

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO XI MĂNG ALUMIN CA50 TỪ NGUỒN NGUYÊN LIỆU TRONG NƯỚC

TS. Lưu Thị Hồng, PGS.TS. Lương Đức Long, ThS. Nguyễn Văn Hoan,
KS. Trịnh Thị Châm, KS. Tạ Văn Luân, TNV. Vũ Văn Lực
Viên Vật liệu xây dựng

Nhận bài ngày 04/11/2014, chấp nhận đăng ngày 10/04/2015

TÓM TẮT

Xi măng alumin CA50 được chế tạo từ nguồn nguyên liệu đá vôi, cao lanh, bùn nhôm và hydroxit nhôm bằng phương pháp thiêu kết có chất lượng thỏa mãn TCVN 7569:2007. Các hệ số công nghệ chế tạo xi măng alumin CA50: hệ số bão hòa vôi: $K_c = C/(S + A + F) = 0,53 - 0,62$ và mô đun hệ số... $n = SiO_2/(Fe_2O_3 + Al_2O_3) < 0,13$.

Từ khóa: Xi măng alumin CA50, hệ số bão hòa vôi K_c và hệ số... n , nung thiêu kết, đá vôi, cao lanh, bùn nhôm và hydroxit nhôm.

ABSTRACT

The quality of Alumina Cement CA50 made from raw materials such as: limestone, kaolin, alumina sludge and aluminum hydroxide met ISO 7569:2007. The manufacture technology factors of alumina cement CA50 included: lime saturation factor: $K_c = C/(S + A + F) = 0.53 - 0.62$ and modular factor... $n = of SiO_2/(Fe_2O_3 + Al_2O_3) < 0.13$.

Keywords: Alumina Cement CA50, lime saturation factor K_c and the factor... n , sintering, limestone, kaolin, alumina and aluminum hydroxide sludge.

1. Giới thiệu

Xi măng alumin được nhiều nước trên thế giới nghiên cứu sản xuất và cung cấp trên thị trường với hàm lượng oxit nhôm (Al_2O_3) từ 25 - 80% trong thành phần. Sản phẩm xi măng alumin được ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp như: Chế tạo bê tông bền xâm thực sunphat, bê tông đóng rắn nhanh, bê tông dự ứng lực, bê tông chịu lửa. Theo thống kê của Tổng cục Hải quan Việt Nam, năm 2013 sản lượng xi măng alumin nhập khẩu xấp xỉ 25.000 tấn trong đó xi măng alumin CA50 chiếm sản lượng 8.000 - 9.000 tấn (còn lại là xi măng CA60, CA70, CA80). Trước nhu cầu lớn như vậy, Bộ Xây dựng đã giao Viện Vật liệu xây dựng đề tài "Nghiên cứu công nghệ chế tạo xi măng alumin CA50 từ nguồn nguyên liệu trong nước". Chất lượng sản phẩm thỏa mãn TCVN 7569:2007.

2. Nội dung và kết quả nghiên cứu

2.1. Nguyên vật liệu sử dụng trong nghiên cứu

Xi măng alumin CA50 có hàm lượng oxit nhôm (Al_2O_3) >45% trong thành phần theo khối lượng. Nguyên liệu chính dùng để chế tạo xi măng alumin CA50 gồm:

- Đá vôi là nguồn cung cấp CaO có thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1

- Nguyên liệu cung cấp Al_2O_3 gồm 2 loại:

+ Hydroxit nhôm có thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1.

+ Phế thải của các nhà máy sản xuất nhôm tấm, thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1.

- Cao lanh lọc là nguồn cung cấp oxit silic (SiO_2), thành phần hóa học được trình bày trong bảng 1.

Các nguyên liệu được sấy khô đến độ ẩm ~0% theo khối lượng và được nghiền riêng trong máy nghiền bi thí nghiệm (10kg/m³) tới độ mịn còn lại trên sàng 0,08mm là 4 - 6%.

2.2. Phương pháp và thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

Các phương pháp sử dụng trong nghiên cứu gồm phương pháp tiêu chuẩn và phương pháp phi tiêu chuẩn.

2.2.1. Các phương pháp tiêu chuẩn

- TCVN 7131:2002 Cao lanh - Phương pháp phân tích hóa học;

- TCVN 4030:2001 Xi măng - Phương pháp xác định độ mịn;

Bảng 1. Thành phần hoá học của nguyên liệu

Chỉ tiêu phân tích	Giá trị các chỉ tiêu phân tích đối với các nguyên liệu, %			
	Đá vôi	Cao lanh	Hydroxit nhôm	Phế thải nhôm
MKN	43,32	13,34	33,07	38,86
SiO ₂	0,65	46,78	0,2	2,76
Fe ₂ O ₃	0,16	1,03	0,11	0,75
Al ₂ O ₃	0,21	35,68	64,68	49,6
CaO	54,32	1,4	0,01	1,97
MgO	0,25	0,19	0,0	0,50
SO ₃	0,71	0,0	0,0	3,8

- TCVN 8016:2013 Xi măng - Phương pháp xác định cường độ nén;

- TCVN 6017 2013: Xi măng - Phương pháp xác định thời gian đông kết;

- TCVN 7947:2008 - Xi măng Alumin - Phương pháp phân tích hóa học.

2.2.2. Các phương pháp phi tiêu chuẩn

- Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) - Xác định thành phần khoáng.

- Phương pháp phân tích SEM - Xác định cấu trúc khoáng.

- Phương pháp nung phối liệu trong lò điện: Phối liệu sau khi được trộn các nguyên liệu ở tỷ lệ nhất định được đóng thành từng viên kích thước 20 × 20 × 20 (mm), sấy khô đến độ ẩm <1% và nung trong lò điện. Nung phối liệu ở ba nhiệt độ: 1250°C, 1350°C và 1410°C. Tốc độ nung nhiệt của quá trình nung phối liệu trong lò điện được thể hiện trong Hình 1.

- Phương pháp nung phối liệu trong lò gas: Phối liệu sau khi được trộn các nguyên liệu ở tỷ lệ nhất định đóng thành từng viên tròn có kích thước ϕ 300mm, sau đó cắt hình tròn thành 08 phần bằng nhau. Phối liệu được sấy khô đến độ ẩm < 1% và nung trong lò gas. Tốc độ nung nhiệt của quá trình nung phối liệu trong lò gas được trình bày trong Hình 2.

2.2.3. Thiết bị sử dụng trong nghiên cứu

- Thiết bị gia công, chế tạo mẫu: máy nghiền, lò nung, ..

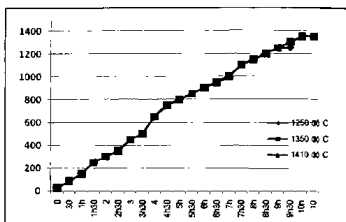
2.3. Kết quả nghiên cứu

2.3.1. Lựa chọn, tính toán phối liệu và đánh giá khả năng kết khối xi măng alumin CA50

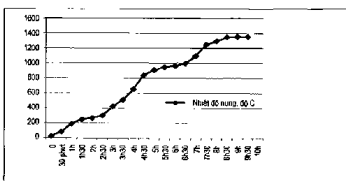
* Cơ sở để lựa chọn và tính phối liệu

Phối liệu được lựa chọn dựa trên cơ sở:

- Xi măng CA50 thỏa mãn tiêu chuẩn TCVN 7569:2007, hàm lượng oxit nhôm (Al₂O₃) > 45% theo khối lượng trong thành phần xi măng



Hình 1. Biểu đồ tốc độ nung nhiệt nung phối liệu trong lò điện



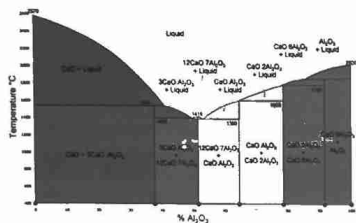
Hình 2. Biểu đồ tốc độ nung nhiệt nung phối liệu trong lò gas

- Căn cứ giàn đồ pha 2 cấu tử, 3 cấu tử được trình bày trên Hình 3 và 4, có thể tổng hợp nhiệt độ hình thành các khoáng chính khi nung phối liệu xi măng alumin CA50.

- Để xác định mức độ bão hòa với cho các khoáng, đề tài đề xuất hệ số bão hòa với ký hiệu Kc. Công thức Kc được tính như sau:

$$K_c = C/(S+A+F) \quad (2.1)$$

Trong đó: C, A, S, F là hàm lượng % theo khối lượng của các ô xít CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ trong clanhke xi măng alumin.



Hình 3. Biểu đồ trạng thái hệ CaO-Al₂O₃

- Để điều chỉnh hàm lượng và tính chất của pha lỏng, đồng thời dự tính hàm lượng SiO₂ trong clanhke, cần sử dụng thêm hệ số silicat, tương tự như khi sản xuất xi măng pooc lăng. Hệ số silicat được ký hiệu là n và được tính như sau:

$$n = \text{SiO}_2 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3) \quad (2.2)$$

- Tham khảo thành phần hóa học và thành phần khoáng của một số xi măng alumin CA50 khác, nhóm nghiên cứu lựa chọn các hệ số công nghệ như sau:

$$K_c = 0,57 \pm 0,65; n = 0,05 \pm 0,30$$

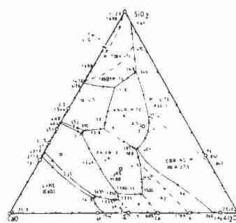
* Tính toán các cấp phối nghiên cứu

Xi măng alumin CA50 được chế tạo theo hệ số K_c = 0,57 ± 0,65 và n = 0,05 ± 0,30 Nguyên liệu sử dụng là: đá vôi, cao lanh, bùn nhôm và hydroxit nhôm. Thành phần hóa học của phối liệu được trình bày trong Bảng 2.

Nhận xét: Thành phần hóa của các mẫu nghiên cứu: Hàm lượng Al₂O₃, Fe₂O₃ của 4 mẫu M3 + M5 nằm trong giới hạn mục tiêu nghiên cứu (Al₂O₃ từ 46% đến 60% và Fe₂O₃ nhỏ hơn 2,5%), mẫu M1 có hàm lượng Al₂O₃ thấp hơn yêu cầu. Hàm lượng SiO₂ của mẫu M1 và M2 lớn hơn quy định (quy định là nhỏ hơn 8%).

* Đánh giá khả năng phản ứng tạo khoáng và kết khối

Các cấp phối M1-M5 được nung trong lò điện theo quy trình nung nhiệt ở ba dải nhiệt độ là: 1250°C, 1350°C



Hình 4. Giản đồ ba cấu từ CaO-Al₂O₃-SiO₂ [6]

và 1410°C. Mẫu sau khi nung ở các nhiệt độ 1250°C - 1410°C, được xác định khả năng kết khối thông qua xác định hàm lượng CaO_{ld}.

Kết quả xác định vôi tự do của các mẫu cho thấy, tất cả các mẫu nung ở nhiệt độ 1250°C - 1410°C đều có hàm lượng vôi tự do không đáng kể (không có hoặc "vết"). Hình ảnh cơ ngót của mẫu ở các nhiệt độ và vôi tự do được thể hiện trong Hình 5a - e.

Nhận xét:

- Nếu dựa vào hàm lượng CaO_{ld} không thể đánh giá khả năng kết khối của xi măng alumin CA50, phải dựa vào đặc tính cơ ngót của mẫu sau nung.

- Nhìn chung các mẫu xuất hiện khả năng chảy bề mặt đã kết khối phải nung ở nhiệt độ > 1350°C.

2.3.2. Nung mẫu đánh giá tính chất cơ lý xi măng alumin CA50

Các mẫu phối liệu được nung trong lò gas, tốc độ nung nhiệt theo Hình 2. Mẫu sau khi nung được xác định tính chất cơ lý được trình bày bảng 3.

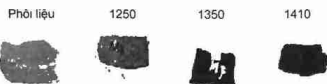
Nhận xét: Thời gian đông kết của mẫu rất nhanh, chính thời gian đông kết xảy ra nhanh, nên việc đưa mẫu vào khuôn cường độ rất khó thực hiện, đồng thời làm cho cường độ giảm đáng kể do mẫu khô nhanh. Theo kết quả nghiên cứu [4,5], để điều chỉnh thời gian đông kết của

Bảng 2. Thành phần hóa của clanhke và các hệ số công nghệ (theo tính toán)

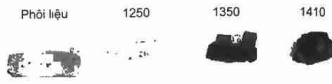
TT	Ký hiệu mẫu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K _c	n
1	M1	13,32	43,69	0,72	37,81	0,653	0,3
2	M2	9,74	48,03	0,71	36,60	0,625	0,2
3	M3	7,65	50,32	0,7	36,15	0,616	0,15
4	M4	5,3	53,14	0,69	35,31	0,596	0,1
5	M5	2,85	56,33	0,68	34,31	0,572	0,05

xi măng alumin, có thể dùng các phụ gia như: axit citric và axit boric. Đánh giá khả năng điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng alumin, nhóm dự án đã sử dụng axit citric với hàm lượng 0,05; 0,1; 0,2 và 0,3% so với xi măng để thử nghiệm mẫu M3. Kết quả thử được trình bày trong Bảng 4.

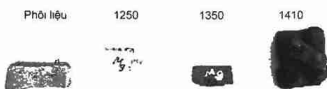
Sau khi điều chỉnh thời gian đông kết cường độ mẫu M3 ở tuổi 6h xấp xỉ đạt tiêu chuẩn, nhưng ở tuổi 1 ngày và 3 ngày không đạt tiêu chuẩn. Các mẫu khác được thử nghiệm ở tỷ lệ 0,2% citric.



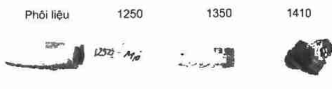
Hình 5a. Mẫu M1



Hình 5b. Mẫu M2



Hình 5c. Mẫu M4



Hình 5d. Mẫu M5



Hình 5e. Mẫu M6

Bảng 3. Tính chất cơ lý của mẫu xi măng

TT	Ký hiệu mẫu	KLR, g/cm ³	Độ mịn, cm ² /g	TGĐK, BD, KT	Cường độ nén, MPa		
					6h	1 ngày	3 ngày
1	M1	2,8	3650	Rất nhanh	2,3	4,3	8,4
2	M2	2,82	3400	Rất nhanh	1,15	4,9	6,5
3	M3	2,93	3710	Rất nhanh	4,3	5,3	7,4
4	M4	2,91	3570	Rất nhanh	2,4	3,2	7,4
5	M5	2,85	3530	Rất nhanh	1,15	2,9	8,5

Bảng 4. Điều chỉnh thời gian đông kết của mẫu xi măng bằng axit citric

Ký hiệu mẫu	Citric, % KHXM	TGĐK		Cường độ nén, MPa		
		BD	KT	6h	1 ngày	3 ngày
M3 kết khối	0,05	Rất nhanh	-	1,5	2,1	5,5
	0,1	Rất nhanh	-	1,7	2,6	5,8
	0,2	45 phút	3h45'	18,3	24,42	34,5
	0,3	6h	36h	-	-	-
M1	0,2	35 phút	3h5'	10,6	14,65	24,9
M2	0,2	40 phút	2h35'	8,9	12,47	18,7
M4	0,2	55 phút	4h15'	7,4	13,72	21,13
M5	0,2	60 phút	4h35'	5,8	10,3	15,2

Một số nhận định sau khi đánh giá khả năng tạo khoáng, kết khối và một số tính chất của xi măng:

Các cấp phối nghiên cứu đều có khả năng phản ứng hóa học tốt. Ở nhiệt độ nung 1250°C, hàm lượng CaO_s của tất cả các mẫu đều không đáng kể. Tuy nhiên, các mẫu chỉ thể hiện khả năng kết khối ở nhiệt độ $\geq 1350^\circ\text{C}$. Khi hàm lượng Al_2O_3 càng cao thì nhiệt độ kết khối càng cao.

Mẫu M1, M2, M3 thể hiện tình kết khối ngay ở nhiệt độ 1350°C và đến 1410°C thì có hiện tượng chảy. Đối với 3 mẫu này, nhiệt độ kết khối hợp lý là khoảng từ 1350 - 1410°C.

Mẫu M4, M5 ở nhiệt độ 1410°C mới bắt đầu thể hiện khả năng kết khối và ở 1450°C vẫn chưa xuất hiện hiện tượng chảy. Như vậy, nhiệt độ nung yêu cầu của 2 mẫu này nung từ 1410°C đến trên 1450°C.

Các mẫu nghiên cứu từ M1 - M5 đều có cường độ, tuy nhiên cường độ của các mẫu tương đối thấp, không đạt mục tiêu đặt ra. Có thể dùng axit Citric để điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng nhôm. Khi điều chỉnh thời gian đông kết theo tiêu chuẩn thì cường độ mẫu tăng, tuy nhiên ở mẫu có cường độ cao nhất là M3, cường độ xi măng vẫn chưa đạt mục tiêu đề ra.

2.3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của các hệ số công nghệ chế tạo đến các tính chất của xi măng alumin

Trên cơ sở hệ số các mẫu nghiên cứu ở mục 2.3.2, hàm lượng SiO_2 của xi măng < 8% cần lựa chọn hệ số $n < 0,15$. Nghiên cứu chế tạo 10 công thức phối liệu với cấp hệ số $K_c = 0,43 - 0,69$ và $n = 0,12 - 0,15$. Thành phần hóa học của clanhke xi măng alumin được trình bày trong Bảng 5.

Các mẫu phối liệu được nung trong lò gas với tốc độ nâng nhiệt theo Hình 2. Các mẫu sau khi nung ra lò có hình dạng thể hiện trong Hình 6.



Hình 6a. Mẫu M12



Hình 6b. Mẫu M9

Tất cả 10 mẫu khi đạt nhiệt độ kết khối đều có độ co rã lớn. Mẫu sau nung được kẹp hàm nhỏ đến kích thước < 3mm được đưa vào nghiền trong máy nghiền bi. Tính chất cơ lý của mẫu xi măng được nêu trong Bảng 6 và 7.

Bảng 5. Thành phần hóa học của xi măng (theo tính toán)

TT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng các ô xít chính, %				Giá trị các hệ số CN	
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_c	n
1	M6	7,01	57,71	0,74	28,86	0,441	0,12
2	M7	6,63	54,49	0,72	32,67	0,528	0,12
3	M8	6,28	51,61	0,69	36,09	0,616	0,12
4	M9	6,0	49,30	0,67	38,84	0,693	0,12
5	M10	7,07	53,7	0,72	33,09	0,538	0,13
6	M11	7,51	52,93	0,72	33,51	0,547	0,14
7	M12	6,91	52,41	0,71	34,64	0,577	0,13
8	M13	7,33	51,66	0,71	35,03	0,58	0,14
9	M14	6,7	50,88	0,69	36,47	0,626	0,12
10	M15	7,52	49,45	0,69	37,12	0,645	0,15

Bảng 6. Thời gian đông kết và nước tiêu chuẩn của mẫu xi măng

TT	Ký hiệu mẫu	KLR, g/cm ³	Độ mịn, cm ² /g	PG citric, %	NTC, %	TGBD, phút	TGKT, phút
1	M6	3,2	3800	-	26,67	290	Rất dài
2	M7	3,0	3750	-	28	-	Rất dài
3	M8	3,1	3670	0,15*	27,67	85	125
4	M9	3,0	3710	0,20*	27,5	30	45
5	M10	3,1	3600	-	25	160	195
6	M11	3,1	3690	-	24,58	12	24
7	M12	3,15	3725	-	25	185	240
8	M13	3,1	3610	-	26,83	240	420
9	M14	3,2	3620	0,20*	27	172	210
10	M15	3,0	3685	0,30*	24,6	117	200

* Mẫu M8, M9, M14 và M15 có thời gian đông kết rất nhanh, nhóm dự án đã sử dụng phụ gia citric để điều chỉnh thời gian đông kết.

Bảng 7. Cường độ mẫu xi măng alumin

TT	Ký hiệu mẫu	PG citric, %	Nước, ml	Lượng xm, g	Độ chảy, cm	Cường độ nén ở các tuổi, MPa.		
						6 giờ	1 ngày	3 ngày
1	M6	-	210	450	15	4,19	17,84	43,29
2	M7	-	190	450	14	KXD(*)	49,02	74,873
3	M8	0,15%	215	450	13	15,47	43,22	59,21
4	M9	0,20%	260	450	13	21,97	29,09	43,4
5	M10	-	190	450	14	KXD(*)	40,73	67,28
6	M11	-	190	450	13	25,86	32,88	41,83
7	M12	-	192	450	13	KXD(*)	53,00	68,84
8	M13	-	208	450	13	1,63	26,63	31,89
9	M14	0,20%	226	450	15	KXD(*)	42,32	55,59
10	M15	0,30%	230	450	13	5,51	32,20	43,34

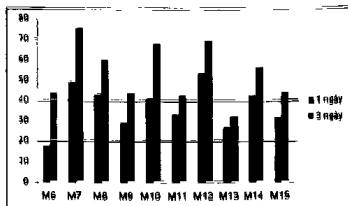
(*) Sau 6 giờ bảo dưỡng, mẫu vẫn còn mềm, chưa tháo được khuôn.

Nhận xét: Các mẫu M7, M8, M10, M12 và M14 có các chỉ tiêu thỏa mãn tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7569:2007

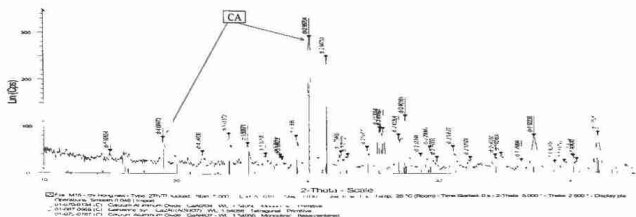
Trên cơ sở kết quả nghiên cứu bảng 7, lập đồ thị biểu diễn cường độ 1 và 3 ngày của mẫu xi măng được thể hiện trong Hình 7.

Các mẫu được phân tích thành phần khoáng bằng nhiễu xạ rơn ghen xuất hiện các tinh thể chủ yếu là CA và C2A. Hình 8 và 9 thể hiện pic tinh thể của mẫu xi măng.

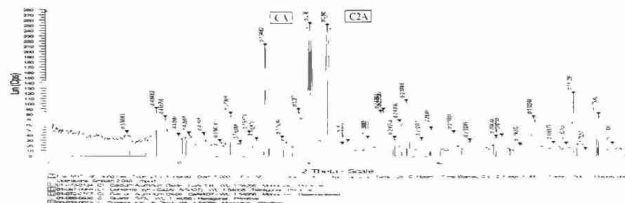
Các mẫu sau nung được chụp SEM cho thấy hình dạng các tinh thể rõ nét. Hình 10 thể hiện hình dạng tinh thể trong xi măng alumin.



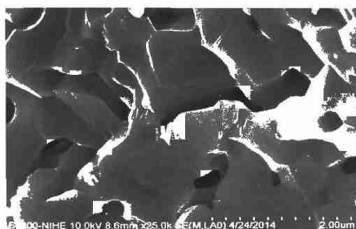
Hình 7. Cường độ của mẫu M6 đến M15



Hình 8. Phân tích XRD mẫu xi măng alumin



Hình 9. Phân tích XRD mẫu xi măng alumin



Hình 10a. Ảnh SEM mẫu M10-X 5000 lần



Hình 10b. Ảnh SEM mẫu M10-X 10.000 lần

3. Kết luận

1. Có thể chế tạo được xi măng alumin CA50 từ nguồn nguyên liệu trong nước bằng phương pháp thiêu kết có chất lượng thỏa mãn TCVN 7569 2007

2. Chế tạo xi măng alumin CA50 cần khống chế các hệ số công nghệ như sau:

$$\text{Hệ số } K_c = C/(S + A + F) = 0,53 - 0,62$$

$$\text{và } n = \text{SiO}_2/(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3) < 0,13$$

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. TCVN 7569:2007 Xi măng alumin.
- [2]. Harold F.W. Taylor - Cement chemistry - London - 1990; Chapter 10. Calcium aluminate, expansive and other cements.
- [3]. HJ Bensted and P.Barnes - Structure and performance of cements - Second edition. 2002.
- [4]. C. Brisi, M. Lucco Borlera, L. Montanaro and A. Negro - HYDRATION OF 5CaO. 3Al₂O₃ - CEMENT and CONCRETE RESEARCH. Vol. 16, pp. 156-160, 1986.
- [5]. П.Ф. Румяцев, В. С. Хотимченко, В.М. Никущенко - Гидратация алюминатов кальция - Издательство "Наука" ленинградское отделение ленинград 1974.
- [6]. Т.В. Кузнецова, И. Талабер - Глинозёмистый цемент - м. Стройиздат, 1988.
- [7]. Л.Ф.М. - Химия цемента и бетон. М., Госстройиздат, 1961.