinh thể periclazơ không làm ảnh hưởng xấu đến tính ổn định thể tích của xi măng là 5 – 8 μm . Khi làm nguội chậm clinker, kích thước của các tinh thể periclazơ có thể đạt tới 160 μm . Vì vậy khi hàm lượng MgO trong clinker $< 1\%$ thì tốc độ làm nguội clinker không gây ảnh hưởng đến sự ổn định thể tích của đá xi măng. Hàm lượng giới hạn MgO trong clinker theo tiêu chuẩn của hầu hết các nước là $\leq 5\%$.

Kích thước của các tinh thể Alít ảnh hưởng không nhiều đến mức độ nghiền clinker mà còn ảnh hưởng đến quá trình hydrat hoá và độ bền vững của xi măng. Khi nung và làm nguội nhanh clinker thì các tinh thể Alít được hình thành với kích thước nhỏ và như vậy sẽ nâng cao độ bền xi măng.

Ví dụ: Từ 2 loại xi măng được chế tạo từ clinker có thành phần hoá học như nhau nhưng đối với loại clinker làm nguội nhanh chứa các tinh thể Alít có kích thước tới 15 μm thì vữa xi măng có độ bền khi nén ở độ tuổi 28 ngày là 391 kG/cm^2 , còn đối với loại clinker được làm nguội chậm hơn chứa các tinh thể Alít có kích thước lớn hơn 40 μm thì độ bền nén của vữa xi măng chỉ đạt 293 kG/cm^2 .

Việc làm nguội nhanh clinker làm tăng độ bền sun phát của đá xi măng trong môi trường sun phát Natri và Manhê. Nguyên nhân do khi làm nguội nhanh khoáng C_3A (là khoáng kém bền trong môi trường sun phát) không kịp kết tinh mà tồn tại ở dạng thủy tinh, điều đó làm giảm hàm lượng của nó tăng khả năng phản ứng với sun phát ngay ở thời kỳ đóng rắn ban đầu.

1.1.6 Ảnh hưởng của việc làm nguội clinker đến mức độ nghiền clinker



Hình bên nêu ra sự phụ thuộc giữa chi phí năng lượng để nghiền các loại clinker lò quay với bề mặt riêng của xi măng. Đường số 2 biểu diễn cho clinker đã được làm nguội nhanh, còn đường số 1 cho clinker làm nguội chậm.

Thực tế cho thấy clinker được làm nguội trong máy làm nguội kiểu ống quay đòi hỏi chi phí năng lượng để nghiền cao hơn so với clinker đã được làm nguội “nhanh” trong máy làm nguội kiểu ghi.

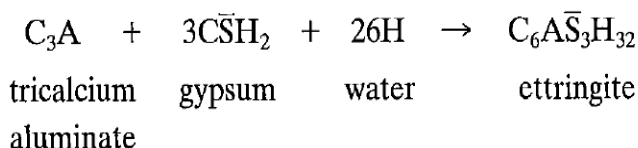
Hàm lượng cao của pha thủy tinh và kích thước không lớn của các tinh thể khoáng clinker làm tăng mức độ nghiền của clinker được làm nguội nhanh so với clinker làm nguội chậm.

1.2 Thạch cao:

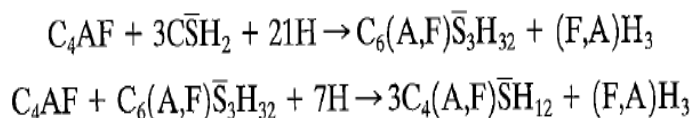
Cấu tạo của thạch cao tự nhiên $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Thạch cao tự nhiên hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ chiếm từ 94-98% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- Thạch cao tác dụng với C_3A

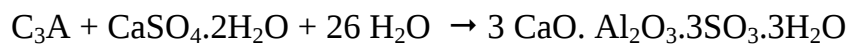
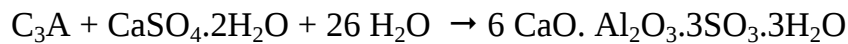


- Thạch cao tác dụng với C_4AF



Là phụ gia cho thêm vào xi măng để kéo dài thời gian ninh kết, giảm tốc độ đóng rắn của xi măng. Clinker khi nghiền mịn đóng rắn rất nhanh, do phản ứng

C₃A với nước xảy ra rất nhanh. Do đó phải giảm tốc độ đông rắn của clinker bằng thạch cao. Khi có mặt thạch cao quá trình đông rắn xảy ra phản ứng:



Khi tạo hỗn hợp vữa, bao quanh thạch cao lúc đầu là C₃A.CaSO₄.3H₂O xốp, hình kim. Ion SO₄²⁻ tiếp tục đi qua lỗ xốp ra môi trường. SO₄²⁻ bao quanh C₃A tạo thành lớp C₃A.CaSO₄.12H₂O sít đặt giả bền, ngăn cản không cho ion Al³⁺ thoát ra ngoài, vì vậy mà quá trình phản ứng chậm lại và thời gian ninh kết kéo dài.

Hàm lượng thông thường 3-6 %, nếu cho quá nhiều thạch cao, nồng độ SO₄²⁻ cao, tạo nên môi trường bão hòa nhanh C₃A.CaSO₄.12H₂O thành C₃A.CaSO₄.31H₂O có cấu trúc xốp, làm tăng tốc độ dính ướt, quá trình tạo hydrosunfua aluminat nhanh, làm tăng tốc độ ninh kết. Nếu cho ít thạch cao, nồng độ SO₄²⁻ ít, làm Al³⁺ tiếp tục thoát ra môi trường, tăng quá trình đông rắn.

1.3 Đá vôi:

Cấu tạo của đá vôi tự nhiên. CaCO₃ chiếm khoảng 60 – 97%.

Tác dụng của đá vôi trong nghiền xi măng:

- Là chất cứng, giòn, dễ nghiền đối với hệ nghiền đứng.
- Dễ tạo ra những hạt có kích thước nhỏ từ 5-10mm Rate 45 tăng, Blaine tăng .
- Tạo độ dẻo cho hồ xi măng. Cường độ ban đầu khi đông rắn .
- Tăng hiệu xuất kinh tế vì giá thành thấp.
- Tự nhiên làm giảm cường độ của xi măng vì bản chất đá vôi không tạo cường độ cho xi măng.

1.4 Phụ gia (Pouzzolane) :

Là vật liệu Silic hoặc Silic và Alumin, cấu tạo tự nhiên thành phần chủ yếu là silic hoạt tính, phụ gia càng tốt mức độ hoạt tính (khả năng hút vôi) càng cao.

Pouzzolane thuộc nhóm phụ gia hoạt tính (thủy lực) làm tăng mật độ và cường độ của xi măng trong môi trường nước, đồng thời giúp tăng sản lượng, hạ giá thành sản phẩm.

Thành phần chính là các khoáng hoạt tính nhóm aluminosilicat. Tự bản thân không có tính thủy lực. Trong môi trường điện ly có Ca(OH)_2 từ phản ứng hydrat clinker, chúng có khả năng tạo khoáng hydrosilicat canxi CSH hoặc hydrosilicat alumin CAH có tính thủy lực. Độ hoạt tính càng lớn khi hàm lượng oxyt silic vô định hình càng cao.

Ảnh hưởng đến chất lượng:

- Cường độ xi măng ban đầu phát triển chậm .
- Cường độ sau phát triển cao, bền trong môi trường thủy hóa.
- Sử dụng nhằm tăng khả năng bền nước và hạ giá thành (đối với Xá công nghiệp làm mất ổn định độ sụt của bê tông).
- Trong Xá công nghiệp không sử dụng phụ gia.

Phần 2. XI MĂNG VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA XI MĂNG:

2.1 Các loại xi măng:

Xi măng poocăng có thể được chia thành một số loại như sau:

2.1.1 Xi măng thông thường:

- Xi măng poocăng (kí hiệu qui ước là **PC** - Portland Cement hoặc OPC Ordinary Portland Cement).
- Xi măng poocăng hỗn hợp (**PCB** - Portland Cement Blended).

➤ *Xi măng poocăng (PC)*

Xi măng poocăng là chất kết dính thủy lực, được chế tạo bằng cách nghiền mịn clinker xi măng poocăng với thạch cao. Khi nghiền có thể pha thêm một lượng nhỏ các chất phụ gia để cải thiện tính chất của xi măng, tăng năng suất của máy nghiền hoặc tăng sản lượng xi măng. Xi măng poocăng được sử dụng chủ yếu trong xây dựng các công trình không có yêu cầu gì đặc biệt.

➤ *Xi măng poocăng hỗn hợp (PCB):*

Xi măng poocăng hỗn hợp cũng được chế tạo từ clinker xi măng poocăng và thạch cao, nhưng khác xi măng poocăng ở tỷ lệ phụ gia pha vào khi nghiền xi măng. Xi măng poocăng hỗn hợp được phép chứa tới 40% phụ gia khoáng hoạt tính và phụ gia đầy, trong đó phụ gia đầy không được vượt quá 20% (theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6260:1997). Xi măng poocăng hỗn hợp được sử dụng chủ yếu trong xây dựng thông thường.

2.1.2 Xi măng poocăng đặc biệt:

➤ *Xi măng poocăng bền sun phát (PC_S , PC_{HS}):*

Xi măng poocăng bền sun phát là loại xi măng đặc biệt, được sử dụng trong xây dựng các công trình chịu sự ăn mòn của các ion sun phát (SO_4^{2-}) như các công trình có tiếp xúc với nước biển, nước mặn, nước lợ và nước chua phèn, v.v... Tùy theo khả năng chống lại sự ăn mòn sun phát của xi măng, người ta chia thành

xi măng bền sun phát thường và xi măng bền sun phát cao. Theo TCVN 6067:1995 ở Việt Nam có các loại xi măng như sau :

- Xi măng bền sun phát thường (ký hiệu là **PC_S** - Sulfate Resistance Portland Cement) phải có hàm lượng khoáng $C_3A \leq 8\%$ và $(C_3S + C_3A) \leq 58\%$. Loại xi măng này thường dùng cho các công trình tiếp xúc với nước ngầm có chứa hàm lượng ion SO_4^{2-} từ 1.500 đến 2.500 mg/ lít. Loại xi măng này có các loại PC_S30, PC_S40 và xi măng xỉ bền sun phát .

- Xi măng bền sun phát cao (ký hiệu là **PC_{HS}** - High Sulfate Resistance Portland Cement) phải có hàm lượng khoáng $C_3A < 5\%$ và $(C_4AF + C_3A) < 25\%$. Loại xi măng này thường dùng cho các công trình tiếp xúc với nước ngầm có chứa hàm lượng ion SO_4^{2-} từ 2.500 đến 4.000 mg/lít. Loại xi măng này có các loại PC_{HS}30, PC_{HS}40. Ngoài ra còn có xi măng bền sun phát cao chứa bari (HSRC.B40) có chứa từ 2 đến 5% BaO có thể dùng trong các môi trường có chứa hàm lượng ion SO_4^{2-} đến 20.000 mg/lít.

➤ **Xi măng poocăng ít tỏa nhiệt (PC_{LH}):**

Xi măng poocăng ít tỏa nhiệt dùng để thi công các công trình thủy điện, thủy lợi, giao thông, các công trình bê tông khối lớn.

Xi măng poocăng tỏa nhiệt ít (ký hiệu là PC_{LH} 30A) phải có hàm lượng khoáng $C_3S \leq 35\%$, $C_2S \geq 40\%$ và $C_3A \leq 7\%$, có nhiệt thủy hóa sau 7 ngày không lớn hơn 60 cal/g và sau 28 ngày không lớn hơn 70 cal/g.

Xi măng poocăng tỏa nhiệt vừa (ký hiệu PC_{LH}) không khống chế thành phần các khoáng, có nhiệt thủy hóa sau 7 ngày không lớn hơn 70 cal/g và sau 28 ngày không lớn hơn 80 cal/g.

Ngoài các chỉ tiêu chính nêu trên, xi măng poocăng ít tỏa nhiệt phải thỏa mãn chỉ tiêu giới hạn bền nén và các chỉ tiêu khác theo qui định của tiêu chuẩn TCVN 6069:1995.

➤ Xi măng pooc lăng trắng (PCW)

Xi măng pooc lăng trắng được dùng để hoàn thiện và trang trí công trình hoặc sản xuất gạch lát nền. Yêu cầu của loại xi măng này là phải chứa rất ít các loại ôxit gây màu như Fe_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 v.v... Xi măng pooc lăng trắng chứa chủ yếu là các khoáng C_3S , C_3A và được phân biệt theo độ trắng. Loại đặc biệt có độ trắng lớn hơn 80%, loại I có độ trắng lớn hơn 75% và loại II có độ trắng lớn hơn 68% so với MgO tinh khiết.

Để có được xi măng màu, người ta pha trộn xi măng trắng với các loại ôxit màu khác nhau và với tỷ lệ khác nhau để có được màu đậm hay nhạt theo ý muốn.

2.2 Các tính chất cơ lý của xi măng:

2.2.1 Độ mịn xi măng:

Độ mịn xi măng là đại lượng biểu thị cho kích thước của các hạt xi măng được thể hiện bằng phần trăm còn lại trên sàng hay dưới sàng có kích thước lỗ nhất định hoặc tính bằng tổng diện tích bề mặt riêng của các hạt xi măng trong một đơn vị khối lượng.

Khi độ mịn cao thì kích thước các hạt xi măng nhỏ, diện tích tiếp xúc của các hạt xi măng với nước tăng làm tăng nhanh quá trình thủy hóa của xi măng. Nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy các hạt xi măng có kích thước nhỏ hơn 30 μm phản ứng rất nhanh với nước. Những hạt từ 30 μm tới 60 μm phản ứng chậm hơn, còn các hạt trên 90 μm thì phản ứng rất chậm. Chính vì vậy mà trong các qui chuẩn kỹ thuật xi măng chỉ tiêu độ mịn theo sàng thường được sử dụng các loại sàng có kích thước lỗ 80 μm hoặc 90 μm .

2.2.2 Tính ổn định thể tích:

Tính ổn định thể tích là đặc tính kỹ thuật biểu thị sự không thay đổi đáng kể thể tích của hồ xi măng khi đóng rắn. Xi măng ổn định thể tích sẽ cho đá xi măng và bê tông bền vững.

Tính ổn định thể tích của xi măng có ý nghĩa quan trọng để tạo độ bền của đá xi măng đóng rắn, tạo sự bền đẹp cho công trình xây dựng. Xi măng không ổn định thể tích, khi sử dụng vào công trình sẽ làm cho bê tông bị nứt rạn hoặc nặng hơn sẽ gây đổ vỡ công trình. Trong các tính chất kỹ thuật của xi măng thì tính ổn định thể tích cần được xem xét trước tiên. Bởi vì nếu xi măng không ổn định thể tích thì các tính năng kỹ thuật khác có thỏa mãn yêu cầu sử dụng cũng không đảm bảo sự bền vững. Xi măng chưa ổn định thể tích, nếu được bảo quản một thời gian nhất định, tính chất này sẽ được cải thiện. Tuy vậy sự không ổn định thể tích của xi măng chứng tỏ rằng chất lượng clinker xi măng không tốt và chất lượng của xi măng sẽ không cao.

Sự không ổn định thể tích do vôi tự do (CaO_{td}): Clinker xi măng không kết khối hoàn toàn, phản ứng tạo C_3S không xảy ra hoàn toàn theo tính toán sẽ làm tăng hàm lượng CaO_{td} trong clinker. Vôi tự do qua nung ở nhiệt độ cao là vôi già lửa, lại bị chất chảy bao quanh nên thủy hóa rất chậm. Khi thủy hóa, CaO_{td} tạo thành Ca(OH)_2 làm tăng thể tích. Khi hỗn hợp ở trạng thái dẻo, linh động thì sự tăng thể tích của chúng không gây tác hại. Nhưng vì CaO tự do thủy hóa chậm nên khi hỗn hợp đã đóng rắn sự nở thể tích mới xảy ra làm cho đá xi măng bị rạn nứt, giảm độ bền khi nén.

Xi măng để trong không khí, vôi tự do sẽ hút ẩm, các hạt CaO tự do tạo thành Ca(OH)_2 rồi tác dụng với khí CO_2 để trở thành CaCO_3 ổn định. Bởi vậy, người ta thường khắc phục sự không ổn định thể tích của xi măng bằng cách để xi măng một thời gian cho vôi tự do hydrat hóa trước khi sử dụng. Clinker xi măng lò đứng thường có hàm lượng vôi tự do cao, vì vậy clinker thường được ủ một thời gian rồi mới nghiền. Tính không ổn định thể tích cũng có thể được khắc phục bằng cách sử dụng phụ gia hoạt tính pha vào xi măng.

Sự không ổn định thể tích do MgO trong clinker còn nặng nề hơn nhiều so với CaO tự do. Khi nung clinker ở nhiệt độ cao, MgO tồn tại ở dạng tinh thể periclaz phản ứng rất chậm với nước (chậm hơn nhiều so với CaO tự do) tạo thành Mg(OH)_2 tăng thể tích làm nứt vỡ đá xi măng đã đóng rắn. Do sự thủy hóa rất

chậm của MgO trong clinker mà có thể sau hàng năm chúng mới gây tác hại (khi công trình đã đưa vào sử dụng) gây ra hậu quả nặng nề. Chính vì vậy mà các nước đều qui định hàm lượng cho phép của MgO trong clinker xi măng.

2.2.3 Khối lượng riêng và khối lượng thể tích.

a) Khối lượng riêng:

Khối lượng riêng là đại lượng biểu thị cho khối lượng của một đơn vị thể tích vật liệu hoàn toàn đặc không có lỗ rỗng (đơn vị đo là g/cm^3). Khối lượng riêng của xi măng pooc lăng chủ yếu phụ thuộc vào thành phần khoáng, nhiệt độ kết khối của clinker xi măng. Loại và hàm lượng phụ gia trong xi măng cũng sẽ làm cho khối lượng riêng của xi măng thay đổi.

Xi măng pooc lăng thông thường có khối lượng riêng từ $3,0 \div 3,2 \text{ g/cm}^3$. Xi măng có hàm lượng khoáng C_4AF cao thì khối lượng riêng cao, bởi bản thân khoáng C_4AF đã có khối lượng riêng tới $3,37 \text{ g/cm}^3$.

b) Khối lượng thể tích:

Là giá trị biểu thị khối lượng của một đơn vị thể tích vật liệu ở trạng thái tự nhiên hoặc lèn chặt được tính cả lỗ rỗng. Đơn vị đo là g/cm^3 hoặc g/lít hoặc kg/m^3 .

Khối lượng thể tích của xi măng chủ yếu phụ thuộc vào thành phần khoáng của clinker, độ mịn của xi măng và hàm lượng phụ gia trong xi măng. Cùng một loại xi măng nhưng độ mịn cao thì khối lượng thể tích tăng và ngược lại.

Xi măng pooc lăng thông thường có khối lượng thể tích xộp từ $900 \div 1100 \text{ g/l}$ và ở trạng thái lèn chặt từ $1400 \div 1600 \text{ g/l}$.

Khối lượng thể tích của xi măng được xác định bằng các loại ống đo thể tích.

2.2.4 Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết:

a) Lượng nước tiêu chuẩn:

Lượng nước tiêu chuẩn (còn gọi độ dẻo tiêu chuẩn) là lượng nước cần thiết trộn với xi măng để tạo ra hồ xi măng có độ dẻo tiêu chuẩn. Lượng nước tiêu

chuẩn được tính bằng phần trăm khối lượng nước so với xi măng. Lượng nước tiêu chuẩn của xi măng phụ thuộc vào thành phần khoáng của clinker, độ mịn của xi măng, loại và hàm lượng phụ gia có trong xi măng. Trong các khoáng của xi măng pooc lăng thì khoáng C_3A và C_3S yêu cầu lượng nước cao, khoáng C_2S yêu cầu lượng nước ít nhất. Xi măng có độ mịn cao cần nhiều nước hơn xi măng có độ mịn thấp. Xi măng pha phụ gia hoạt tính đòi hỏi lượng nước cao hơn xi măng pooc lăng bình thường.

Lượng nước tiêu chuẩn của xi măng PC thường từ $21 \div 29\%$, của PCB giao động trong khoảng $24 \div 32\%$ (theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 4031:1985).

b) Thời gian đông kết:

Khi trộn xi măng với nước, ta được loại hồ dẻo; theo thời gian tính dẻo mất dần và cuối cùng cứng lại thành đá xi măng. Quá trình đó là quá trình đông kết của xi măng. Trong giai đoạn đông kết có hai thời điểm được quan tâm là thời điểm bắt đầu đông kết và thời điểm kết thúc đông kết của hồ xi măng.

Thời gian bắt đầu đông kết là khoảng thời gian từ khi xi măng tác dụng với nước tới khi hồ xi măng chưa hoàn toàn mất tính dẻo, độ keo đã tăng lên và ngưng tụ lại. Nếu sau thời điểm bắt đầu đông kết vữa xi măng vẫn tiếp tục được thi công thì sẽ phá vỡ sự liên kết cấu trúc của các khoáng xi măng thủy hóa, xi măng mất tính dẻo không bám dính và cường độ kém.

Thời gian kết thúc đông kết là khoảng thời gian được tính từ khi xi măng tác dụng với nước tới khi cấu trúc của các khoáng đông rắn được hình thành trở nên bền vững hơn, hồ xi măng mất tính dẻo và có cường độ sơ bộ ban đầu. Khoảng cách thời gian giữa bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết càng ngắn càng có ý nghĩa trong xây dựng. Nó thể hiện cho sự phát triển cường độ ban đầu nhanh của xi măng.

Thời gian đông kết của xi măng phụ thuộc vào thành phần khoáng của clinker xi măng, độ mịn xi măng, loại và hàm lượng phụ gia trong xi măng. Thạch cao trong xi măng có tác dụng điều chỉnh thời gian đông kết của hồ xi măng.

Lượng thạch cao sử dụng phụ thuộc vào hàm lượng khoáng C_3A của clinker. Nếu thạch cao đưa vào quá nhiều sẽ gây hiện tượng nứt nẻ đá xi măng và nếu không đủ thì xi măng sẽ đông kết quá nhanh. Lượng thạch cao tối ưu nhất được xác định bằng thực nghiệm.

Trong quá trình nghiền, nếu nhiệt độ máy nghiền tăng trên $105^{\circ}C$ thì thạch cao sẽ bị mất nước và xi măng có hiện tượng đông kết giả. Hiện tượng trên là do sau khi xi măng tác dụng với nước hồ xi măng mất tính dẻo nhanh. Nếu tiếp tục trộn thì hồ sẽ dẻo lại, nhưng thời gian đông kết bị kéo dài.

Thời gian đông kết của xi măng có ý nghĩa lớn trong thi công xây dựng. Nếu xi măng bắt đầu và kết thúc đông kết quá nhanh, vữa xi măng nhanh mất tính dẻo không có khả năng sử dụng. Ngược lại, thời gian đông kết quá dài sẽ kéo dài thời gian đóng rắn của bê tông làm ảnh hưởng tới tiến độ thi công xây dựng. Cường độ ban đầu của bê tông phát triển chậm và thấp làm giảm sự tin tưởng của người tiêu dùng đối với sản phẩm. Trong công nghiệp bê tông đúc sẵn, sự kéo dài thời gian đông kết, chậm phát triển cường độ của xi măng sẽ gây khó khăn lớn cho việc giải phóng kho bãi, tháo dỡ cốp pha.

2.2.5 Cường độ xi măng:

Cường độ xi măng là giá trị lực biểu thị cho giới hạn bền cơ học của đá xi măng, bê tông trên một đơn vị diện tích.

Đơn vị của cường độ là N/mm^2 (hoặc MPa). Cường độ xi măng bao gồm cường độ chịu uốn và cường độ chịu nén. Đồng nghĩa với cách gọi này, trong các tài liệu chuyên ngành còn dùng các thuật ngữ như độ bền uốn, độ bền nén, giới hạn bền uốn, giới hạn bền nén.

Mác xi măng là trị số giới hạn cường độ nén của mẫu vữa xi măng sau 28 ngày dưỡng hộ tính bằng N/mm^2 (MPa) (xác định theo TCVN 6016:1995). Tùy theo mục đích sử dụng mà người ta quan tâm tới cả cường độ chịu uốn và cường độ chịu nén hoặc chỉ quan tâm tới cường độ chịu nén của xi măng. Thường thì xi măng có cường độ chịu nén cao sẽ có cường độ chịu uốn cao. Bởi vậy các tiêu chuẩn chất lượng của

sản phẩm xi măng thường chỉ qui định đối với cường độ chịu nén. Tùy thuộc yêu cầu sử dụng và đặc tính của xi măng mà người ta đánh giá cường độ xi măng ở các tuổi khác nhau (1 ngày, 3 ngày, 7 ngày, 28 ngày).

Trong quá trình đông rắn có một số yếu tố ảnh hưởng tới sự phát triển cường độ của đá xi măng. Thành phần khoáng của clinker, độ mịn xi măng, hàm lượng nước, môi trường, nhiệt độ, v.v... quyết định cường độ của đá xi măng và tốc độ phát triển của chúng.

Thành phần khoáng và điều kiện tạo khoáng clinker quyết định cường độ của xi măng. Clinker có C_3S cao, kết khối tốt sẽ cho xi măng phát triển cường độ nhanh và mức cao.

Xi măng có độ mịn cao, cấp phối hạt hợp lý sẽ cho đá xi măng có cường độ cao. Tỷ lệ nước trộn xi măng hợp lý cũng là một yếu tố cho đá xi măng cường độ cao.

Nhiệt độ của môi trường cao sẽ thúc đẩy nhanh quá trình đông rắn của các khoáng clinker và cho cường độ ban đầu cao.

Lưu giữ xi măng lâu ngày sẽ làm giảm đáng kể cường độ của xi măng. Môi trường không khí có độ ẩm và khí CO_2 thẩm thấu vào các hạt xi măng mịn, thực hiện phản ứng hydrat và cacbonat hóa làm kéo dài thời gian đông kết và giảm mức xi măng.

Để đánh giá cường độ của xi măng có nhiều cách khác nhau. Người ta thường sử dụng các mẫu vữa hỗn hợp với tỉ lệ xi măng - cát tiêu chuẩn 1 : 3 hoặc 1 : 2,5.

2.2.6 Nhiệt thủy hóa của xi măng:

Nhiệt thủy hóa của xi măng là nhiệt lượng của một đơn vị khối lượng xi măng sinh ra khi thủy hóa. Nhiệt thủy hóa xác định tại một thời điểm nhất định (7 ngày, 28 ngày) là tổng nhiệt lượng của một đơn vị khối lượng xi măng sinh ra từ khi bắt đầu thủy hóa (trộn với nước) cho tới thời điểm đó. Đơn vị của nhiệt thủy hóa là cal/g.

Khi sử dụng xi măng để chế tạo bê tông, nhiệt tỏa ra do quá trình thủy hóa gây nên chênh lệch nhiệt độ giữa bên trong và bên ngoài khối bê tông. Sự chênh

lệch nhiệt này tạo ra ứng suất nội làm rạn nứt và làm giảm độ bền của bê tông. Bởi vậy, đối với các công trình sử dụng bê tông khối lớn như đập thủy điện, công trình ngầm phải sử dụng xi măng ít tỏa nhiệt.

Nhiệt thủy hoá của xi măng phụ thuộc vào thành phần khoáng của clinker xi măng. Khoáng C_3A , C_3S khi thủy hóa có lượng nhiệt tỏa ra lớn hơn C_2S ; còn C_4AF khi thủy hóa, lượng nhiệt tỏa ra không đáng kể.

Xi măng pooc lăng thông dụng (PC) có nhiệt thủy hóa sau 7 ngày thường từ $80 \div 90$ cal/g và sau 28 ngày có thể trên 100 cal/g (theo TCVN 6070:1995).

2.2.7 Sự co nở thể tích của đá xi măng:

Sự co nở của đá xi măng là quá trình thay đổi thể tích của đá xi măng trong quá trình đông rắn.

Nói chung xi măng sau khi đông rắn thể tích đều co lại so với trạng thái được tạo hình ban đầu do có sự bay hơi nước và mất dần nước lý học trong cấu trúc.

Tính chất co ngót của đá xi măng làm cho các khớp nối của các cấu kiện trong công trình xây dựng thường có vết nứt và thấm nước. Để khắc phục sự co của đá xi măng, người ta đưa vào phối liệu sản xuất xi măng lượng nhỏ chất gây nở cho khoáng clinker xi măng thủy hóa hoặc sử dụng phụ gia nở trong quá trình chế tạo vữa, bê tông.

2.2.8 Độ bền ăn mòn của đá xi măng:

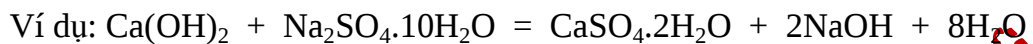
Độ bền ăn mòn của đá xi măng là khả năng bền vững của đá xi măng trong môi trường xâm thực.

Đá xi măng trong các môi trường có tác nhân xâm thực bị ăn mòn theo thời gian và trở nên kém bền. Các tác động ăn mòn chính gồm ăn mòn rửa trôi (do môi trường nước xung quanh bê tông xi măng có dòng chảy), ăn mòn sun phat, ăn mòn muối.

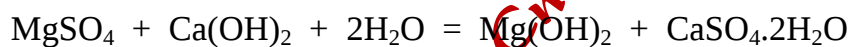
Ăn mòn rửa trôi: là sự hòa tan và rửa trôi $Ca(OH)_2$ từ bê tông làm cho nồng độ $Ca(OH)_2$ trong đá xi măng giảm, dẫn đến hòa tan các thành phần cơ bản tạo nên

cấu trúc của đá xi măng như hydro silicat, hydro aluminat, hydro ferit canxi. Khi có dòng chảy (ngoài biển khi thủy triều lên xuống) quá trình này diễn ra mạnh hơn.

Ăn mòn sun phát: là dạng ăn mòn nguy hiểm nhất đối với bê tông làm việc trong môi trường nước biển. Nước chứa sunphat manhê và natri thấm vào các lỗ rỗng, khe nứt phản ứng với Hydroxit canxi và khoáng aluminat.



Sun phát canxi tác dụng với Hydro aluminat canxi (C_3AH_6) tạo thành khoáng Ettringite có thành phần $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$. Khoáng này có thể tích tăng lên hơn 2 lần sinh ra ứng suất vượt qua giới hạn bền kéo của đá xi măng làm phá vỡ đá xi măng. Ngoài ra sun phát ma nhê còn tham gia phản ứng:



$\text{Mg}(\text{OH})_2$ có độ hòa tan rất nhỏ nên phản ứng sẽ tiếp diễn liên tục và đá xi măng liên tiếp bị hòa tan, còn $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ thì phản ứng với hydro aluminat canxi tạo ra Ettringite phá vỡ cấu trúc bê tông.

Ăn mòn muối: là phản ứng giữa MgCl_2 và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tạo ra CaCl_2 và $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

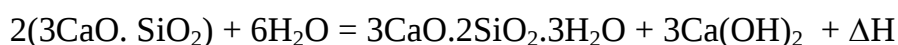
Một trong những biện pháp tăng cường độ bền của bê tông xi măng là sử dụng xi măng bền sun phát.

2.3 Các tính chất hóa học:

2.3.1 Quá trình hydrat hoá của các khoáng clinker và xi măng.

a). Sự hydrat hoá của C_3S và Alít:

Sự hydrat hoá của C_3S và Alít tạo thành các hydro canxi silicat và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ theo các phản ứng như sau:



Tổng lượng nhiệt toả ra phụ thuộc vào dạng hydro canxi silicat được tạo thành và thay đổi trong khoảng từ $32 \div 500 \text{ kJ/kg}$.

Mức độ hydrat hoá C_3S ở nhiệt độ 298^0K (25^0C) sau 1 ngày: $25 \div 35\%$; sau 10 ngày: $55 \div 65\%$; sau 28 ngày: $78 \div 80\%$.

Thành phần của các hydro canxi silicat được tạo thành khi hydrat hoá C_3S và Alit bị thay đổi và phụ thuộc vào điều kiện đông rắn. Các hydro canxi silicat mới có độ bazơ cao kết tinh dưới dạng tinh thể hình sợi dài nhỏ. Các tinh thể này tạo thành ở bên ngoài lớp vỏ hydrat hình cầu do đó có thể quan sát được khi nghiên cứu kính hiển vi điện tử. Sự hydrat hoá C_3S bị chậm lại khi có mặt $Ca(OH)_2$, C_3A và tăng lên đáng kể khi có mặt $CaCl_2$ và các clorit, bromit, nitrit, sunfat, cacbonat, các kim loại kiềm và thạch cao.

b). Sự hydrat hoá của C_2S và belit:

Phản ứng hydrat hoá C_2S và các dung dịch rắn của nó tạo thành các hydro canxi silicat thành phần khác nhau và số lượng $Ca(OH)_2$ nào đó như sau:



Phản ứng xảy ra với lượng nhiệt toả ra $250 \div 290$ kJ/kg.

Tốc độ hydrat hoá C_2S chậm hơn so với C_3S và phụ thuộc vào cấu tạo tinh thể của khoáng, thành phần của dung dịch nước và điều kiện xảy ra phản ứng. Do tác động của các yếu tố đã chỉ ra, mức độ hydrat hoá C_2S có thể là :

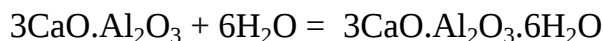
sau 1 ngày : $5 \div 10\%$; sau 10 ngày: $10 \div 20\%$

sau 28 ngày: $30 \div 50\%$; sau 5 ÷ 6 năm: 100%

Các nhà nghiên cứu đã chỉ ra rằng β - C_2S tổng hợp hydrat hoá chậm hơn belit trong thành phần xi măng. Sự hoà tan trong chúng của các ôxit BaO , P_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O ở số lượng hợp lý góp phần làm tăng độ hoạt tính hydrat hoá của khoáng. Nguyên nhân của đặc trưng hydrat hoá rất phức tạp của các dung dịch rắn của C_2S chính là sự ổn định của chúng ở các trạng thái cấu trúc khác nhau. Người ta đã cho rằng hoạt tính hydrat hoá của α , α' và β - C_2S cao nhưng khác nhau còn γ - C_2S không bị hydrat hoá. Tốc độ hydrat hoá C_2S tăng lên trong dung dịch nước chứa $CaSO_4$ và $CaCl_2$ hoà tan.

c). Sự hydrat hoá các canxi aluminat:

Trong quá trình hydrat hoá C_3A tách ra các hydro canxi aluminat khác nhau, nhưng ở giai đoạn đầu có $4CaO.Al_2O_3.19H_2O$ và $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$. Phản ứng có thể xảy ra theo sơ đồ:

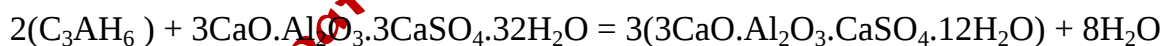


Hiệu ứng nhiệt của phản ứng phụ thuộc vào thành phần của hydro canxi aluminat cuối cùng và thay đổi trong khoảng $865 \div 1100$ kJ/kg. Phản ứng hydrat hoá C_3A xảy ra rất nhanh và sau 1 ngày đã đạt đến 70 - 80%. Khi hydrat hoá C_3A có thể tạo thành đồng thời các hydrat C_3AH_6 và AH_3 , C_4AH_9 và C_2AH_8 .

Nếu trong nước trộn có mặt các ion SO_4^{2-} thì sản phẩm hydrat hoá C_3A sẽ là khoáng $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$ - hydro canxi trisunfo aluminat hay còn gọi là Ettringit.



Trong trường hợp nếu các ion SO_4^{2-} trong dung dịch không đủ để liên kết tất cả hydro canxi aluminat thành Ettringit, thì các tinh thể Ettringit và hydro canxi aluminat tương tác với nhau tạo thành hydro canxi monosunfo aluminat:

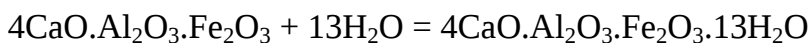


Các tinh thể Ettringit hình kim hoặc hình lăng trụ tạo thành ở gần bề mặt của hạt C_3A cũng như ở khoảng trống giữa các hạt. Các tinh thể hydro canxi monosunfo aluminat có dạng tấm. Khi có mặt các ion SO_4^{2-} tốc độ hydrat hoá C_3A bị chậm lại.

Các ion Cl^- ($CaCl_2$) thúc đẩy quá trình hydrat hoá C_3A cũng như hỗn hợp C_3A với $CaSO_4$. Các muối hoà tan nhiều trong nước (sunfat, clorit, nitrat v.v.) gây ra ảnh hưởng lớn lên động học hydrat hoá C_3A . Trên cơ sở các hydro canxi aluminat độ bazơ cao có thể tạo thành Ettringit khi chúng tương tác với các ion Ca^{2+} và SO_4^{2-} trong các môi trường xâm thực.

d). Sự hydrat hoá canxi aluminat:

Phản ứng hydrat hoá cũng xảy ra theo các sơ đồ phức tạp và tạo thành các tinh thể hydrat khác nhau:



Sản phẩm trung bình của sự hydrat hoá canxi aluminat có dạng C_4AH_8 , dung dịch rắn cao sắt $\text{C}_4(\text{A}_1 - x\text{F}_x) \text{H}_{19}$, gel Fe_2O_3 . Tốc độ hydrat hoá C_4AF ở giai đoạn đầu lớn: qua 3 ngày mức độ hydrat hoá của khoáng đạt đến 50 ÷ 70%. Khi trộn C_4AF với dung dịch nước chứa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và CaSO_4 hoà tan ở giai đoạn đầu tạo thành các hydro canxi sunfo aluminat dạng Trisunfo và dạng Monosunfo, chứa Fe_2O_3 ở dạng dung dịch rắn. Sự hydrat hoá $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ và C_6AF_2 cũng xảy ra như C_4AF nhưng tốc độ phản ứng bị giảm dần từ thành phần cao nhôm đến thành phần cao sắt.

e). Sự hydrat hoá các pha còn lại của clinker:

CaO và MgO tự do bị thủy phân tạo thành $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (portlandit) và $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (bruxit). Sự tương tác của chúng với nước xảy ra chậm kèm theo sự tăng thể tích có thể là nguyên nhân không ổn định thể tích của đá xi măng trong thời gian đông rắn về sau (khoảng sau 10 năm).

Pha thủy tinh của clinker bị hydrat hoá rất nhanh tạo thành các dung dịch rắn của các canxi aluminat thành phần $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3.6\text{H}_2\text{O}$ và các hydrogranaít có công thức chung $3\text{CaO}.(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3.x\text{SiO}_2 (6-2x)\text{H}_2\text{O}$. Cả hai dạng hợp chất này đều tạo thành ở điều kiện thường nhưng sự kết tinh rõ ràng của chúng chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao ($373 \div 473^\circ\text{K}$) và áp suất cao.

2.3.2 Sự hydrat hoá của xi măng pooc lăng:

Cơ chế phản ứng hydrat hoá của các khoáng riêng trong thành phần của xi măng pooc lăng ở giai đoạn đầu về cơ bản cũng giống như các hệ riêng lẻ. Nhưng sự có mặt của hàng loạt các ion khác nhau tham gia vào thành phần của các

khoáng này trong dung dịch nước xi măng hydrat hoá đã dẫn đến sự chông chéo của các phản ứng hydrat ban đầu của các khoáng và các phản ứng tiếp theo lại tương tác lên các sản phẩm của chúng. Điều đó xảy ra trong thời gian rất ngắn dẫn đến tạo thành các hợp chất phức trong hồ xi măng hydrat và làm phức tạp quá trình hydrat hoá của các khoáng riêng lẻ. Vì thế cơ chế của quá trình hydrat hoá xi măng pooc lăng phản ánh tất cả các chi tiết chủ yếu của phản ứng hydrat hoá của các khoáng riêng lẻ, đồng thời nó cũng có những đặc trưng riêng.

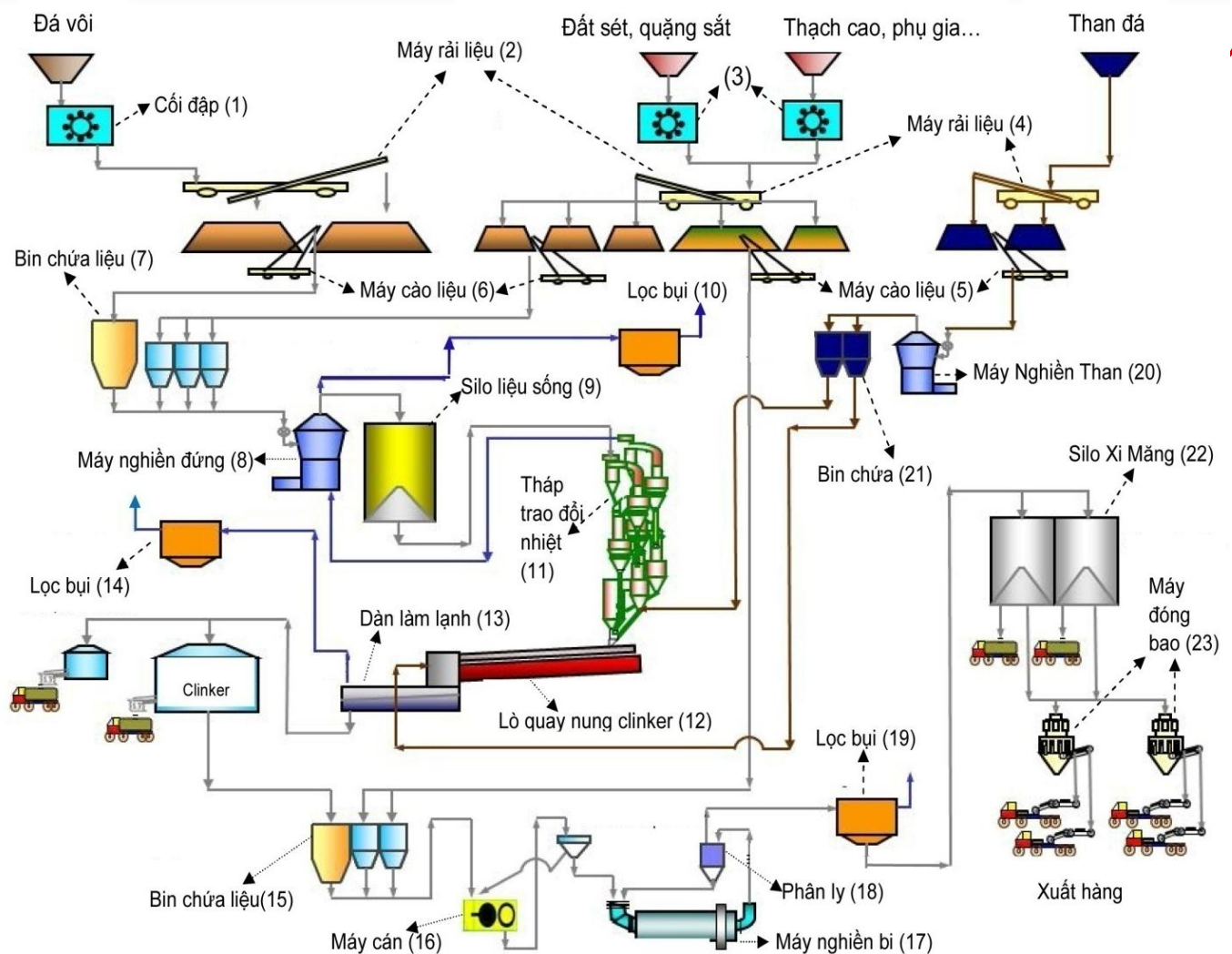
Tốc độ của quá trình hydrat hoá (được biểu thị bằng tốc độ toả nhiệt) bị thay đổi phụ thuộc vào hàm lượng CaSO_4 pha vào xi măng (tính theo SO_3).

Tốc độ toả nhiệt của xi măng hydrat hoá phụ thuộc vào hàm lượng CaSO_4 1- 1,25% SO_3 ; 2- 2,4% SO_3 , 3- 3% SO_3 . Theo sự tăng hàm lượng SO_3 sự toả nhiệt giảm và dần ra theo thời gian, điều này liên hệ với sự tạo thành và sự phá huỷ có tính chất chu kỳ của lớp vỏ từ các tinh thể Ettringit trên các hạt xi măng (các điểm cực đại trên đường cong).

Nguồn SinhVienHoc.Net và SinhVienCmp.Com-Huif.Co.Cc

Phần 3. QUY TRÌNH SẢN XUẤT

3.1 Sơ đồ quy trình sản xuất xi măng:



Hình 1: Sơ đồ quy trình sản xuất xi măng "Bim Sơn".

3.2 Thuyết minh quy trình sản xuất xi măng:

Quy trình sản xuất xi măng được mô tả qua 3 giai đoạn cụ thể như sau:

3.2.1 Quá trình chuẩn bị nguyên nhiên liệu:

Từ mỏ, đá vôi được khai thác (nổ mìn) và được vận chuyển bằng xe tải về mỏ qua máy đập búa (1) đưa về kích thước nhỏ hơn và đưa lên máy rải liệu (2) để rải liệu chất thành đồng trong kho (đồng nhất sơ bộ).

Tương tự với đất sét, quặng sắt(hoặc đá đỏ), than đá và nguyên liệu khác cũng được chất vào kho và đồng nhất theo cách trên.

Tại kho chứa, mỗi loại sẽ được máy cào liệu (5) và (6) cào từng lớp (đồng nhất lần hai) đưa lên băng chuyền để nạp vào từng Bin chứa liệu (7) theo từng loại Đá Vôi, Đất Sét, Quặng Sắt, Thạch Cao, Than...

Than Đá thô từ kho chứa sẽ được đưa vào máy nghiền đứng (20) để nghiền, với những hạt đạt yêu cầu sẽ được đưa vào Bin chứa (21) còn những hạt chưa đạt sẽ hồi về máy nghiền nghiền lại đảm bảo hạt than nhiên liệu cháy hoàn toàn khi cấp cho đầu lò nung và tháp trao đổi nhiệt.

3.2.2 Quá trình sản xuất Clinker thành phẩm:

Từ các Bin chứa liệu (7), từng loại nguyên liệu được rút ra và chạy qua hệ thống cân định lượng theo đúng tỷ lệ cấp phối đưa ra từ nhân viên vận hành điều khiển (tỷ lệ phối liệu được quyết định từ phòng thí nghiệm). Tất cả nguyên liệu đó sẽ được gom vào một băng tải chung và đưa vào máy nghiền đứng (8) để nghiền về kích thước yêu cầu ($<15\%$ khi qua sàng 0.08mm), tại đây nguyên liệu đã được đồng nhất một lần nữa. Bột liệu sau khi nghiền được chuyển lên Silo chứa liệu sống (9) chuẩn bị để cấp cho lò nung, dưới Silo liệu sống phải có hệ thống sục khí nén liên tục vào Silo để tiếp tục đồng nhất lần nữa. Để có một sản phẩm Clinker ổn định chúng ta thấy nguyên liệu phải qua ít nhất 4 lần đồng nhất nguyên liệu.

Lò quay nung Clinker (12) và tháp phân giải (11):

a) Lò nung (12) là một ống tròn đường kính từ 3 - 5 mét và dài từ 30 - 80 mét tùy vào công suất của lò. Góc nghiêng của lò từ $3^0 - 5^0$ để tạo độ nghiêng cho dòng nguyên liệu chảy bên trong. Tại đầu ra của Clinker sẽ có một dàn quạt thổi gió tươi làm nguội nhanh Clinker (làm nguội càng nhanh càng cho chất lượng Clinker tốt hơn).

b) Tháp phân giải (11) là một hệ thống gồm từ 3-5 tầng, mỗi tầng có 1 hoặc 2 ống lồng dạng chóp có cấu tạo để tăng thời gian trao đổi nhiệt của bột liệu. Bột liệu được cấp từ trên đỉnh tháp và đi xuống, nhiệt nóng từ than được đốt cháy từ tháp phân giải và lò nung đi lên sẽ tạo điều kiện cho phản ứng tạo khoáng bên trong bột liệu. Mặc dù bột liệu đi xuống và khí nóng đi lên nhưng thực chất quá trình này là trao đổi nhiệt cùng chiều do cấu tạo đặc biệt của các Xyclon trao đổi nhiệt.

Than mịn được rút từ Bin chứa trung gian (21) cấp cho các béc phun ở tháp trao đổi nhiệt và đầu lò nung để được đốt cháy nung nóng bột liệu.

Bột liệu sống được rút ra từ Silo chứa (9), qua cân định lượng và được đưa lên đỉnh tháp trao đổi nhiệt bằng thiết bị chuyên dùng. Từ trên đỉnh tháp (11), liệu từ từ đi xuống qua các tầng Xyclon kết hợp với khí nóng từ lò nung đi lên được gia nhiệt dần lên khoảng $800-900^{\circ}\text{C}$ trước khi đi vào lò nung (12). Trong lò, ở nhiệt độ 1450°C các oxit CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 có trong nguyên liệu kết hợp với nhau tạo thành một số khoáng chính quyết định chất lượng của Clinker như: C_3S , C_2S , C_3A và C_4AF . Viên Clinker ra khỏi lò sẽ rơi xuống dàn làm lạnh (13), hệ thống quạt cao áp đặt bên dưới sẽ thổi gió tươi vào làm nguội nhanh viên Clinker về nhiệt độ khoảng $50-90^{\circ}\text{C}$, sau đó Clinker sẽ được chuyển lên Silo chứa Clinker.

3.2.3 Quá trình sản xuất xi măng và đóng bao thành phẩm:

Clinker sẽ được rút từ Silo, cấp vào Bin chứa (15) để chuẩn bị nguyên liệu cho quá trình nghiền xi măng. Tương tự Thạch Cao và Phụ Gia từ kho cũng được chuyển vào Bin chứa riêng theo từng loại. Dưới mỗi Bin chứa, nguyên liệu được qua cân định lượng theo đúng khối lượng của đơn phối liệu, xuống băng tải chính đưa vào máy cán (16) để cán sơ bộ, sau đó được đưa vào máy nghiền xi măng (17). Bột liệu ra khỏi máy nghiền được đưa lên thiết bị phân ly (18), tại đây những hạt chưa yêu cầu sẽ được hồi lưu về máy nghiền để nghiền tiếp còn những hạt đạt kích thước yêu cầu được phân ly tách ra, đi theo dòng quạt hút đưa lên lọc bụi (19) thu

hồi toàn bộ và đưa vào Silo chứa xi măng (22). Quá trình nghiền sẽ diễn ra theo một chu trình kín và liên tục.

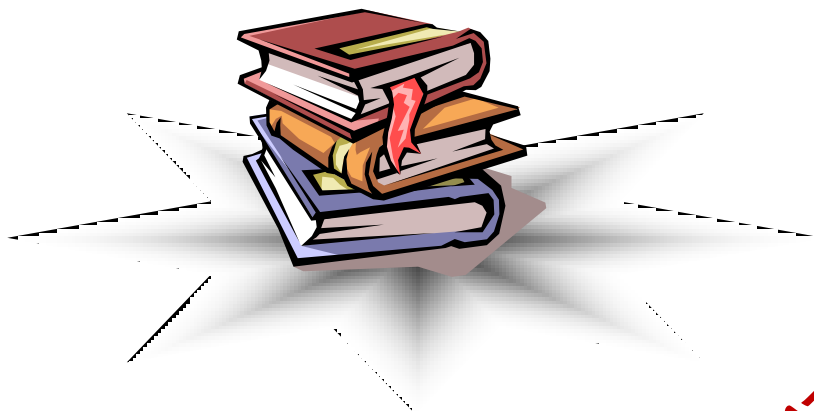
Từ Silo chứa (22) xi măng sẽ được cấp theo 2 cách khác nhau:

- ❖ Rút xi măng cấp trực tiếp cho xe bồn nhận hàng dạng xá/rời.
- ❖ Và cấp qua máy đóng bao (23), để đóng thành từng bao 50kg giao đến từng phương tiện nhận hàng.

Cũng từ silo chứa xi măng, xi măng được rút và phối liệu với nhau tạo thành các loại xi măng khác nhau rồi mới đóng bao thành phẩm.

Nguồn SinhVienHoatloc.Net và SinhVienCntp.Com-Huif.Co.Cc

Tài liệu tham khảo



- [1] ThS. Nguyễn Dân, *Giáo trình “Kỹ thuật hóa vô cơ”*, Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng, năm 2007.
- [2] Trần Hồng Côn, Nguyễn Trọng Tuyên, *“Công nghệ hoá vô cơ”*.
- [3] ThS Nguyễn Dân, *“Công nghệ sản xuất chất kết dính vô cơ”*, Đại Học Bách Khoa Đà Nẵng, năm 2007.
- [4] Viện vật liệu xây dựng bộ xây dựng, *“Kỹ thuật và công nghệ sản xuất xi măng pooc lăng”*.
- [5] Tham khảo ở một số trang web:

- ❖ <http://sinhvienhoahoc.net>
- ❖ <http://www.topcement.vn>