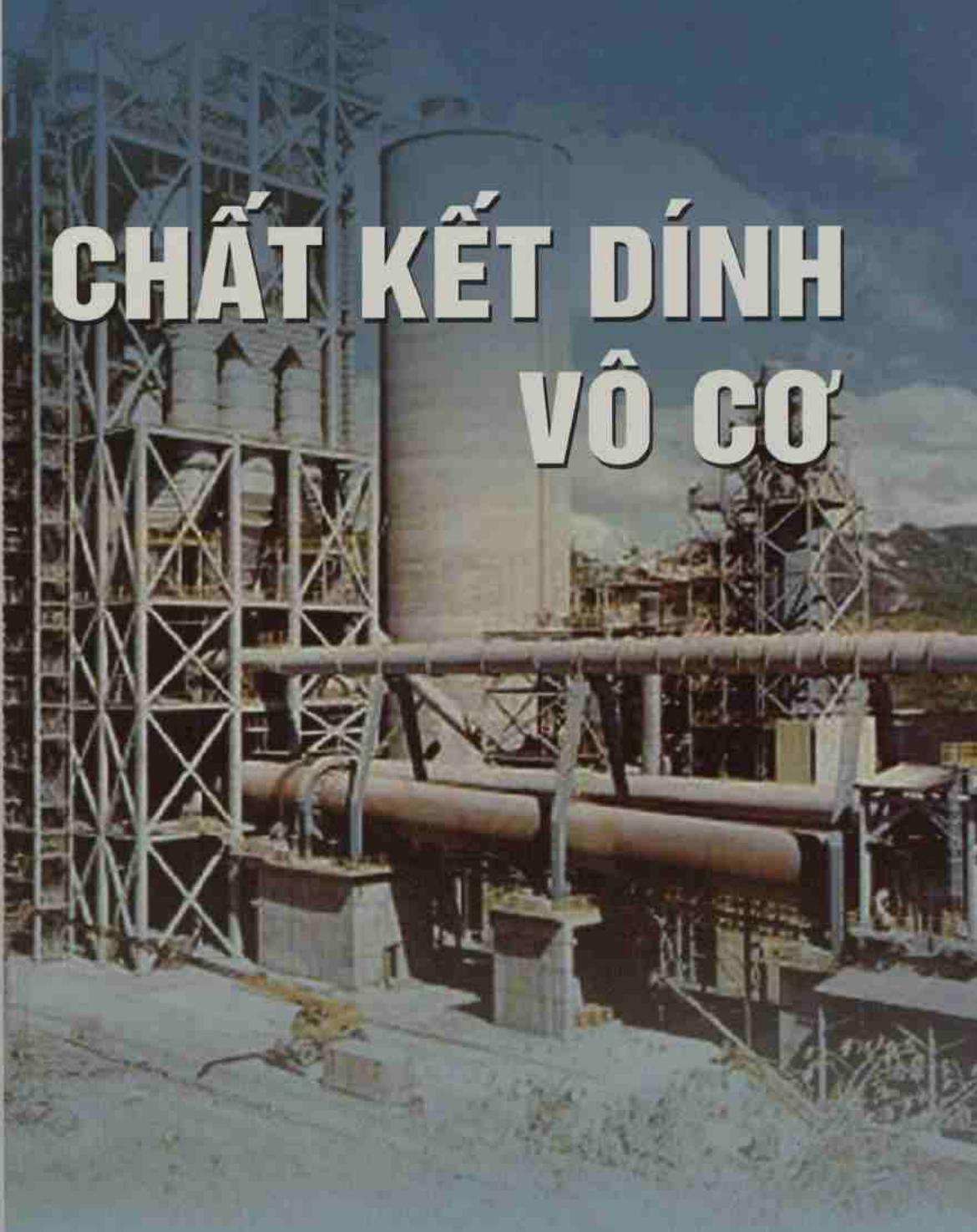


CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ

TS. VŨ ĐÌNH ĐẦU (*Chủ biên*)
TS. BÙI DANH ĐẠI

CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ



NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG



TS. VŨ ĐÌNH ĐẦU (*chủ biên*)
TS. BÙI DANH ĐẠI

CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ

(Tái bản)

NHÀ XUẤT BẢN XÂY DỰNG
HÀ NỘI - 2012

LỜI NÓI ĐẦU

Vật liệu xây dựng có vai trò quan trọng trong nền kinh tế quốc dân vì nó là nguyên liệu không thể thiếu trong ngành xây dựng. Ở nước ta, ngay cả trong thời kỳ đất nước có chiến tranh, vật liệu xây dựng đã góp phần to lớn vào việc phục vụ chiến đấu và bảo vệ sản xuất không ngừng phát triển. Ngày nay, đất nước đã thống nhất, cả nước là một công trường xây dựng thì vật liệu xây dựng càng trở nên quan trọng và cần thiết. Nhận rõ vai trò và tầm quan trọng của vật liệu xây dựng, trong thời gian qua Đảng và Nhà nước đã không ngừng đầu tư cho sự phát triển của ngành. Nhờ sự đầu tư có trọng điểm và đúng hướng, nhiều thiết bị công nghệ mới đã được đưa vào hoạt động tạo ra nhiều sản phẩm mới làm thay đổi sâu sắc bộ mặt của ngành vật liệu xây dựng, từng bước hòa nhập vào trình độ chung của khu vực và thế giới.

Để tạo nên sự phát triển vững chắc, đáp ứng đủ nhu cầu trong nước và xuất khẩu về vật liệu xây dựng trong thời gian tới, Thủ tướng Chính phủ đã có Quyết định số 115/2001/QĐ-TTg ngày 01/8/2001 về việc phê duyệt quy hoạch tổng thể phát triển ngành Vật liệu xây dựng Việt Nam đến năm 2010. Theo quy hoạch này, năng lực sản xuất cũng như giá trị tổng sản lượng ngành công nghiệp Vật liệu xây dựng Việt Nam tăng nhanh trong những năm tới.

TT	Chủng loại VLXD	Đơn vị	Giá trị	
			2005	2010
1.	Xi măng	Triệu tấn	27,5- 30,5	42,2- 51,4
2.	Vật liệu xây	Tỷ viên	10,94	13,07
3.	Vật liệu lợp	Triệu m ²	85,00	98,00
4.	Đá xây dựng	Triệu m ³	25,00	30,00
5.	Vật liệu ốp lát	Triệu m ²	70,00	95,00
6.	Sứ vệ sinh	Triệu SP	2,90	3,50
7.	Kính xây dựng	Triệu m ²	60,00	85,00
8.	Vật liệu chịu lửa	1000 tấn	61,00	82,50
9.	Đá ốp lát	Triệu m ²	1,50	2,00
10.	Cát xây dựng	Triệu m ³	25,70	32,80

Trong ngành Vật liệu xây dựng, công nghiệp sản xuất chất kết dính đóng vai trò đặc biệt quan trọng và chiếm tỷ trọng lớn nhất về giá trị sản lượng. Ở nước ta hiện nay, chất kết dính vô cơ sử dụng trong xây dựng chủ yếu là vôi, thạch cao, xi măng, trong đó xi măng đóng vai trò đặc biệt quan trọng. Nhận rõ vai trò quan

trọng của ngành công nghiệp sản xuất xi măng trong sự phát triển của nền kinh tế quốc dân, Thủ tướng chính phủ đã ký Quyết định số 108/2005/QĐ-TTg về việc quy hoạch phát triển công nghiệp xi măng Việt Nam đến năm 2010 và định hướng đến năm 2020. Trong những năm qua, nhờ đổi mới thiết bị và công nghệ sản xuất, ngành công nghiệp xi măng đã tăng nhanh về cả sản lượng và chất lượng sản phẩm. Các nhà máy xi măng lò đứng sử dụng các thiết bị lạc hậu, mức độ cơ giới hóa thấp đã được thay thế bằng các dây chuyền công nghệ sản xuất tiên tiến của Trung Quốc với công suất 6-8 vạn tấn/năm. Mức độ cơ khí hóa có thể đạt 80-90%, mức độ tự động hóa có thể đạt đến 30%. Xi măng lò quay đã đầu tư và đưa vào hoạt động các dây chuyền công nghệ tiên tiến của thế giới. Việc sử dụng dây chuyền công nghệ sản xuất xi măng lò quay phương pháp khô với mức độ tự động hóa cao đã làm giảm nhiên liệu và điện năng tiêu tốn, hạn chế sự ô nhiễm môi trường và đạt được sản lượng và chất lượng xi măng cao.

Theo dự báo nhu cầu xi măng ở nước ta trong thời gian tới sẽ tăng mạnh trong cả nước và trong các vùng kinh tế. Vì vậy, mục tiêu của quy hoạch phát triển công nghiệp xi măng Việt Nam đến năm 2010 và định hướng đến năm 2020 là đáp ứng đủ nhu cầu tiêu dùng xi măng trong nước cả về số lượng và chất lượng, có thể xuất khẩu khi có điều kiện, đưa ngành xi măng Việt Nam thành một ngành công nghiệp mạnh, có công nghệ hiện đại, đủ sức cạnh tranh trên thị trường trong nước và quốc tế trong tiến trình hội nhập. Đầu tư các dự án xi măng phải đảm bảo hiệu quả kinh tế-xã hội, sản phẩm phải có tính cạnh tranh trong điều kiện hội nhập kinh tế khu vực và quốc tế, sử dụng hợp lý tài nguyên, bảo vệ môi trường sinh thái, di tích lịch sử văn hóa, cảnh quan và đảm bảo các yêu cầu về an ninh, quốc phòng. Ngành xi măng sẽ ưu tiên phát triển các dự án đầu tư mở rộng, các dự án mới tại khu vực miền Nam và miền Trung, các dự án mới sử dụng các công nghệ tiên tiến thuộc các tỉnh miền núi phía Bắc. Không đầu tư mới các nhà máy xi măng lò đứng, các trạm nghiên độc lập không gắn với các cơ sở sản xuất clanhke trong nước. Mặt khác đa dạng hóa nguồn nguyên vật liệu, nhiên liệu cho sản xuất xi măng, tiết kiệm tối đa tài nguyên, khoáng sản và năng lượng trong sản xuất, đảm bảo các chỉ tiêu về chất lượng sản phẩm và bảo vệ môi trường theo tiêu chuẩn quy định. Vì thế cần chuyển đổi dần công nghệ lò đứng sang lò quay và tiến tới loại bỏ công nghệ xi măng lò đứng trước năm 2020.

Dự báo nhu cầu xi măng theo thời gian

Đơn vị: Triệu tấn

Năm	Mức dao động	Mức trung bình
2005	27,5- 30,5	29
2010	42,2- 51,4	46,8
2015	59,5- 65,6	62,5
2020	68- 70	

Xi măng là chủng loại vật liệu xây dựng quan trọng nhất của ngành xây dựng. Sự biến động của thị trường xi măng có tác động to lớn không chỉ riêng với ngành xây dựng mà còn đối với cả nền kinh tế quốc dân. Ngoài xi măng poóc lăng, ở nước ta hiện nay đã xuất hiện một số dạng xi măng đặc biệt như xi măng bền sun phát, xi măng giếng khoan, xi măng bê axít... để đáp ứng yêu cầu của ngành xây dựng cơ bản.

Giáo trình "Chất kết dính vô cơ" nhằm cung cấp cho sinh viên kiến thức cơ bản về công nghệ sản xuất, các tính chất cơ bản và phạm vi sử dụng của các chất kết dính vô cơ, trong đó quan trọng nhất là xi măng poóc lăng. Nội dung giới hạn của giáo trình là năm học trình và bám sát chương trình đào tạo cho ngành Công nghệ vật liệu xây dựng. Vì vậy, đối tượng phục vụ chính của sách là sinh viên ngành Công nghệ vật liệu xây dựng, nhưng nó cũng là tài liệu tham khảo cho kỹ sư và sinh viên các ngành khác cần quan tâm. Những kiến thức cơ bản của giáo trình không những giúp cho sinh viên nắm vững được công nghệ sản suất mà còn giúp cho việc sử dụng các chất kết dính vô cơ trong xây dựng đạt hiệu quả cao.

Thực tế, Công nghệ chất kết dính vô cơ là một lĩnh vực rộng và phức tạp, mặt khác khả năng của các tác giả có hạn, vì vậy cuốn sách không tránh khỏi những hạn chế. Chúng tôi xin bày tỏ sự cảm ơn sâu sắc đến PGS.TS. Bùi Văn Bội, PGS.TS. Hoàng Phủ Lan về sự giúp đỡ, bổ sung, góp ý và động viên hết sức quý báu trong quá trình biên soạn; Xin cảm ơn ThS. Văn Việt Thiên Ân về sự giúp đỡ trong quá trình hoàn thiện bản thảo; Xin chân thành cảm ơn sự khuyến khích, động viên và giúp đỡ của Bộ môn Công nghệ Vật liệu xây dựng, Trường đại học Xây dựng, Nhà xuất bản Xây dựng và các đồng nghiệp trong quá trình biên soạn giáo trình này.

Rất mong nhận được những ý kiến đóng góp của các đồng nghiệp và bạn đọc để giáo trình được hoàn thiện hơn. Mọi góp ý xin gửi về Phòng Biên tập sách Khoa học kỹ thuật - Nhà Xuất bản Xây dựng - 37 Lê Đại Hành Hà Nội. ĐT 9741954.

Các Tác giả

PHẦN MỞ ĐẦU

1. KHÁI NIỆM CHUNG VỀ CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ

Chất kết dính vô cơ được sử dụng trong xây dựng chủ yếu dưới dạng bột mịn, khi nhào trộn chúng với nước (hay các dung môi khác nhau) sẽ tạo thành hỗn hợp dẻo và xảy ra quá trình thuỷ hoá rắn chắc để chuyển hỗn hợp sang trạng thái rắn và phát triển cường độ. Trong quá trình thuỷ hoá rắn chắc, các chất kết dính vô cơ có khả năng liên kết với các vật liệu rời thành một khối vững chắc. Do đặc tính này nên các chất kết dính vô cơ được gọi là chất kết dính.

Trong xây dựng, các chất kết dính vô cơ thường được sử dụng kết hợp với các cốt liệu rời dạng hạt (cát, đá, sỏi...) để tạo nên các sản phẩm vữa, bê tông, hay kết hợp với các cốt liệu dạng xơ, sợi (sợi gỗ, sợi bông khoáng, sợi thủy tinh, sợi polyetylen..) để tạo nên các sản phẩm dạng tấm như tấm trần, tấm vách ngăn hay vật liệu lợp...

Vai trò của các cốt liệu khi sử dụng cùng với các chất kết dính vô cơ không những giảm được giá thành mà còn cải thiện được nhiều tính chất kỹ thuật cho sản phẩm như tăng cường độ, tăng khả năng bền vững và giảm được độ co ngót, giảm biến dạng nhiệt trong quá trình thuỷ hoá rắn chắc của chất kết dính vô cơ.

2. PHÂN LOẠI CHẤT KẾT DÍNH VÔ CƠ

Căn cứ vào khả năng bền vững của các chất kết dính vô cơ trong môi trường sử dụng, người ta thường chia các chất kết dính vô cơ thành 3 nhóm chính:

Nhóm 1: bao gồm các chất kết dính vô cơ bền vững trong môi trường không khí là chất kết dính chỉ đông kết rắn chắc và phát triển cường độ trong môi trường không khí. Trong môi trường nước, sản phẩm mất dần khả năng chịu lực và bị phá hoại. Nhóm chất kết dính này bao gồm các chất kết dính như vôi rắn trong không khí (vôi canxi CaO, vôi magiê MgO), thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; thuỷ tinh lỏng natri hay kali: $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$; $\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, ($n = 2 \div 3,5$).

Nhóm 2: bao gồm các chất kết dính vô cơ bền vững trong môi trường nước là các chất kết dính có khả năng thuỷ hoá, đông kết rắn chắc và phát triển cường độ trong môi trường nước và trong môi trường không khí. Các chất kết dính vô cơ bền trong môi trường nước bao gồm các nhóm các chất kết dính cơ bản không pha phụ gia hay có pha phụ gia đây với hàm lượng không quá 20% (theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 5439- 1991)

bao gồm các chất kết dính như xi măng poóc lăng, xi măng alumin, vôi thuỷ và nhóm các chất kết dính được sản xuất từ nhóm chất kết dính cơ bản kết hợp với các phụ gia khoáng hoạt tính có hàm lượng phụ gia lớn hơn 20%.

Các loại xi măng poóc lăng được sản xuất từ nguyên liệu chủ yếu là đá vôi và đất sét như xi măng poóc lăng thông thường (PC), xi măng poóc lăng trắng (PCW), xi măng poóc lăng hỗn hợp (PCB). Xi măng alumin được sản xuất từ nguyên liệu chủ yếu là đá vôi và quặng bôxít có đặc điểm là rắn chắc nhanh, cường độ cao. Vôi thuỷ được sản xuất từ đá vôi có chứa nhiều khoáng sét (caolinít) với hàm lượng từ 6÷25%.

Mỗi loại chất kết dính cơ bản có thể chế tạo ra các dạng chất kết dính khác nhau. Từ chất kết dính cơ bản là xi măng poóc lăng có thể tạo nên các chất kết dính như xi măng poóc lăng puzolan, xi măng poóc lăng xỉ (xỉ bazơ hay xỉ axit). Với chất kết dính cơ bản là vôi rắn trong không khí hay vôi thuỷ có thể tạo nên chất kết dính vôi-puzolan, chất kết dính vôi-xỉ, chất kết dính vôi-bazan, chất kết dính vôi-cát nghiền mịn (xi măng silicát).. Chất kết dính cơ bản là thạch cao và xi măng poóc lăng có thể tạo nên chất kết dính thạch cao-xi măng-puzolan...

Nhóm 3: là nhóm các chất kết dính vô cơ bền trong môi trường xâm thực như xi măng bền sunphát, xi măng bền axit, xi măng chống phỏng xạ, xi măng chịu nhiệt.

3. CÁC CHẤT PHỤ GIA

Trong công nghệ sản xuất chất kết dính vô cơ, người ta sử dụng nhiều loại phụ gia nhằm mục đích nâng cao sản lượng và điều chỉnh mức chất kết dính, cải thiện các tính chất kỹ thuật của chất kết dính, nâng cao hiệu suất của các thiết bị công nghệ (phụ gia công nghệ). Các loại phụ gia có thể chia thành 6 nhóm cơ bản.

Phụ gia khoáng hoạt tính là loại phụ gia có thể kết hợp với $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ở nhiệt độ thường tạo nên các khoáng làm tăng khả năng chịu lực và độ bền nước cho sản phẩm. Khả năng hoạt tính của phụ gia phụ thuộc nhiều vào hàm lượng ôxít dạng vô định hình (SiO_2 và Al_2O_3) và các khoáng hoạt tính có trong phụ gia.

Phụ gia khoáng hoạt tính bao gồm phụ gia nguồn gốc thiên nhiên và phụ gia nguồn gốc nhân tạo. Phụ gia nguồn gốc tự nhiên bao gồm khoáng puzolan (khoáng trầm tích có nguồn gốc núi lửa), đá bọt, tro núi lửa, các khoáng trầm tích như trêpen, diatômít, bazan, đá phiến silíc... Phụ gia nguồn gốc nhân tạo bao gồm các phế thải công nghiệp như xi lò cao, tro xỉ bazơ và axít (thải phẩm của các nhà máy nhiệt điện, nồi hơi...), tro trấu, gạch đất sét non lửa. Đặc tính cơ bản nhất của phụ gia khoáng hoạt tính là khả năng liên kết với vôi tạo nên các sản phẩm mới và được đánh giá thông qua độ hút vôi và chỉ số hoạt tính với vôi hay với xi măng poóc lăng. Để đánh giá độ hoạt tính của phụ gia khoáng, người ta thường sử dụng Tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6882-2001 hay ASTM C616 – 93.

Tiêu chuẩn của một số loại phụ gia khoáng hoạt tính sử dụng trong xi măng và bê tông đưa ra trong TCVN 6882-2001.

Phụ gia đầy: là loại phụ gia không có khả năng kết hợp với vôi ở nhiệt độ thường, nhưng ở môi trường hơi nước bão hòa có nhiệt độ và áp suất cao, chúng có khả năng kết hợp với Ca(OH)₂ tạo thành các khoáng có khả năng nâng cao khả năng chịu lực và rắn chắc của sản phẩm. Phụ gia đầy là thành phần cốt liệu mịn, có tác dụng cải thiện thành phần hạt và cấu trúc của đá xi măng. Phụ gia đầy thường là cát thạch anh, đá vôi nghiền mịn hay các phụ gia khoáng thiên nhiên có độ hoạt tính thấp. Trong xi măng loại phụ gia đầy được sử dụng với hàm lượng không quá 20% so với khối lượng clanhke (theo TCVN 6260-1997). Với hàm lượng lớn hơn chúng sẽ làm giảm đáng kể mức xi măng. Yêu cầu kỹ thuật của phụ gia khoáng sử dụng để sản xuất xi măng poóc lăng hỗn hợp theo TCVN 6882: 2001.

Phụ gia cải thiện tính chất đặc biệt cho chất kết dính: bao gồm vật liệu chịu nhiệt, chịu axít và chịu kiềm có trong tự nhiên hay nhân tạo có khả năng tăng độ bền nhiệt, bền kiềm và bền axít cho chất kết dính.

Phụ gia hoạt tính bề mặt: là phụ gia có khả năng hoạt tính bề mặt cao, khi chất kết dính thuỷ hoá chúng sẽ tạo thành một lớp màng mỏng trên bề mặt chất kết dính, làm thay đổi trạng thái bề mặt hạt chất kết dính khi thẩm nước, giảm ma sát trượt, tăng độ dẻo của hỗn hợp nén thường được gọi là các chất phụ gia tăng dẻo và phụ gia siêu dẻo như loại bã rượu sunphít (CCB), nước thải bã giấy (dịch kiềm đen), các loại axít béo tổng hợp.

Phụ gia cải thiện một số tính chất của chất kết dính, gồm nhiều loại: có loại phụ gia có tác dụng làm tăng nhanh hay làm chậm thời gian đông kết của chất kết dính, có loại gây mầm tinh thể thúc đẩy quá trình kết tinh và rắn chắc của chất kết dính. Các loại phụ gia siêu mịn (silica fume, tro trấu, mêtacaolan...) có tác dụng cải thiện cấu trúc của chất kết dính, phụ gia sợi nhỏ (microfibre) tăng khả năng chịu kéo, hạn chế ảnh hưởng xấu của các ứng suất trong quá trình đông kết rắn chắc của chất kết dính. Ngoài ra người ta còn sử dụng phụ gia tổng hợp hữu cơ để tạo nên các tính chất đặc biệt cho chất kết dính.

Phụ gia công nghệ: Đây là loại phụ gia được sử dụng để nâng cao hiệu suất của thiết bị công nghệ như phụ gia thúc đẩy quá trình tạo khoáng trong lò nung xi măng, phụ gia trợ nghiền nâng cao hiệu suất nghiền clanhke xi măng, phụ gia kéo dài thời gian bảo quản xi măng.

Trong quá trình sử dụng, dựa trên yêu cầu thực tế mà người ta sử dụng các dạng phụ gia khác nhau nhằm đạt được hiệu quả kinh tế hay kỹ thuật.

Phần I

CÁC CHẤT KẾT DÍNH BỀN TRONG KHÔNG KHÍ

Các chất kết dính vô cơ bền trong môi trường không khí là các chất kết dính chỉ đông kết, rắn chắc và phát triển cường độ trong môi trường không khí. Trong nhóm này chất kết dính thạch cao và vôi là hai dạng cơ bản nhất.

Chương 1

CHẤT KẾT DÍNH THẠCH CAO

Chất kết dính thạch cao là sản phẩm thạch cao có dạng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ hay anhydric (CaSO_4) được sản xuất bằng phương pháp nung nguyên liệu đá thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và nghiền mịn. Trong sản xuất thạch cao, tuỳ thuộc vào nhiệt độ nung và điều kiện gia công nhiệt mà ta nhận được sản phẩm thạch cao ở các dạng khác nhau.

Khi gia công nhiệt trong môi trường lưu thông áp suất tại nhiệt độ nung từ 100°C đến 180°C , sản phẩm chất kết dính thạch cao được tạo thành chủ yếu là dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ đông kết rắn chắc nhanh. Khi gia công nhiệt trong thiết bị kín, hay trong môi trường lỏng ở nhiệt độ từ 120°C đến 140°C , sản phẩm được tạo thành chủ yếu dạng $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ đông kết rắn chắc nhanh, cường độ cao được gọi là thạch cao kỹ thuật. Khi nung thạch cao thiên nhiên tại nhiệt độ nung từ 600°C đến 900°C , sản phẩm được tạo thành chủ yếu là CaSO_4 đông kết rắn chắc chậm gọi là chất kết dính thạch cao nung ở nhiệt độ cao.

1.1. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT CHẤT KẾT DÍNH THẠCH CAO

Chất kết dính thạch cao được sản xuất chủ yếu từ đá thạch cao thiên nhiên dạng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và CaSO_4 , thạch cao sét và thải phẩm công nghiệp như thạch cao phốtpho hay thạch cao boríc.

1.1.1. Đá thạch cao thiên nhiên

Thạch cao thiên nhiên có thành phần hoá học chủ yếu là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Đây là loại đá trầm tích kết tinh ở dạng bùn hay dạng sỏi màu trắng có chỉ số khúc xạ ánh sáng

$N_G = 1,5305$, $N_P = 1,5207$. Đá thạch cao có lân tạp chất thường màu xám, màu đỏ hay nâu. Tuỳ theo hàm lượng tạp chất, người ta chia nguyên liệu đá thạch cao làm hai loại. Thạch cao loại tốt khi hàm lượng tạp chất khoảng $2\div 5\%$ và loại thường với hàm lượng tạp chất khoảng $10\div 15\%$.

Đá thạch cao thiên nhiên có khối lượng thể tích từ 1200 đến 1400 kg/m³, khối lượng riêng từ 2,2 đến 2,4 g/cm³, độ cứng bằng 1,5÷2 (theo thang Morh), độ ẩm W = 3÷5%. Thành phần hoá học của đá thạch cao: CaO = 32,56% ; SO₂ = 46,51% ; H₂O = 20,93%. Nhiệt dung ở nhiệt độ 22⁰C là 0,254 kcal/kg.độ. Độ hòa tan của CaSO₄.2H₂O trong nước phụ thuộc vào nhiệt độ của môi trường nước. Tại nhiệt độ 0⁰C, độ hòa tan của CaSO₄.2H₂O trong nước là 0,17%; ở nhiệt độ 18⁰C là 0,20%; ở nhiệt độ 40⁰C là 0,21% và ở nhiệt độ 100⁰C là 0,17% (tính theo CaSO₄).

Mạng lưới cấu trúc tinh thể của thạch cao bao gồm 4 hay 8 phân tử CaSO₄.2H₂O. Các nguyên tử canxi và nhóm SO₄²⁻ được sắp xếp thành từng lớp, các lớp được phân chia là do các phân tử nước chiếm vị trí xác định trong mạng lưới tinh thể của thạch cao. Do vậy khi bị mất nước, nước tách ra khỏi thạch cao nhưng mạng lưới tinh thể thạch cao không bị phá hoại. Một khác do sự phân bố các phân tử nước giữa các lớp Ca²⁺ và SO₄²⁻ nên nước dễ bị tách từng phần hay toàn bộ ra khỏi mạng lưới tinh thể thạch cao.

Theo hàm lượng CaSO₄.2H₂O trong đá thạch cao người ta chia nguyên liệu đá thạch cao ra làm 3 loại:

Loại 1: Khi hàm lượng CaSO₄.2H₂O > 90%.

Loại 2: Khi hàm lượng CaSO₄.2H₂O > 75%.

Loại 3: Khi hàm lượng CaSO₄.2H₂O > 65%.

1.1.2. Đá anhydríc thiên nhiên

Đá anhydríc thiên nhiên (CaSO₄) là loại đá trầm tích thường nằm bên dưới các lớp thạch cao thiên nhiên CaSO₄.2H₂O. Do tác dụng thẩm thấu của nước, anhydríc bị hydrát hoá chậm, lâu ngày tạo nên đá thạch cao. Tại các mỏ thạch cao khi khai thác thường gặp hỗn hợp nguyên liệu gồm (5÷10)% anhydríc và (90÷95)% là đá thạch cao. Đá anhydríc thường cứng hơn đá thạch cao. Khối lượng riêng của CaSO₄ từ 2,9 đến 3,1 g/cm³, màu trắng, khi có lân tạp chất tạo thành các màu khác nhau. Thành phần hoá học của anhydríc là CaO = 41,18% và SO₃ = 58,82%.

1.1.3. Thạch cao sét

Thạch cao sét là loại đá thạch cao có chứa các hỗn hợp sét pha cát hay sét lăn vôi. Thành phần hoá của loại nguyên liệu này không đồng nhất, phụ thuộc vào từng mỏ và

từng vùng trong mỏ khai thác. Thông thường hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong thạch cao sét khoảng (30÷60)%.

1.1.4. Thải phẩm công nghiệp

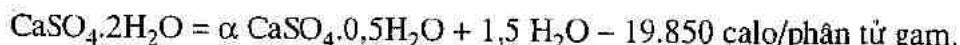
Thải phẩm công nghiệp trong công nghiệp sản xuất axít phôtphoríc hay supe phốt phát là loại thạch cao phốt pho; trong công nghiệp sản xuất axít boric ta có loại thạch cao boríc. Các loại thải phẩm này lắn nhiều tạp chất, vì vậy cần phải sử dụng các biện pháp để loại bỏ tạp chất. Do quá trình sản xuất phức tạp vì thế các loại thạch cao phế thải ít được sử dụng trong thực tế.

1.2. SỰ BIẾN ĐỔI CỦA NGUYÊN LIỆU THẠCH CAO DƯỚI TÁC DỤNG CỦA NHIỆT ĐỘ

Nguyên liệu chủ yếu để sản xuất thạch cao là đá thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Khi gia công nhiệt đá thạch cao, tùy thuộc vào nhiệt độ và môi trường gia công nhiệt mà tạo thành sản phẩm thạch cao ở nhiều dạng khác nhau:

- $\alpha \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: Thạch cao ngậm 0,5 phân tử nước dạng anpha.
- $\beta \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: Thạch cao ngập 0,5 phân tử nước dạng bêta.
- αCaSO_4 : Thạch cao gần nước dạng anpha.
- βCaSO_4 : Thạch cao gần nước dạng bêta.
- αCaSO_4 : Anhyđríc hòa tan dạng anpha.
- βCaSO_4 : Anhyđríc hòa tan dạng bêta.
- CaSO_4 : Anhyđríc không hòa tan.

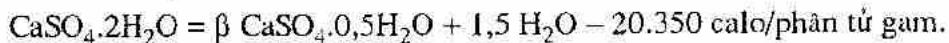
Khi gia công nhiệt, phản ứng phân giải đá thạch cao xảy ra theo phương trình khác nhau phụ thuộc vào điều kiện gia công nhiệt. Khi gia công nhiệt trong thiết bị kín bằng hơi nước bão hòa có nhiệt độ áp suất cao hay trong dung dịch nước của một số muối hòa tan, ở nhiệt độ $(97 \div 100)^\circ\text{C}$ nước trong nguyên liệu thạch cao thoát ra ở trạng thái lỏng, sản phẩm nhận được ở dạng $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ theo phương trình:



(Nước trong nguyên liệu thoát ra ở trạng thái lỏng).

Trong thực tế thường phải gia nhiệt đến nhiệt độ $(107 \div 125)^\circ\text{C}$ và lớn hơn. Tinh thể của thạch cao dạng $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ được tạo thành ở dạng hình kim, lăng trụ trong suốt. Khối lượng riêng của sản phẩm thạch cao dạng này bằng $(2,72 \div 2,75) \text{ g/cm}^3$. Độ khúc xạ ánh sáng $N_g = 1,583$; $N_p = 1,559$. Nhiệt dung $C = 0,19 \text{ kcal/kg.}^\circ\text{C}$.

Khi gia công nhiệt trong thiết bị hở và lưu thông áp suất ở nhiệt độ $(100\div160)^\circ\text{C}$, nước trong nguyên liệu thạch cao thoát ra ở trạng thái hơi, sản phẩm thạch cao nhận được ở dạng $\beta\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$. Tinh thể thạch cao ở dạng này có kích thước nhỏ, khối lượng riêng bằng $(2,62\div2,66) \text{ g/cm}^3$. Độ khúc xạ ánh sáng $N_g = 1,556$; $N_p = 1,550$, nhiệt dung $C = 0,20 \text{ kcal/kg.deg}$. Quá trình hình thành dạng $\beta\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ xảy ra theo phương trình:



(Nước trong nguyên liệu thoát ra ở trạng thái hơi).

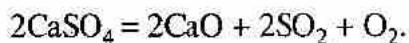
Thạch cao dạng α và $\beta\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ có mạng lưới cấu trúc tinh thể giống nhau, nhưng mức độ phân tán và kích thước tinh thể khác nhau do đó dẫn đến sự khác nhau về tốc độ hydrat hóa, lượng nước yêu cầu và lượng nhiệt hoà tan. Dạng $\alpha\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ có kích thước tinh thể lớn nên tốc độ hydrat hóa và đông kết rắn chắc chậm, lượng nước yêu cầu thấp và cường độ cao. Khi chuyển hoá từ thạch cao thiên nhiên thành $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$, lượng nước liên kết hóa học trong đá thạch cao mất đi là 15,7%. Trong thành phần của $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ có chứa 93,8% CaSO_4 và 6,2% nước.

Trong điều kiện gia nhiệt như trên, khi nâng nhiệt độ gia công dạng $\alpha\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ lên đến $(200\div210)^\circ\text{C}$ và dạng $\beta\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ lên đến $(170\div180)^\circ\text{C}$, chúng bị mất nước hoàn toàn tạo thành dạng αCaSO_4 và βCaSO_4 gần nước (gọi chung là thạch cao gần nước dạng gama). Đặc điểm của thạch cao gần nước dạng anpha và bêta là có cấu trúc không khác với loại thạch cao dạng $\alpha\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ và $\beta\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$, vì vậy chúng rất dễ hydrat hóa nhanh trong môi trường không khí để trở lại trạng thái sản phẩm ban đầu là thạch cao dạng $\alpha\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ và dạng $\beta\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$.

Trong điều kiện môi trường gia nhiệt như trên, nếu tiếp tục nâng cao nhiệt độ lên trên 220°C , dạng αCaSO_4 gần nước sẽ tạo thành dạng αCaSO_4 hoà tan và ở nhiệt độ $(320\div360)^\circ\text{C}$ dạng βCaSO_4 gần nước sẽ tạo thành βCaSO_4 dạng hoà tan. Đặc điểm của 2 loại anhydríc hoà tan là mạng lưới tinh thể của chúng được sắp xếp lại hoàn toàn khác so với mạng lưới tinh thể của thạch cao gần nước. Vì thế khi thuỷ hoà lượng nước yêu cầu lớn, đông kết rắn chắc nhanh và cường độ rất thấp. Trong sản xuất người ta tránh tạo ra loại anhydríc hoà tan.

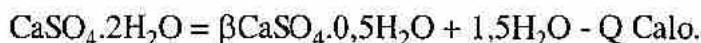
Khi gia nhiệt đến nhiệt độ $(400\div800)^\circ\text{C}$, sản phẩm tạo thành ở dạng anhydríc không hoà tan. Loại sản phẩm này rất khó hoà tan trong môi trường nước, đông kết chậm, thực tế hầu như không đông kết đóng rắn, độ hoà tan trong nước ở nhiệt độ 20°C là $2,05 \text{ g/l}$, khối lượng riêng là $(2,9\div3,1) \text{ g/cm}^3$, độ cứng thang Morh bằng $3\div3,5$. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung lên $(800\div1000)^\circ\text{C}$, anhydríc (CaSO_4) bị phân giải thành CaO , SO_2 và O_2 .

Khi nâng nhiệt độ lên đến trên 1350°C thì anhydric bị nóng chảy và bị phân huỷ nhanh theo phản ứng:



1.3. THẠCH CAO XÂY DỤNG

Thạch cao xây dựng là chất kết dính chủ yếu dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ nghiền mịn chế tạo bằng cách nung nguyên liệu đá thạch cao trong thiết bị hở lưu thông áp suất. Quá trình chuyển hoá từ đá thạch cao thành chất kết dính thạch cao xây dựng xảy ra theo phương trình:



Để thu được 1kg $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, theo lý thuyết phải tốn một nhiệt lượng $Q = 188,6$ kcal và lượng nước thoát ra là 15,76% so với nguyên liệu. Do vậy hệ số sản lượng lý thuyết là: $1 - (15,76/100) = 0,842$ và hệ số tiêu hao nguyên liệu sẽ là $1: 0,842 = 1,188$. Thực tế sản lượng khi điều chế chất kết dính thạch cao xây dựng hay kỹ thuật còn phụ thuộc vào hàm lượng tạp chất có lắn trong đá thạch cao và xác định theo công thức sau:

$$B = \{(843 + 1,57a) \times (100 - W)\}:100 \text{ (kg/tấn).}$$

Trong đó:

a- hàm lượng tạp chất lắn trong đá thạch cao (% vật liệu khô);

W- độ ẩm của đá thạch cao (% vật liệu ẩm).

Chỉ số tiêu hao nguyên liệu để sản xuất 1 tấn chất kết dính thạch cao sẽ là:

$$P = 1000: B \text{ tấn/tấn.}$$

Khi tính đến lượng nguyên liệu mất mát trong sản xuất, hệ số tiêu hao nguyên liệu sẽ là:

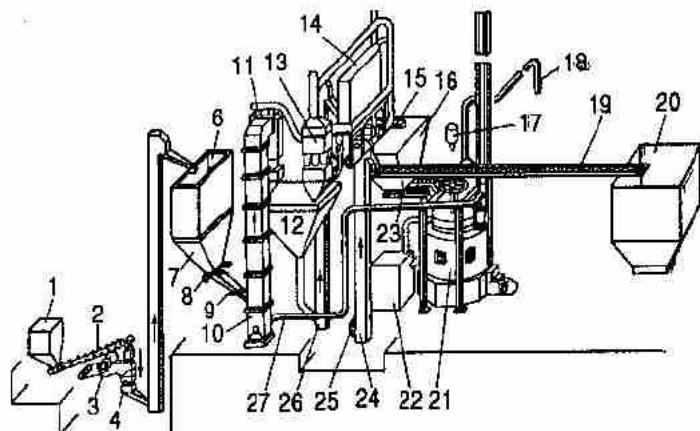
$$P_t = (1000: B) + (R: 100) \text{ tấn/tấn.}$$

Trong đó: R - mất mát nguyên liệu trong tất cả các công đoạn sản xuất (%).

Công nghệ sản xuất chất kết dính thạch cao bao gồm 3 công đoạn chính là nung, đập và nghiền mịn. Hiện nay người ta thường sử dụng các phương pháp công nghệ để sản xuất thạch cao xây dựng là sấy sơ bộ và nghiền nguyên liệu thạch cao thành bột mịn sau đó thực hiện quá trình để hydrat hóa thạch cao, sử dụng thiết bị sấy nghiền nung đồng thời nguyên liệu thạch cao, nung nguyên liệu đá thạch cao ở dạng cục sau đó nghiền mịn, phương pháp sản xuất chất kết dính thạch cao trong lò tầng sôi.

1.3.1. Sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp sấy - nghiền - nung.

Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp sấy-nghiền-nung sử dụng lò nấu thạch cao đưa ra ở hình 1.1.

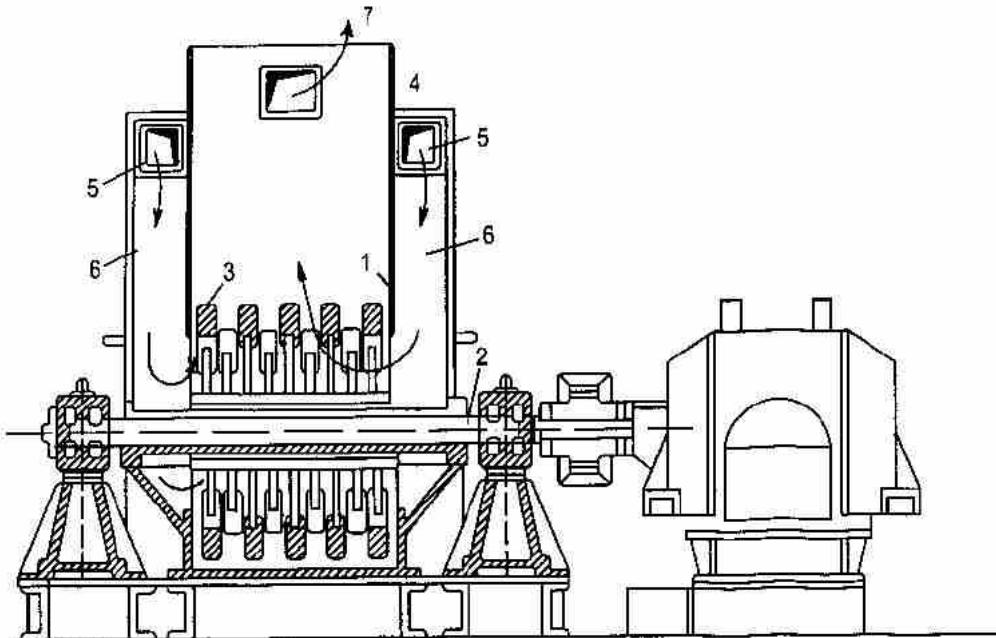


Hình 1.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp sấy-nghiền-nung

Nguyên liệu đá thạch cao từ bunker chứa 1 được băng tải 2 đưa vào máy đập hàm 3 và máy đập búa 4. Do đá thạch cao khai thác thường có kích thước lớn ($D = 300 \div 500$ mm) khi đưa vào sản xuất cần phải qua khâu đập thường thực hiện qua 2 cấp là đập hàm đến kích thước $D = 30 \div 50$ mm sau đó đập búa đến kích thước $D = 10 \div 15$ mm. Sau khi đập qua máy đập búa, đá thạch cao được gầu nâng 5 đưa vào bunker 6, nhờ hệ thống cấp và định lượng 7,8,9 đưa vào máy nghiền đứng 10. Đá thạch cao thiên nhiên có độ ẩm lớn, rất khó nghiền nên trong sản xuất để nghiền được đá thạch cao người ta thường kết hợp nghiền với sấy sơ bộ trong máy nghiền đứng nhờ khí nóng lấy từ lò nấu thạch cao 21 đưa vào máy nghiền đứng theo ống dẫn 27. Từ máy nghiền đứng, bột thạch cao được dòng khí đưa vào hệ thống phân ly gồm cyclon 11, 13 và lọc bụi tay áo 14. Bột thạch cao tách ra ở cyclon 11 và 13 được đưa vào bunker 12. Từ đây nhờ gầu nâng 26, bột thạch cao được đưa vào bunker 16 cùng với bột thạch cao tách ra từ hệ thống lọc bụi tay áo để cung cấp cho lò nấu thạch cao 21 nhờ hai vít tải 23. Để cung cấp nhiệt cho lò nấu thạch cao, người ta sử dụng buồng đốt đặt ở bên dưới của lò nấu. Hơi nước thoát ra từ lò nấu thạch cao được dẫn ra theo ống 18. Bột thạch cao sau khi gia công nhiệt được đưa vào buồng 22, nhờ vít tải 25 đưa vào gầu nâng 24, sau đó nhờ vít tải 19 vận chuyển vào bunker sản phẩm 20.

Thiết bị nghiền sấy đứng thường sử dụng cho công đoạn này đưa ra như hình 1.2.

Máy nghiền sấy đứng có cấu tạo gồm khoang nghiền (1) cao ($12 \div 15$) m, giữa khoang có trục quay (2) có gắn búa đập (3). Đá thạch cao ở dạng cục có kích thước đến ($3 \div 4$) cm nhờ tiếp liệu đưa vào ở phần trên của khoang nghiền. Không khí nóng có nhiệt độ ($300 \div 400$) $^{\circ}\text{C}$ được đưa vào máy nghiền qua ống (5) và kênh (6) để sấy thạch cao. Dòng khí nóng được đưa vào khoang nguyên liệu sau đó cuốn nguyên liệu đã nghiền lên phần trên của máy nghiền, đi vào hệ thống cyclon lọc bụi và rơi vào bunker chứa của lò nung.

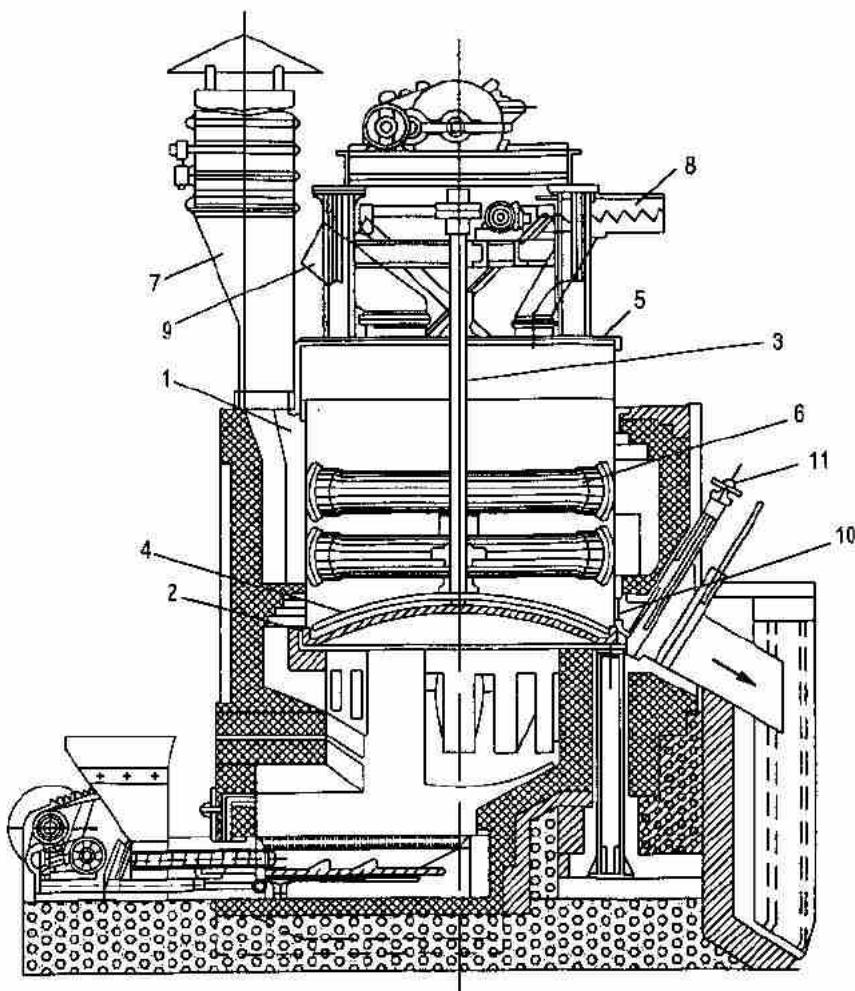


Hình 1.2. Máy nghiền sấy nguyên liệu thạch cao.

Trong quá trình vận chuyển cùng với dòng khí nóng, bột nguyên liệu thạch cao thực hiện quá trình trao đổi nhiệt và được sấy khô. Thông thường 1m^3 khí nóng chứa 1kg bột nguyên liệu thạch cao. Độ mịn của nguyên liệu phụ thuộc vào tốc độ dòng khí. Tốc độ của dòng khí càng lớn khả năng nghiền mịn của nguyên liệu càng cao do khi đó áp lực tăng làm tăng tác động va đập của hạt nguyên liệu với cơ cấu nghiền. Thường tốc độ dòng khí nằm trong khoảng $(3,5\div6)$ m/giây và được điều chỉnh nhờ quạt gió. Để đạt độ mịn 90% lọt sàng N⁰02 thì điện năng tiêu tốn là $(8\div10)$ kWh/tấn nguyên liệu thạch cao. Năng suất của máy nghiền đứng dao động từ $(3\div3,5)$ đến $(15\div25)$ tấn/giờ. Sau khi ra khỏi máy nghiền, hỗn hợp khí nóng và nguyên liệu thạch cao được đưa vào hệ thống thiết bị cyclon lọc bụi. Trong sản xuất thạch cao, người ta thường sử dụng hệ thống lọc bụi nhiều bậc. Để tách các hạt thô thường sử dụng buồng lọc bụi, sau đó để tách các hạt mịn có thể sử dụng cyclon, lọc bụi tay áo và cuối cùng là lọc bụi điện trường.

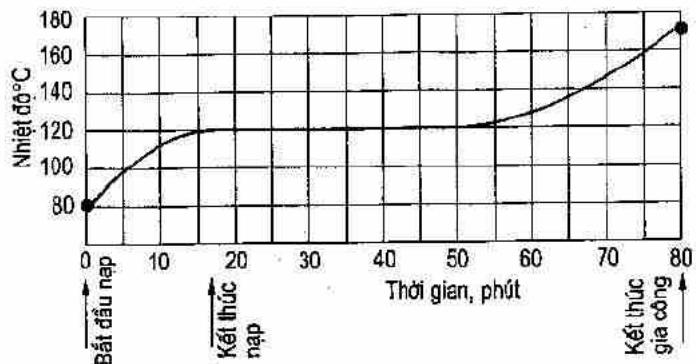
Để nung thạch cao theo công nghệ này, người ta thường sử dụng thiết bị nung dạng nồi luyện thạch cao (hình 1.3).

Thiết bị gồm nồi luyện bằng thép hình trụ thẳng đứng (1), phía dưới là tấm gang hình chõm cầu (2). Việc đảo trộn bột nguyên liệu trong quá trình gia nhiệt nhờ trực quay (3) có gắn chân vịt (4) để đẩy sản phẩm ra ngoài. Thiết bị được đậy kín bằng nắp (5) có ống khói để thoát hơi nước của quá trình déhydrat hoá nguyên liệu thạch cao. Để trải đều bột nguyên liệu và tăng cường khả năng trao đổi nhiệt của bột nguyên liệu, cơ cấu trực có gắn các ống thép hình trụ (6).



Hình 1.3. Thiết bị nung bột nguyên liệu thạch cao

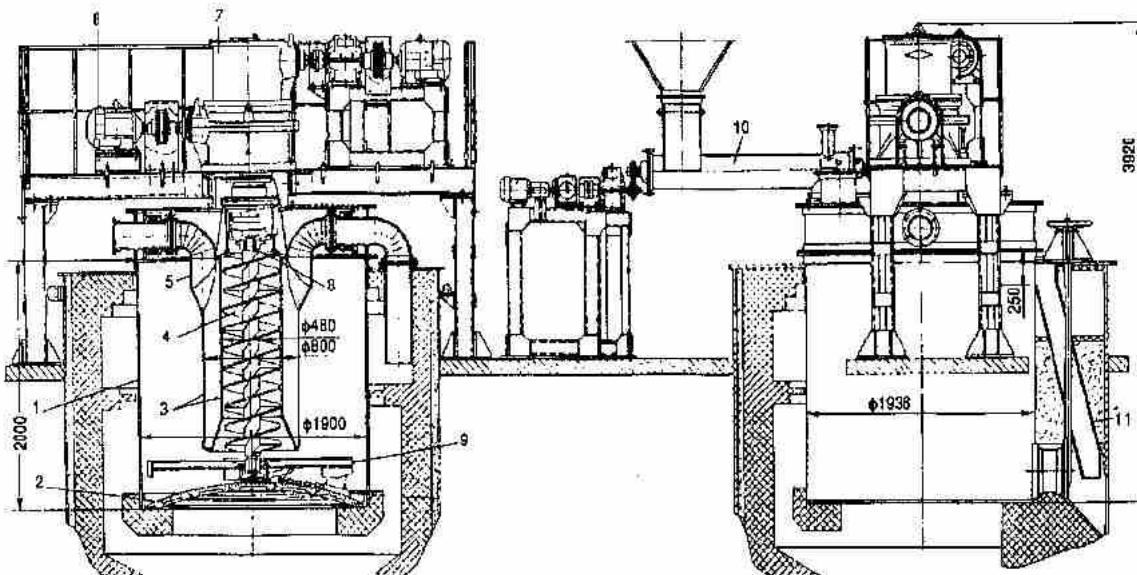
Hơi nóng từ buồng đốt đi vào đốt nóng đáy nồi rồi tiếp tục làm nóng bề mặt thành bên trong nồi luyện, hệ thống ống chân vịt, bột nguyên liệu, sau đó hơi nóng theo ống khói (7) ra ngoài. Bột nguyên liệu thạch cao được nạp vào nồi luyện nhờ hệ thống vít xoắn (8) và hơi nước từ bột nguyên liệu thoát ra theo ống khói (9) ra ngoài. Sản phẩm thạch cao được đưa ra khỏi thiết bị nhờ cửa (10), van (11) và được chứa trong các bunke. Trong bunke chứa, sản phẩm thạch cao sẽ được làm nguội, nhưng trong quá trình làm nguội, ở nhiệt độ ban đầu $>100^{\circ}\text{C}$ các hạt thạch cao chưa mất nước sẽ tiếp tục mất nước và các hạt thạch cao gần nước (βCaSO_4) hút nước để tạo ra sản phẩm thạch cao đồng nhất dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Quá trình nung thạch cao trong thiết bị này kéo dài đến (3÷4) giờ ở nhiệt độ $(150+190)^{\circ}\text{C}$ phụ thuộc vào độ mịn của bột thạch cao, thiết bị gia nhiệt. Biểu đồ nhiệt của thiết bị nồi nấu sản xuất chất kết dính thạch cao xây dựng đưa ra trong hình 1.4. Các thiết bị nung thạch cao dạng bột thường có dung tích từ 3÷15 m^3 . Tiêu hao nhiên liệu khoảng (40÷45) kg than và điện năng (25÷30) kWh để chế tạo 1 tấn sản phẩm thạch cao.



Hình 1.4. Biểu đồ chế độ nhiệt của nồi nấu thạch cao xây dựng.

Loại nồi nấu thạch cao này có nhược điểm là làm việc gián đoạn, năng suất còn hạn chế. Vì vậy, người ta đã chế tạo và đưa vào sử dụng dạng lò nấu vận hành liên tục (hình 1.5).

Với loại lò nấu thạch cao liên tục, bột đá thạch cao được cấp vào liên tục và có thể điều chỉnh tốc độ cấp phụ thuộc vào nhiệt độ của sản phẩm thạch cao ra khỏi lò. Quá trình nung thạch cao được điều khiển tự động. Năng suất loại lò nấu thạch cao liên tục dung tích $4,4\text{m}^3$ đạt 5-6 tấn/giờ.



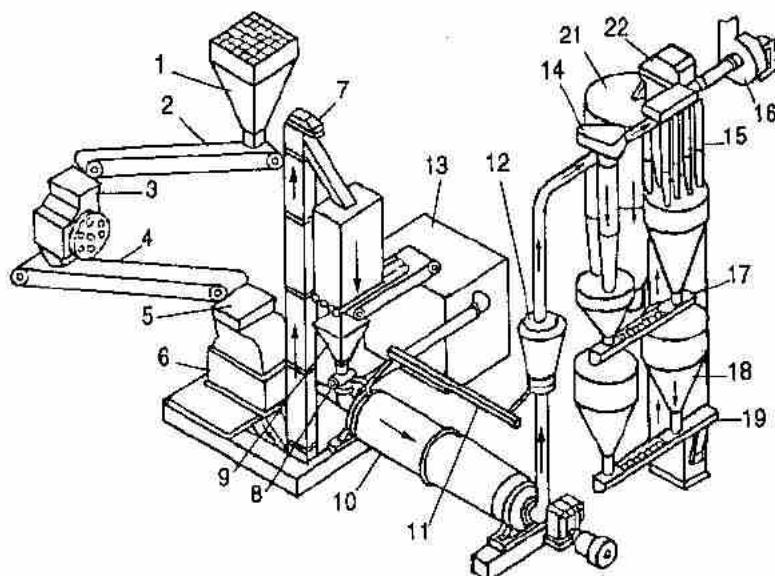
Hình 1.5. Nồi nấu thạch cao vận hành liên tục

1. Vỏ nồi nấu;
2. Đáy lò;
3. Nồi nấu với thành 2 lớp;
4. Vít xoắn;
5. 6. Động cơ;
7. Hộp giảm tốc;
8. Trục vít xoắn;
9. Cánh khuấy;
10. Cáp liệu;
11. Ống tháo sản phẩm.

Để giảm độ dẻo tiêu chuẩn của thạch cao, trong quá trình nung luyện người ta thường sử dụng phụ gia công nghệ dạng muối (muối kali hay natri) với hàm lượng $(0,1\div0,15)\%$ theo khối lượng nguyên liệu. Độ dẻo tiêu chuẩn của thạch cao sẽ đạt $(45\div50)\%$ và cường độ tăng đến $>150\text{kG/cm}^2$.

1.3.2. Sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp sấy - nghiền - nung đồng thời

Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất thạch cao theo phương pháp sấy - nghiền - nung đồng thời được mô tả theo hình 1.6.



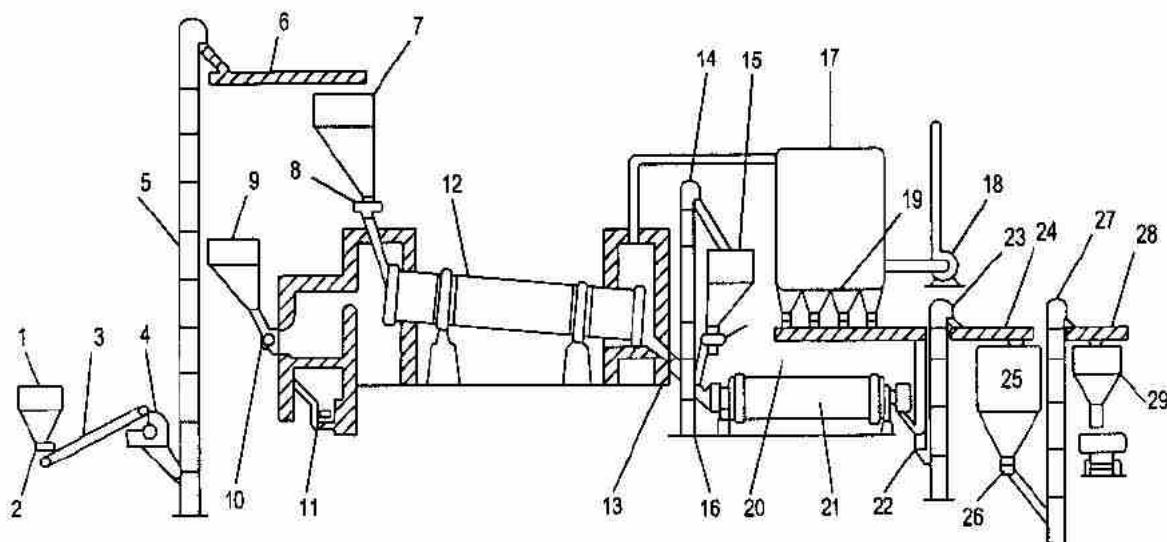
Hình 1.6. Sơ đồ công nghệ sản xuất theo phương pháp sấy - nghiền - nung đồng thời

Đá thạch cao từ bunker (1) nhờ băng tải (2) đưa vào máy đập hàm (3). Sau khi đập, nguyên liệu thạch cao có kích thước $D = (30 \div 40)$ mm được băng tải (4) đưa vào phiến (5) của máy đập búa (6). Tại đây nguyên liệu được đập đến kích thước $D = (10 \div 15)$ mm. Nguyên liệu sau quá trình gia công đập được gầu nâng (7) đưa vào bunker chứa (9) của máy tiếp liệu (8) để đưa nguyên liệu đá thạch cao vào máy nghiền bi (10). Khí nóng từ buồng đốt (13) có nhiệt độ $(600 \div 700)^{\circ}\text{C}$ được đưa vào máy nghiền bi để sấy và đốt nóng nguyên liệu. Trong máy nghiền bi, đá thạch cao được nghiền mịn, được sấy và đốt nóng đồng thời. Do tiếp xúc với hơi nóng và hơi nước (từ nguyên liệu thoát ra) ở nhiệt độ cao trong môi trường lưu thông áp suất nên đá thạch cao được phân giải chủ yếu tạo thành dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, một phần ở dạng βCaSO_4 gần nước. Trong quá trình vận chuyển cùng với dòng khí và làm nguội tại bunker chứa, các dạng thạch cao βCaSO_4 gần nước sẽ hút nước và $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sẽ mất nước để chuyển hóa hoàn toàn thành dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Bột thạch cao được nghiền mịn từ máy nghiền bi (10) theo dòng khí nóng đi qua thiết bị phân ly (12). Tại thiết bị phân ly, các hạt lớn được đưa trở lại đầu máy nghiền, các hạt nhỏ theo dòng khí nóng đi vào các hệ thống lọc bụi (14 và 15). Tại hệ thống lọc bụi này, thạch cao được tách ra khỏi dòng khí và được vít tải (17) đưa vào bunker làm nguội (18). Từ bunker (18) bột sản phẩm thạch cao được vít tải (19) và gầu

nặng (20) đưa vào bunke chứa sản phẩm (21). Dòng khí thải sau khi đi qua hệ thống lọc bụi được đưa ra ngoài môi trường nhờ quạt hút (16) có nhiệt độ từ $(120\div130)^{\circ}\text{C}$. Để đạt được 1 tấn sản phẩm thạch cao xây dựng theo phương pháp sấy - nghiền - nung đồng thời phải tiêu tốn $40\div50$ kg than và $30\div35$ kWh.

1.3.3. Sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp nung nguyên liệu dạng cục

Sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp nung nguyên liệu dạng cục thường thực hiện theo sơ đồ dây chuyền công nghệ như hình 1.7.



Hình 1.7. Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất thạch cao dạng cục.

Đá thạch cao từ bunke chứa (1) qua tiếp liệu (2) và băng tải (3) được đưa vào máy đập (4). Cục thạch cao sau khi đập nhờ gầu nâng (5) và vận chuyển (6) đưa vào lò quay (12). Nhiên liệu than từ bunke (9) qua tiếp liệu (10) được đưa vào buồng đốt. Khí nóng từ buồng đốt (11) được dẫn vào lò nung (12) cùng chiêu với nguyên liệu thạch cao. Lò quay nung thạch cao thường được lắp đặt với góc nghiêng $(3\div5)^{\circ}$ và quay với tốc độ $(2\div3)$ v/phút. Nguyên liệu đá thạch cao đưa vào lò thường có đường kính $(10\div20)$ mm. Đá thạch cao sau khi gia công nhiệt theo ống dẫn (13) đưa vào gầu nâng (16), nhờ ống dẫn (14) đổ vào bunke (15). Từ đây nhờ tiếp liệu, đá thạch cao được đưa vào nghiền mịn trong máy nghiền (21), sau đó nhờ hệ thống nạp liệu (22) đưa vào gầu nâng (23), nhờ vận chuyển (24) đưa vào bunke (25). Khí nóng lẫn vật liệu từ lò quay đi ra được đưa vào hệ thống lọc bụi (17) để tách bụi và lắng trong các phễu (19) để vận chuyển vào bunke sản phẩm thạch cao (25). Khí thải nhờ quạt (18) đẩy ra ngoài trời. Sản phẩm thạch cao từ bunke (25), nhờ tiếp liệu (26), gầu nâng (27) và vít vận chuyển (28) đưa vào bunke sản phẩm (29).

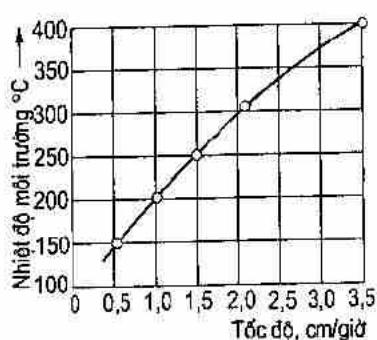
Năng suất lò quay thường từ 5 đến 15 tấn/giờ. Nhiệt độ của khí nóng đưa vào lò khoảng $(600 \div 700)^\circ\text{C}$ và thải ra ngoài không khí khoảng $(160 \div 180)^\circ\text{C}$. Dây chuyền công nghệ sản xuất thạch cao xây dựng theo phương pháp này dễ dàng tự động hóa được toàn bộ quá trình sản xuất. Tiêu hao nhiên liệu cho 1 tấn sản phẩm là $(40 \div 45)$ kg than và điện năng là $(20 \div 25)$ kWh. Chỉ tiêu tiêu hao nguyên liệu, nhiên liệu và điện năng khi sản xuất 1 tấn sản phẩm các loại chất kết dính vô cơ đưa ra trong bảng 1.1.

Bảng 1.1. Chỉ số tiêu hao nguyên liệu, nhiên liệu và điện năng cho 1 tấn sản phẩm chất kết dính xi măng, vôi và thạch cao

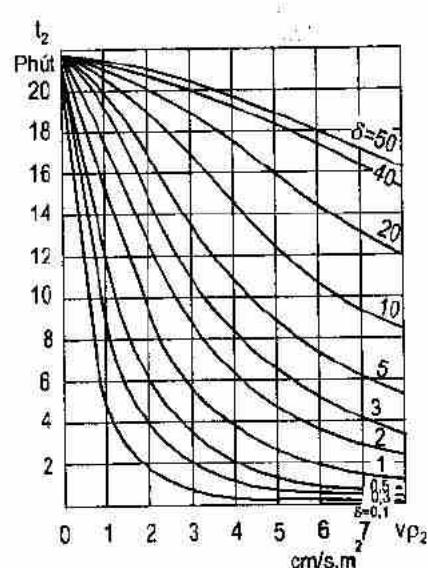
Loại sản phẩm	Lượng tiêu hao cho 1 tấn sản phẩm		
	Nguyên liệu (tấn)	Than (kg)	Điện năng (kWh)
Xi măng poóc lăng PC30	1,5	180	100
Vôi (CaO)	1,7	140	15
Thạch cao xây dựng	1,25	45	23

Với lò quay sử dụng khí nóng có nhiệt độ $900 - 1100^\circ\text{C}$, nhiệt độ khí thải từ $170 - 180^\circ\text{C}$, thời gian lưu vật liệu trong lò là 45- 50 phút khi kích thước vật liệu nạp vào lò là 2-25 mm.

Thời gian gia công nhiệt đá thạch cao trong lò quay phụ thuộc vào kích thước vật liệu, nhiệt độ gia công. Tốc độ dịch chuyển của vùng đêhydrat đá thạch cao kích 30mm khi nung có thể xác định theo biểu đồ trên hình 1.8.



Hình 1.8. Tốc độ dịch chuyển của vùng đêhydrat của đá thạch cao



Hình 1.9. Sự phụ thuộc của thời gian gia công nhiệt vào tốc độ khí và kích thước vật liệu trong lò sấy thùng quay

Để tăng quá trình trao đổi nhiệt giữa khí và vật liệu, tốc độ quay hớp lý của thùng quay là 5 vòng/phút và thùng quay được đặt nghiêng một góc 2- 2,5%.

Khi sử dụng đá thạch cao kích thước khác nhau, thời gian gia công nhiệt đá thạch cao trong lò quay sẽ khác nhau được thể hiện trên biểu đồ hình 1.9.

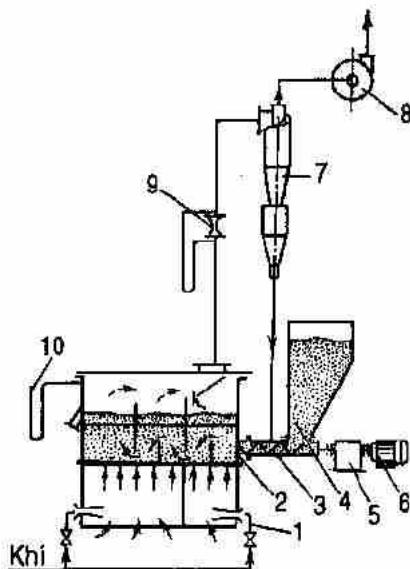
1.3.4. Phương pháp sản xuất chất kết dính thạch cao trong lò tầng sôi

Một phương pháp sản xuất chất kết dính thạch cao có chất lượng tốt, năng suất cao và có mức độ tự động hóa cao là nung thạch cao trong lò tầng sôi có năng suất đến 5 tấn/giờ (hình 1.10). Thiết bị này gồm có buồng đêhydrat hoá kết hợp với buồng đốt. Bột thạch cao nghiên mịn đưa vào bún ke 4 được vít vận chuyển 3 đưa vào buồng nung ở trạng thái tầng sôi. Nhờ các vách ngăn thẳng đứng có lỗ ở phía dưới của buồng đêhydrat, thạch cao dần dần chuyển từ khoang này sang khoang khác. Từ khoang thứ 3, thạch cao đã nung được đưa vào bún ke chứa sản phẩm. Nhiệt độ khí đi vào lớp thạch cao từ 900 - 1000°C và đi ra ngoài có nhiệt độ từ 130 - 150°C. Nhiệt độ vật liệu ở phía tiếp liệu khoảng 120°C và vật liệu đi ra có nhiệt độ 180°C.

Chất lượng của thạch cao điều chế được điều chỉnh chủ yếu bằng thời gian lưu vật liệu trong buồng nung, lượng bột thạch cao được vít vận chuyển đưa vào. Để điều chế thạch cao xây dựng loại 1, vật liệu cần phải gia công trong buồng nung không nhỏ hơn 60- 70 phút. Thiết bị nhiệt loại tầng sôi khi làm việc với nhiên liệu khí tiêu tốn đến 32 kg nhiên liệu tiêu chuẩn cho 1 tấn sản phẩm thạch cao.

1.3.5. Hệ thống lọc bụi trong công nghệ sản xuất thạch cao

Trong công nghệ sản xuất thạch cao, người ta thường sử dụng hệ thống lọc bụi để thu hồi sản phẩm và làm sạch khí thải ra môi trường. Hệ thống lọc bụi này gồm các thiết bị như buồng lắng, cyclon lọc bụi, lọc bụi tay áo và lọc bụi điện trường.



Hình 1.10. Sơ đồ thiết bị nung thạch cao ở trạng thái tầng sôi

1. Ống dẫn khí; 2. Thiết bị cấp khí; 3. Vít tải tiếp liệu;
4. Bunke; 5. Giảm tốc; 6. Động cơ; 7. Cyclon;
8. Quạt gió; 9. Van điều chỉnh; 10. Nanômét.

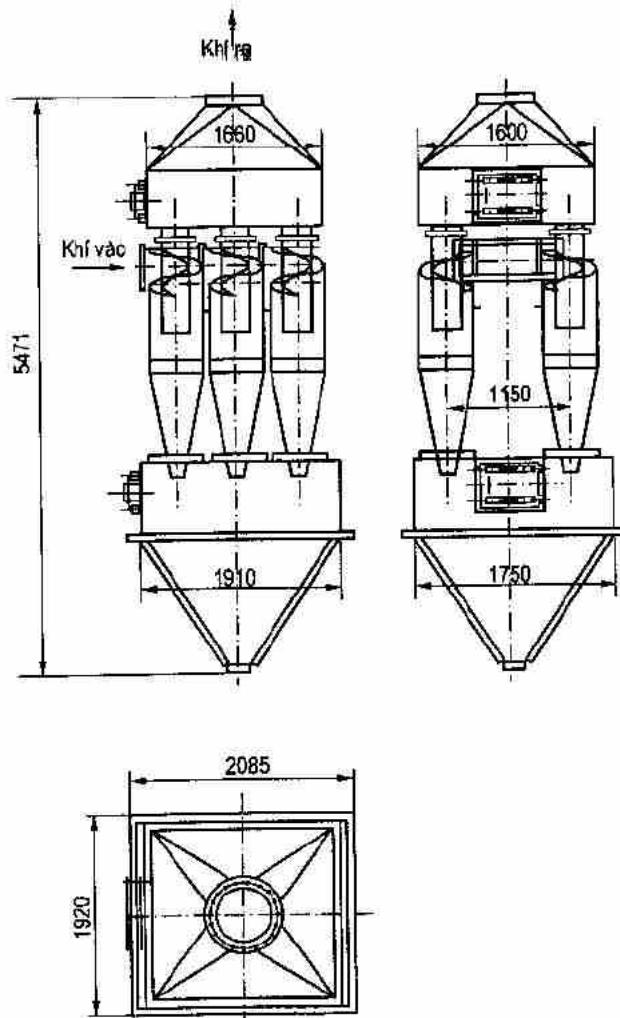
1.3.4.1. Buồng lọc bụi

Buồng lọc bụi là thiết bị có dạng hình hộp chữ nhật làm bằng kim loại hay bê tông cốt thép, phía dưới có bunke chứa để thu hồi bụi. Buồng lọc bụi làm việc theo nguyên tắc là dòng hỗn hợp đi từ ống dẫn có kích thước nhỏ tốc độ lớn, sang buồng có kích thước lớn làm tốc độ dòng khí giảm đột ngột nên các hạt bụi sẽ tách ra và rơi xuống bunke chứa còn dòng khí tiếp tục đi ra ngoài thiết bị. Thiết bị này chỉ thu hồi được các hạt có kích thước và khối lượng lớn, nên hiệu suất làm việc của thiết bị thấp, chỉ mang tính chất lọc sơ bộ.

1.3.4.2. Xyclon lọc bụi

Xyclon lọc bụi là loại thiết bị có hiệu suất lọc bụi cao hơn buồng lọc bụi (hình 1.11). Thiết bị được làm bằng thép, cấu tạo dạng hình trụ thẳng đứng, phía dưới dạng hình nón cụt và thông với bunke thu hồi bụi. Thiết bị làm việc theo nguyên tắc dòng hỗn hợp bụi khí được dẫn vào phía trên của thiết bị, đi vào thiết bị theo phương tiếp tuyến với thành xyclon, tạo nên dòng chuyển động xoáy từ trên xuống dưới, các hạt bụi va vào thành ống bị mất động năng nên tách ra khỏi dòng khí và rơi xuống xyclon để vào bunke chứa.

Hiệu suất làm việc của xyclon phụ thuộc vào nồng độ bụi trong dòng khí và đường kính của xyclon. Khi nồng độ bụi trong hỗn hợp dòng khí từ $(600 \div 700)$ g/m³ khí thì hiệu suất làm việc của xyclon có thể đạt đến 95%, nhưng khi nồng độ bụi là 10 g/m³ khí, hiệu suất lọc bụi của xyclon chỉ đạt 60%. Đường kính của xyclon càng lớn, hiệu suất lọc bụi càng giảm. Do vậy để nâng cao hiệu suất lọc bụi của xyclon người ta thường sử dụng tổ hợp nhiều xyclon (từ 2, 4, 6 hay 8 xyclon) có kích thước từ 200-1.100 mm. Nhiệt độ của hỗn hợp dòng khí không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất làm việc của xyclon. Trong công nghệ xi măng sản xuất theo phương pháp khô, lò quay có thiết bị xyclon trao đổi nhiệt, nhiệt độ của dòng hỗn hợp khí bụi trong xyclon lên đến 1100°C.

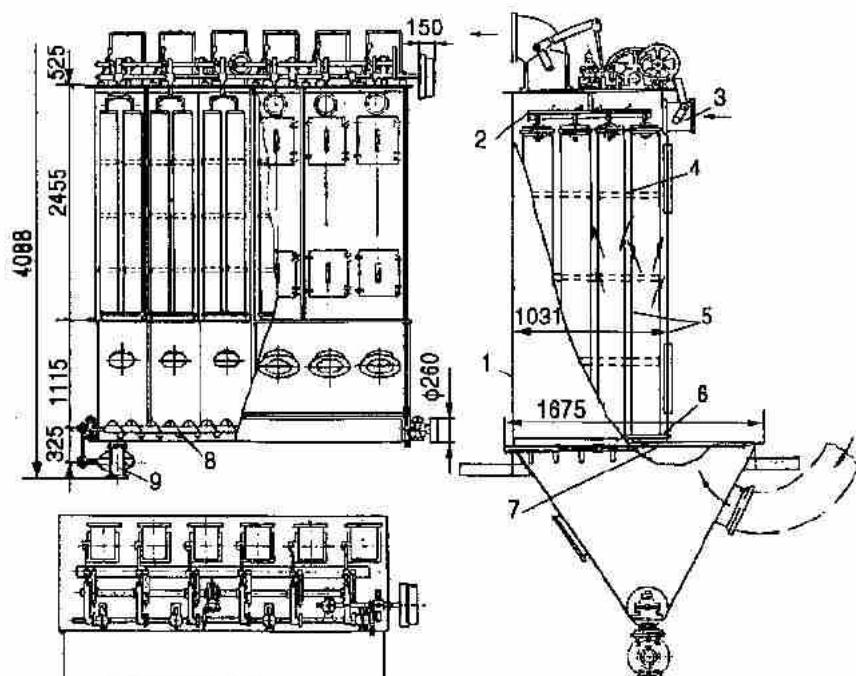


Hình 1.11. Sơ đồ thiết bị xyclon lọc bụi.

1.3.4.3. Lọc bụi tay áo

Thiết bị lọc bụi này bao gồm nhiều ống vải dạng tay áo, ghép lại với nhau và được gắn với hệ thống rung, lắc, rũ bụi thường xuyên (hình 1.12). Bên dưới thiết bị là bunke để thu hồi bụi. Hỗn hợp dòng khí đi vào các ống tay áo, các hạt bụi được giữ lại, khí được lọc sạch bụi đi qua lớp vải của ống tay áo để ra ngoài môi trường không khí. Hệ thống rung rũ bụi sẽ làm các hạt bụi tách ra và rơi xuống bunke chứa.

Hiệu suất làm việc của thiết bị này phụ thuộc vào khối lượng hỗn hợp bụi khí, vào tốc độ, nhiệt độ và độ ẩm của dòng hỗn hợp bụi khí. Khi độ ẩm của dòng bụi khí tăng, hiệu suất làm việc của thiết bị giảm rõ rệt. Với hàm lượng bụi là $15 \div 20 \text{ g/m}^3$ khí, dòng hỗn hợp bụi khí có vận tốc là $0,5 \div 3 \text{ m/giây}$ và nhiệt độ là 80°C , hiệu suất lọc bụi của thiết bị đạt ($96 \div 98\%$). Các ống tay áo lọc bụi thường được chế tạo từ sợi thuỷ tinh hay sợi bông khoáng (sợi amiăng) để thiết bị có thể làm việc ở điều kiện nhiệt độ cao.



Hình 1.12. Lọc bụi tay áo

- 1. Vỏ; 2. Tay đòn; 3. Ống dẫn không khí làm sạch; 4. Vành đỡ;
- 5. Ống tay áo; 6. Mặt ghi. 7. Ống dẫn; 8. Vít vận chuyển; 9. Van.

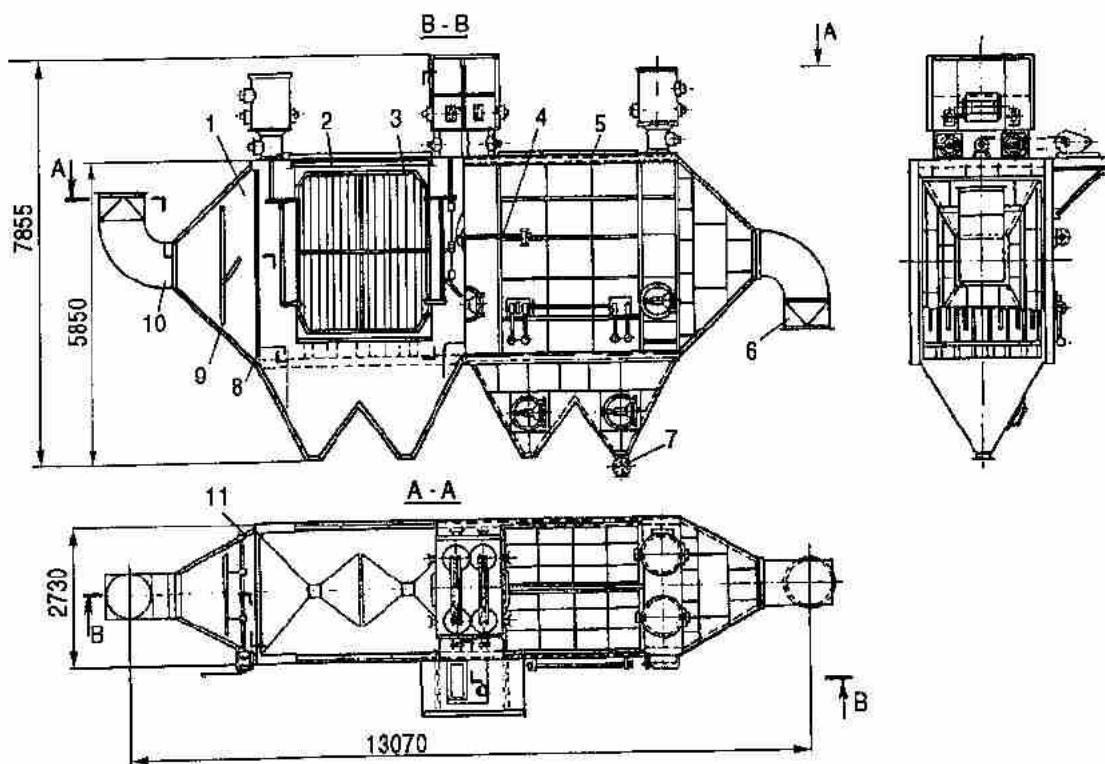
1.3.4.4. Lọc bụi điện trường

Lọc bụi điện trường là thiết bị lọc bụi hiện đại, hiệu suất lọc bụi cao, lọc bụi với khối lượng dòng bụi khí lớn, hạt bụi nhỏ và nồng độ bụi thấp (hình 1.13a).

Sơ đồ nguyên tắc cấu tạo của hệ thống lọc bụi điện trường đưa ra ở hình 1.13b. Thiết bị được cấu tạo gồm một ống hay 2 tấm kim loại tích điện dương (1) ở giữa là dây dẫn

diện âm (2). Thiết bị có thể đặt theo phương nằm ngang hay phương thẳng đứng. Nguyên tắc làm việc của thiết bị này có thể tóm tắt như sau: hai tấm kim loại hay ống dẫn có hiệu điện thế cao 90.000 Vôn, dòng hỗn hợp bụi khí đi vào thiết bị do tác động của điện trường định hướng không đổi trong hỗn hợp bụi khí sẽ xảy ra hiện tượng ion hoá, các hạt bụi tích điện âm sẽ dịch chuyển định hướng đi về phía cực dương là thành ống hay 2 bản cực kim loại, khi các hạt bụi va chạm vào thành ống hay 2 bản kim loại chúng sẽ mất tính tích điện.

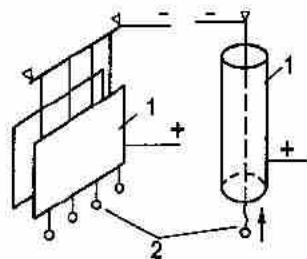
Để tách các hạt bụi người ta thường sử dụng thiết bị rung định kỳ. Năng suất của thiết bị lọc bụi điện trường phụ thuộc vào dạng thiết bị và tốc độ dòng khí. Năng suất thiết bị lọc bụi điện trường loại thẳng đứng đạt $(20 \div 26) \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{giờ}$, loại nằm ngang đạt $(28 \div 48) \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{giờ}$. Khi tốc độ dòng hỗn hợp bụi khí từ $(0,7 \div 0,8) \text{ m/giây}$ thì hiệu suất lọc bụi của thiết bị đạt $(98 \div 99)\%$. Khi tốc độ dòng bụi khí tăng đến $1,15 \text{ m/giây}$ thì hiệu suất lọc bụi của thiết bị giảm còn $(92 \div 93)\%$. Khi hỗn hợp dòng bụi khí có độ ẩm $W = (20 \div 30)\%$ ở nhiệt độ 200°C , hàm lượng bụi trong dòng khí là $(40 \div 50) \text{ g/m}^3$ khí thì độ sạch của dòng bụi khí sau khi qua thiết bị để thoát ra ngoài môi trường không khí chỉ còn 5 g bụi/m^3 khí. Điện năng tiêu tốn để lọc 1.000 m^3 hỗn hợp bụi khí của thiết bị lọc bụi điện trường là $0,4 \text{ kWh}$.



Hình 1.13a. Lọc bụi điện trường

1. Thân lọc bụi; 2.3. Điện cực; 4. Cơ cấu rung. 5. Cửa thi công. 6. Cửa khí ra;
7. Van điều tiết; 8. Mạng phân phối khí trước; 9. Mạng phân phối khí;
10. Cửa khí vào; 11. Cơ cấu tay quay của hệ thống phân phối khí.

Hình 1.13b. Sơ đồ nguyên tắc cấu tạo của thiết bị lọc bụi điện trường.



1.4. THẠCH CAO KỸ THUẬT

Thạch cao kỹ thuật là chất kết dính có thành phần chủ yếu là $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ được sản xuất từ nguyên liệu đá thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ theo phương pháp nung nguyên liệu trong thiết bị kín bằng hơi nước bão hòa có nhiệt độ và áp suất cao hay trong thiết bị lưu thông áp suất có dung dịch nước muối. Trong quá trình nung đá thạch cao, nước trong nguyên liệu thoát ra ở trạng thái lỏng. Sau khi gia công nhiệt, sản phẩm được sấy khô và nghiền mịn. Đặc điểm của thạch cao kỹ thuật là có cường độ nén cao ($R = 250 \div 300 \text{ kG/cm}^2$). Nguyên liệu để sản xuất thạch cao kỹ thuật yêu cầu có hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phải lớn hơn 90%, tốt nhất là đạt $>95\%$.

1.4.1. Sản xuất thạch cao kỹ thuật trong môi trường lỏng lưu thông áp suất

Sản xuất chất kết dính thạch cao trong môi trường nước nhằm mục đích điều chế chất kết dính thạch cao có cường độ cao. Các nghiên cứu tiến hành theo ba hướng:

Hướng thứ nhất: Gia công nguyên liệu thạch cao trong dung dịch nước muối có nhiệt độ sôi ở áp suất thường cao ($107 \div 110^\circ\text{C}$) lớn hơn nhiệt độ đêhydrat của nguyên liệu đá thạch cao là ($100 \div 105^\circ\text{C}$). Trong điều kiện này nước trong nguyên liệu đá thạch cao thoát ra ở trạng thái lỏng, các tinh thể $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ được tách ra, đặc sít lại và lớn dần lên. Dung dịch muối thường được sử dụng là muối canxi clorua (CaCl_2) hay magiê clorua (MgCl_2). Để thúc đẩy quá trình hình thành tinh thể người ta thường cho vào dung dịch ($3 \div 5\%$) phụ gia công nghệ gây mầm tinh thể dạng $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Sau thời gian gia nhiệt khoảng ($5 \div 7$) giờ, sản phẩm được đưa ra sấy khô và nghiền mịn. Độ mịn của thạch cao kỹ thuật yêu cầu đạt lượng sói trên sàng N⁰008 trong khoảng ($5 \div 10\%$). Nhược điểm của phương pháp này là cần phải rửa sản phẩm sau khi gia công bằng nước nóng (cao hơn 90°C), sự ăn mòn thiết bị gia công mạnh, chu kỳ gia công vật liệu dài đến 6 giờ. Quá trình công nghệ tiến hành theo sơ đồ:

Đập → Nghiền → Gia công nhiệt → Rửa → Sấy.

Hướng thứ hai: Gia công nhiệt nguyên liệu thạch cao dưới áp suất trong dung dịch nước của các chất hoạt tính bề mặt hay các chất điều chỉnh quá trình kết tinh ở nhiệt độ $126 \div 130^\circ\text{C}$ trong thời gian 2-3 giờ. Sơ đồ công nghệ như sau:

Đập → Nghiền → Gia công nhiệt → Sấy.

Hướng thứ ba: Điều chế thạch cao kỹ thuật trong dung dịch muối cùng với chất hoạt tính bề mặt.

Trong ba hướng trên, điều chế chất kết dính thạch cao kỹ thuật theo hướng thứ hai là phổ biến hơn cả.

1.4.2. Sản xuất thạch cao kỹ thuật trong thiết bị kín (nồi hấp)

Khi sản xuất thạch cao kỹ thuật trong thiết bị nồi hấp, nguyên liệu đá thạch cao được gia nhiệt bằng hơi nước bão hòa có nhiệt độ và áp suất cao. Mô hình sản xuất thạch cao kỹ thuật theo phương pháp này được mô tả theo hình 1.14. Cấu tạo của thiết bị là ống trụ thép (1) cao 4m, đường kính 2,2m có hệ thống nắp đậy ở phía trên để nạp liệu (2) và hệ thống tháo sản phẩm ở phía dưới (3). Bên trong thiết bị có đặt một ống hình trụ đường kính bằng 500mm có đục lỗ (4); hơi nước được đưa vào thiết bị qua hệ thống ống dẫn (7); hệ thống cơ học (8) và (9) để đóng mở cửa (5) và (3). Hơi nước bão hòa để gia nhiệt có áp suất là 1,3 atm và nhiệt độ 124°C. Thời gian gia nhiệt là 5 giờ. Trong thời gian này nước tách ra từ nguyên liệu đá thạch cao ở trạng thái lỏng và các tinh thể thạch cao kỹ thuật $\alpha\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ được hình thành ở dạng tinh thể lớn. Nước ngưng tụ và nước tách ra từ nguyên liệu thạch cao sẽ tích tụ ở dưới đáy thiết bị và được đưa ra ngoài bằng thiết bị đặc biệt. Sau quá trình gia nhiệt, hơi nước bão hòa được giảm xuống áp suất bình thường và hơi nóng được đưa vào từ ống trụ (4) có nhiệt độ (120÷140)°C để sấy sản phẩm trong thời gian khoảng (3÷5) giờ. Hơi nóng sấy thạch cao này được thoát ra ngoài thiết bị theo cửa (5) ở phía dưới thiết bị. Chu kỳ gia nhiệt sản xuất thạch cao kỹ thuật theo phương pháp công nghệ này khoảng (10÷12) giờ. Sản phẩm sau khi sấy được đưa đi nghiên mịn trong máy nghiên bi.

1.5. CHẤT KẾT DÍNH ANHYDRÍC

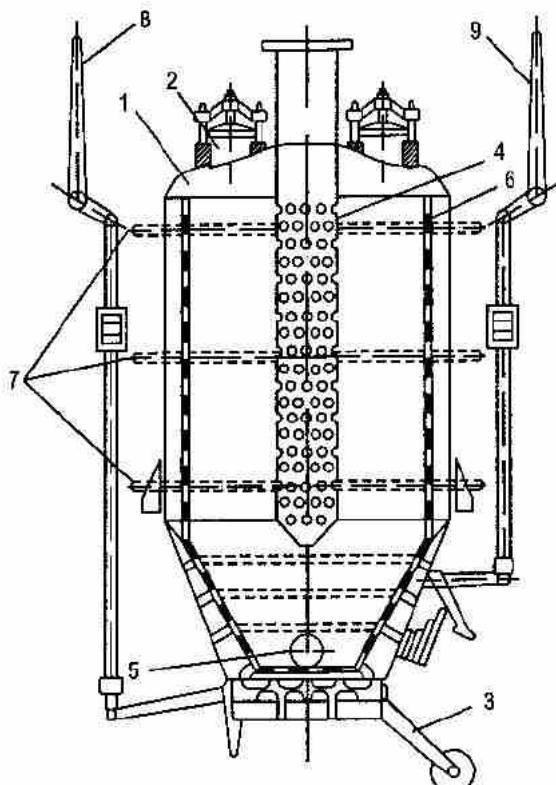
Xi măng anhydric gồm chủ yếu là anhydric không hoà tan điều chế bằng cách nung thạch cao thiên nhiên ở 600-700°C sau đó nghiên mịn với các phụ gia đóng rắn khác nhau.

Các phụ gia đóng rắn được sử dụng là các muối sun phát hòa tan của một số kim loại như Na_2SO_4 , NaHSO_4 , K_2SO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 cũng như một số chất có đặc tính kiềm như vôi, dolomít nung... Trong xi măng anhydric có thể có 3-5% vôi hay 3-8% dolomít nung. Quá trình nung đá thạch cao thường được thực hiện trong lò đứng hay lò quay.

Thạch cao nung ở nhiệt độ cao nhận được bằng cách nung thạch cao thiên nhiên ở $800-1000^{\circ}\text{C}$ sau đó nghiền mịn. Trong sản phẩm thạch cao này gồm chủ yếu là CaSO_4 và một lượng nhỏ chất đóng rắn là ôxít canxi tạo thành do sự phân huỷ của CaSO_4 hay CaCO_3 . Thành phần của thạch cao nung ở nhiệt độ cao có thể gồm:

- Anhydric không hòa tan: 75-85%.
- Ôxít canxi tự do, các hợp chất sunphát kiềm, silicát... 2-4%.
- Lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$: 8-15%.
- Các hợp chất đất sét không lớn hơn 7-10%.

Thạch cao nung ở nhiệt độ cao có chất lượng cao khi nung đá thạch cao có chứa 3-4% đolômít hay đá vôi phân bố đều trong đá và 5-7% hợp chất đất sét.



Hình 1.14. Mô hình thiết bị sản xuất thạch cao kỹ thuật

1.6. QUÁ TRÌNH ĐÔNG KẾT VÀ RẮN CHẮC CỦA CHẤT KẾT DÍNH THẠCH CAO

Khi nhào trộn với nước, chất kết dính thạch cao sẽ tạo ra một loại vữa dẻo có tính lưu động cao. Qua quá trình biến đổi hoá lý, tính dẻo của hỗn hợp mất dần và chuyển sang trạng thái quánh, quá trình này thường gọi là quá trình đông kết. Sau đó hỗn hợp chuyển sang trạng thái đặc quánh, cứng dần và bắt đầu phát triển cường độ, quá trình này gọi là quá trình rắn chắc. Do quá trình đông kết rất ngắn so với quá trình rắn chắc nên người ta gọi chung quá trình này là quá trình rắn chắc của thạch cao.

Thạch cao thuỷ hoá và đóng rắn theo phản ứng hoá học sau:



Khi $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ hydrat hoá thì toả ra một nhiệt lượng $Q = 31,7 \text{ kcal/kg}$.

Theo thuyết Baicorp (năm 1923), quá trình rắn chắc của chất kết dính thạch cao được chia làm 3 thời kỳ:

Thời kỳ thứ nhất (hay thời kỳ hoà tan): Khi nhào trộn thạch cao với nước, bề mặt các hạt thạch cao bị hoà tan dần và tạo thành dung dịch bão hoà theo phản ứng thuỷ hoá trên.

Thời kỳ thứ hai (hay thời kỳ hóa keo): Sau khi đã tạo thành dung dịch bão hòa, vì độ hoà tan của thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) (8 g/l) lớn hơn nhiều so với độ hoà tan của sản phẩm thuỷ hoá $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2 g/l), nên dung dịch bão hòa $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ trở nên quá bão hòa so với sản phẩm thuỷ hoá $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Nước tiếp tục tác dụng với $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ theo hướng trực tiếp tạo thành các tinh thể $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ có độ phân tán cao. Do gặp dung dịch quá bão hòa, các tinh thể này không thể hoà tan được vào trong dung dịch nên tách ra ở dạng phân tán nhỏ trong dung dịch, tạo cho dung dịch ở trạng thái keo phân tán. Quá trình thuỷ hoá tiếp tục, số lượng và kích thước các hạt keo càng tăng, lượng nước giảm dần do quá trình thuỷ hoá và bốc hơi nên các hạt keo xích lại gần nhau, tính dẻo của hỗn hợp mất dần và hỗn hợp chuyển sang trạng thái keo.

Thời kỳ thứ ba (gọi là thời kỳ đóng rắn và kết tinh): Thạch cao tiếp tục hút nước của thể keo để thuỷ hoá, thể keo mất dần tính dẻo và khô dần. Các tinh thể tiếp tục tách ra ngày càng nhiều, hình thành các mạng lưới tinh thể làm hỗn hợp đặc chắc và bắt đầu phát triển cường độ.

Ba thời kỳ rắn chắc của chất kết dính thạch cao xảy ra đồng thời trong hệ. Sản phẩm thạch cao sau khi đóng rắn được sấy khô thì cường độ tăng. Sự tăng cường độ này không phải do quá trình thuỷ hoá phát triển mà do sự mất nước lý học của hệ làm tăng độ đặc chắc bê mặt tiếp xúc giữa các tinh thể và làm tăng ma sát trượt giữa chúng. Khi sản phẩm khô hoàn toàn, cường độ của hệ ngừng tăng.

1.7. TÍNH CHẤT VÀ PHẠM VI SỬ DỤNG

1.7.1. Tính chất của thạch cao xây dựng và thạch cao kỹ thuật

1.7.1.1. Khối lượng riêng và khối lượng thể tích

Khối lượng riêng của các chất kết dính thạch cao dao động trong khoảng $2,6 \div 2,75 \text{ g/cm}^3$. Khối lượng thể tích ở dạng tơi xốp từ $800 \div 1.100 \text{ kg/m}^3$, ở dạng chặt là $1.200 \div 1.450 \text{ kg/m}^3$. Khối lượng riêng và khối lượng thể tích của các chất kết dính thạch cao phụ thuộc vào nguyên liệu, điều kiện sản xuất và vào dạng chất kết dính.

1.7.1.2. Lượng nước yêu cầu

Theo lý thuyết, để hydrat hoá thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ thành thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cần một lượng nước là 18,6% theo khối lượng chất kết dính $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Trong thực tế lượng nước yêu cầu để hỗn hợp thạch cao đạt được độ dẻo tiêu chuẩn (lượng nước đủ để thuỷ hoá và đạt độ dẻo cho hỗn hợp dễ thi công) với thạch cao xây dựng là $50 \div 70\%$, với thạch cao kỹ thuật $30 \div 40\%$ tính theo khối lượng chất kết dính. Lượng nước yêu cầu của chất kết dính thạch cao tăng lên sẽ làm giảm cường độ của sản phẩm thạch cao do

có lượng nước dư nhiều sẽ để lại nhiều lỗ rỗng trong sản phẩm. Để giảm lượng nước yêu cầu và tăng cường độ cho sản phẩm thạch cao người ta sử dụng các chất phụ gia tăng dẻo khi nhào trộn thạch cao với nước. Với hàm lượng 0,1÷0,3% phụ gia tăng dẻo so với khối lượng thạch cao sẽ giảm được 10÷15% lượng nước yêu cầu và tăng cường độ cho sản phẩm.

Độ mịn của chất kết dính thạch cao nằm trong khoảng $2.500\div3.000 \text{ cm}^2/\text{g}$. Khi tăng độ mịn, lượng nước yêu cầu của thạch cao sẽ tăng nhưng vẫn tăng được cường độ do hiệu quả tăng diện tích bề mặt tiếp xúc nên tăng được sự thuỷ hoá triệt để các hạt thạch cao.

1.7.1.3. Thời gian đông kết

Thạch cao xây dựng và thạch cao kỹ thuật thuộc loại chất kết dính đông kết rắn chắc nhanh. Theo GOCT 125-90, yêu cầu kỹ thuật về thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 4 phút, thời gian kết thúc đông kết từ 6-30 phút. Thạch cao kỹ thuật có thời gian bắt đầu đông kết không sớm hơn 4 phút và kết thúc đông kết sau 8÷20 phút.

Thời gian đông kết của chất kết dính thạch cao phụ thuộc vào nguyên liệu, điều kiện công nghệ sản xuất, thời gian bảo quản chất kết dính, lượng nước nhào trộn, nhiệt độ của môi trường, điều kiện nhào trộn và hàm lượng các chất phụ gia. Tăng nhiệt độ thuỷ hóa của vữa thạch cao đến $40\div45^\circ\text{C}$ sẽ làm tăng nhanh quá trình đông kết và tăng cường độ. Tốc độ đông kết của chất kết dính thạch cao sẽ giảm khi nhiệt độ tăng quá giới hạn trên, đặc biệt khi nhiệt độ đạt đến $90\div100^\circ\text{C}$ thì quá trình đông kết rắn chắc của vữa thạch cao sẽ bị ngừng trệ do khi nhiệt độ môi trường thuỷ hoá cao, độ hoà tan của thạch cao 2 phân tử nước sẽ lớn hơn độ hoà tan của thạch cao 0,5 phân tử nước, nên quá trình thuỷ hóa của thạch cao 0,5 phân tử nước không thực hiện được, vữa thạch cao sẽ không có quá trình đông kết đóng rắn. Quá trình đông kết của vữa thạch cao sẽ giảm nếu đưa vào vữa các cốt liệu như cát, xi, mùn cưa... Để điều chỉnh thời gian đông kết rắn chắc của chất kết dính thạch cao, người ta thường sử dụng phụ gia. Các loại phụ gia được chia làm 5 nhóm chính:

Nhóm 1: bao gồm các loại phụ gia điện phân mạnh, hay điện phân yếu và các loại phụ gia làm thay đổi độ hoà tan của $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$. Các phụ gia như NaCl , KCl , Na_2SO_4 ... có tác dụng làm tăng độ hoà tan của $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ trong môi trường nước nên rút ngắn được thời gian đông kết của thạch cao. Các phụ gia như amôniác, rượu etilic làm giảm độ hoà tan trong nước của $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ nên kéo dài được thời gian đông kết của chất kết dính thạch cao.

Nhóm 2: bao gồm các phụ gia là các hợp chất khó tan tạo thành màng mỏng bền vững lên bề mặt các hạt $\text{CaSO}_4\cdot0,5\text{H}_2\text{O}$ làm chậm quá trình thuỷ hóa đông kết của thạch cao như các phụ gia axit boríc, natri phốtphat.

Phụ gia nhóm 1 và nhóm 2 có tính "hiệu quả kế cận", nếu hàm lượng sử dụng trên hay dưới tỷ lệ thích hợp, hiệu quả tác dụng của phụ gia đều giảm. Vì vậy khi sử dụng cần phải xác định tỷ lệ đó và thường xác định bằng thực nghiệm. Hàm lượng phụ gia thích hợp thường nằm trong khoảng 2÷3% khối lượng chất kết dính thạch cao.

Nhóm 3: bao gồm các loại phụ gia làm trung tâm kết tinh ban đầu cho các tinh thể $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ như $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaH.PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$... thường được gọi là phụ gia gây mầm tinh thể. Các phụ gia này có tác dụng kích thích quá trình hình thành các mầm tinh thể thạch cao làm tăng nhanh quá trình đông kết rắn chắc của chất kết dính thạch cao.

Nhóm 4: bao gồm các loại phụ gia hoạt tính bề mặt có tác dụng làm giảm tốc độ tạo thành mầm tinh thể do chúng tạo thành lớp màng mỏng hấp thụ lên bề mặt các hạt $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ngăn cản quá trình thuỷ hoả. Vì vậy các phụ gia này làm chậm quá trình đông kết của vữa thạch cao, đồng thời có tác dụng tăng dẻo cho hỗn hợp, làm giảm lượng nước nhào trộn và tăng cường độ cho sản phẩm. Các chất phụ gia này thường được gọi là chất phụ gia tăng dẻo như bã rượu sunfit, dịch kẽm đen, kêratin, keo vôi...

Nhóm 5: là phụ gia hỗn hợp, sử dụng kết hợp các phụ gia của các nhóm trên.

1.7.1.4. Cường độ

Các chất kết dính thạch cao có cường độ cơ học khác nhau. Theo ГОСТ 125-90 căn cứ vào độ nghiền mịn, cường độ thạch cao xây dựng được phân làm 3 nhóm như đưa ra trong bảng 1.2.

Bảng 1.2. Cường độ của thạch cao xây dựng

Các chỉ tiêu	Loại 1	Loại 2	Loại 3
- Độ nghiền mịn: lượng sót trên sàng №02 tính theo % không lớn hơn:	15	20	30
- Cường độ uốn sau 1,5h tính theo kG/cm^2 không nhỏ hơn:	27	22	17
- Cường độ nén sau 1,5h tính theo kG/cm^2 không nhỏ hơn:	55	45	35

Cường độ uốn và nén của thạch cao xây dựng được xác định theo mẫu ($4 \times 4 \times 16$) cm chế tạo bằng cách nhào trộn chất kết dính thạch cao với lượng nước tiêu chuẩn, mẫu sau khi tạo khuôn được bảo dưỡng trong môi trường không khí tại nhiệt độ phòng với thời gian 1,5h. Mẫu thạch cao sau thời gian bảo dưỡng, nếu được sấy khô đến khối lượng không đổi ở nhiệt độ $<70^\circ\text{C}$ thì cường độ của mẫu có thể tăng gấp 2÷2,5 lần.

Cường độ của thạch cao kỹ thuật được xác định bằng thí nghiệm với mẫu chất kết dính thạch cao hình lập phương ($7,07 \times 7,07 \times 7,07$) cm được đúc với lượng nước tiêu chuẩn, bảo dưỡng sau 1 ngày trong môi trường không khí và nhiệt độ phòng. Mác của thạch cao kỹ thuật được xác định theo bảng 1.3.

Bảng 1.3. Mác của chất kết dính thạch cao kỹ thuật

Mác thạch cao	Cường độ nén sau 1 ngày (kG/cm ²)	Cường độ uốn (kG/cm ²)	
		Sau 1 ngày	Sau khi sấy khô
200	200	20	27
250	250	22	32
300	300	25	35
350	350	28	40
400	400	31	43
450	450	34	46
500	500	37	50

Cường độ của chất kết dính thạch cao phụ thuộc vào nhiều yếu tố như chất lượng của chất kết dính, dạng và lượng chất dây sử dụng, tỷ lệ nước nhào trộn, mức độ lèn chát, thời gian bảo quản, điều kiện bảo dưỡng.... Thời gian bảo quản ảnh hưởng đến cường độ thạch cao. Cường độ của chất kết dính thạch cao tăng trong thời gian từ 2÷4 tuần lễ đầu vì trong thời gian đầu bảo quản, thạch cao hút ẩm trong không khí và thuỷ hoá trên bề mặt tạo thành một màng mỏng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bao bọc quanh các hạt thạch cao nên thạch cao đông kết và rắn chắc chậm, lượng nước yêu cầu giảm do vậy cường độ tăng. Tuy nhiên nếu kéo dài thời gian bảo quản sẽ dẫn đến lượng thạch cao bị thuỷ hoá nhiều, màng thạch cao 2 phân tử nước quá dày, vữa thạch cao đông kết rắn chắc và kém dẻo nên phải cần nhiều nước, cường độ thạch cao giảm đáng kể. Hiện tượng này gọi là hiện tượng "lão hoá" của thạch cao. Để tránh hiện tượng lão hoá này, thạch cao phải được bảo quản trong điều kiện khô ráo, kín, không tiếp xúc với môi trường không khí. Cường độ của chất kết dính thạch cao phụ thuộc nhiều vào lượng nước nhào trộn. Lượng nước nhào trộn tăng, cường độ sẽ giảm. Với lượng nước nhào trộn 70% được giảm xuống 40%, cường độ của mẫu thạch cao sẽ tăng lên từ 2,5÷3 lần. Tăng độ lèn chát khi tạo hình cũng có tác dụng tăng cường độ sản phẩm. Cường độ kháng kéo của thạch cao thường nhỏ hơn cường độ kháng nén khoảng 6÷9 lần.

Ảnh hưởng lớn nhất đến cường độ của sản phẩm thạch cao đúc rót hay vữa chính là tỷ lệ nước nhào trộn được đánh giá thông qua khối lượng thể tích của sản phẩm đã rắn chắc. Sự phụ thuộc giữa cường độ và khối lượng thể tích của sản phẩm thạch cao khi rắn chắc được biểu diễn theo công thức:

$$R_n = K \cdot m_v^{3,1} \text{ kG/cm}^2.$$

Hệ số K có giá trị bằng giới hạn cường độ của mẫu khi khối lượng thể tích bằng 1. Khi khối lượng thể tích của sản phẩm thạch cao càng lớn, có nghĩa là lượng nước nhào trộn càng nhỏ, cường độ của sản phẩm thạch cao càng lớn. Các loại chất kết dính thạch cao khác nhau, giá trị của hệ số K sẽ khác nhau. Đối với thạch cao xây dựng hệ số K bằng khoảng 74, đối với thạch cao tạo hình thì giá trị của K = 100-110. Khối lượng thể tích, cường độ, độ rỗng và lượng nước hấp thụ phụ thuộc vào tỷ lệ nước/thạch cao. Đối với mỗi loại thạch cao (công nghệ và nguyên liệu khác nhau), mối quan hệ giữa các đại lượng này có thể biểu diễn bởi các đường khác nhau, tuy nhiên dạng chung của đường biểu diễn là không thay đổi. Cường độ của bê tông thạch cao xác định theo công thức:

$$R_b = K_b \times A \{ (G/N.a) - 0,5 \} : \{ G_1/N_1 - 0,5 \}$$

Trong đó:

R_b - cường độ nén của mẫu bê tông thạch cao (kG/cm^2) được sấy đến khối lượng không đổi ở 50°C ;

A - giới hạn cường độ hồ thạch cao có độ đặc tiêu chuẩn, kG/cm^2 ;

G/N - tỷ lệ thạch cao:nước của bê tông thạch cao (theo khối lượng);

G_1/N_1 - tỷ lệ thạch cao: nước của hồ thạch cao với độ đặc tiêu chuẩn;

a - hệ số lấy bằng 1,3 khi sử dụng chất đầy nặng và bằng 1 khi sử dụng chất đầy nhẹ;

K_b - hệ số phụ thuộc vào kích thước của mẫu, khối lượng của chất đầy như ở bảng 1.4.

Bảng 1.4: Giá trị của hệ số K_b

Kích thước mẫu, mm	Hệ số K_b	
	Chất đầy nặng	Chất đầy nhẹ
70,7x70,7x70,7	1,00	0,70
100x100x100	0,90	0,65
150x150x150	0,80	0,55
200x200x200	0,75	0,50

Bảng 1.5: Yêu cầu kỹ thuật của chất kết dính thạch cao
sử dụng cho công nghiệp gốm sứ

Các chỉ số	Loại 1	Loại 2
- Độ nghiên mịn: + Còn lại trên sàng 02, %, không lớn hơn	0,5	1,5
+ Còn lại trên sàng 0085, %, không lớn hơn	2,5	7,5
- Tốc độ đông kết, phút:		

Bảng 1.5: (tiếp theo)

Các chỉ số	Loại 1	Loại 2
+ Bắt đầu: không sớm hơn	8	6
+ Kết thúc:		
Không sớm hơn	15	10
Không chậm hơn	25	25
Giới hạn cường độ của mẫu, kG /cm ² , không nhỏ hơn		
+ Khi uốn		
Sau 1 ngày	13	11
Sau khi sấy đến khối lượng không đổi	23	21
+ Khi nén:		
Sau 1 ngày	75	65
Sau khi sấy đến khối lượng không đổi	160	145
- Sự dãn nở thể tích, %, không lớn hơn	0,15	0,15
- Các hợp chất không hòa tan, %, không lớn hơn	0,50	1,0
- Lượng nước hấp thụ, %, không nhỏ hơn	30	30

Bảng 1.6. Đặc tính cường độ của chất kết dính thạch cao
sử dụng cho công nghiệp gốm sứ

Máy	Giới hạn cường độ kG/cm ²		
	Khi nén mẫu khô	Khi uốn	
		Sau 1 ngày	Mẫu sấy khô
200	200	20	27
250	250	22	32
300	300	25	35
350	350	28	40
400	400	31	43

Trong môi trường không khí, sản phẩm thạch cao hút ẩm làm suy giảm cường độ. Trong không khí có độ ẩm 6÷10%, sản phẩm thạch cao hút ẩm đạt đến độ ẩm 0,5÷1%, cường độ suy giảm còn 60÷70% cường độ của sản phẩm ở trạng thái khô. Tiếp tục tăng độ ẩm của sản phẩm lên W = 10÷15% thì cường độ giảm xuống còn 50%. Khi tăng độ ẩm đến bão hòa thì cường độ giảm xuống còn 35÷40% so với cường độ ở trạng thái khô.

Sản phẩm thạch cao có tỷ lệ nước nhào trộn càng ít thì sự suy giảm cường độ do độ ẩm càng nhỏ. Các mẫu sản phẩm bị ẩm sau khi được sấy khô có thể khôi phục được hầu như hoàn toàn cường độ ban đầu. Khả năng chịu nước của sản phẩm thạch cao được đánh giá qua hệ số mềm là tỉ số giữa cường độ của mẫu bão hòa nước trên cường độ của mẫu khô ở trạng thái sấy đến khối lượng không đổi. Hệ số mềm của thạch cao nằm trong khoảng 0,3÷0,45, phụ thuộc vào tính chất của thạch cao và độ đặc chắc của sản phẩm. Với phương thức tạo hình cứng, lượng nước nhào trộn ít thì hệ số mềm của sản phẩm thạch cao có thể đạt 0,4÷0,5. Vật liệu chịu nước có hệ số mềm là 0,75 nên chất kết dính thạch cao không bền trong môi trường nước. Cường độ của thạch cao cũng bị giảm khi nhào trộn với cốt liệu. Với cốt liệu hữu cơ cường độ giảm nhiều hơn so với cốt liệu vô cơ.

Yêu cầu kỹ thuật của các dạng chất kết dính thạch cao khác nhau là khác nhau. Yêu cầu kỹ thuật của chất kết dính thạch cao sử dụng trong công nghiệp gốm sứ và trong y tế được thể hiện trên bảng 1.5; 1.6 và 1.7.

**Bảng 1.7. Yêu cầu đối với thạch cao y tế
(theo tiêu chuẩn Liên Xô 4746-49)**

Các chỉ số	Loại 1	Loại 2
- Độ nghiên mịn:		
+ Còn lại trên sàng 02, %, không lớn hơn	8	15
+ Còn lại trên sàng 075, %,	0	0
- Tốc độ đông kết, phút:		
+ Bắt đầu: không sớm hơn	4	4
+ Kết thúc: Không chậm hơn	10	10
- Giới hạn cường độ khi uốn, kG /cm ² , không nhỏ hơn	7	7
+ Sau 1 ngày	14	14
+ Sau 7 ngày		

1.7.1.5. Tính biến dạng

Trong quá trình đông kết rắn chắc, sản phẩm thạch cao nở thể tích khoảng 0,5÷1%. Sự tăng thể tích ở mức độ thấp như vậy không ảnh hưởng đến quá trình rắn chắc của sản phẩm mà ngược lại trong một số trường hợp rất có lợi. Trong sản xuất sản phẩm thạch cao theo phương pháp đúc rót, sự nở thể tích có tác dụng lấp đầy khuôn mẫu, đảm bảo độ chính xác và hình dáng cho sản phẩm. Độ nở của thạch cao xây dựng phụ thuộc vào hàm lượng anhydric hòa tan có lẫn trong sản phẩm thạch cao. Khi đông kết rắn chắc, anhydric hòa tan nở thể tích từ 0,7÷0,8% trong khi đó của $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ nở thể tích ít

hơn (từ $0,15\div0,5\%$), vì vậy độ nở của thạch cao tăng theo hàm lượng anhydritic. Thạch cao kỹ thuật có độ nở thể tích là khoảng $0,2\%$. Để giảm độ nở thể tích, trong quá trình nghiên thạch cao người ta đưa vào $1\% \text{ CaCO}_3$ thì độ nở của thạch cao sẽ giảm xuống còn $0,08\div0,10\%$. Nếu giảm lượng nước nhào trộn và sử dụng phụ gia làm chậm thời gian đông kết thì độ nở của thạch cao cũng giảm đi.

Thạch cao sau khi rắn chắc có sự giảm độ ẩm từ $5\div10\%$ xuống còn $1\div2\%$ thì sản phẩm thạch cao sẽ co thể tích khoảng $0,05\div0,10\%$. Sự co thể tích của sản phẩm thạch cao sau khi đóng rắn sẽ gây nên các ứng suất làm nứt nẻ sản phẩm. Để giảm độ co của thạch cao người ta thường trộn thạch cao với các sợi khoáng, sợi thuỷ tinh. Sản phẩm thạch cao đã đóng rắn có khả năng xuất hiện biến dạng dẻo dưới tác dụng của tải trọng. Khi sản phẩm khô thì biến dạng dẻo tương đối nhỏ, khi độ ẩm tăng thì biến dạng dẻo tăng nhưng không thuận nghịch. Biến dạng dẻo của sản phẩm thạch cao sau khi đóng rắn giảm dần theo thời gian.

1.7.1.6. Độ bền của thạch cao

Chất kết dính thạch cao bền trong môi trường không khí. Khi chịu tác dụng của môi trường nước, đặc biệt ở nhiệt độ thấp hoặc hơi nước bão hòa thì cường độ của chúng bị giảm nhanh và bị phá hoại. Tính bền của sản phẩm thạch cao tăng khi tăng độ đặc chắc và sử dụng các loại phụ gia tổng hợp kị nước. Sản phẩm thạch cao có khả năng chịu được nhiệt độ cao trong thời gian khoảng $6\div8$ giờ. Do độ pH thấp ($\text{pH} = 6,5\div7,5$) nên chất kết dính thạch cao không có khả năng bảo vệ cốt thép.

1.7.2. Phạm vi sử dụng

Chất kết dính thạch cao được sử dụng trong nhiều ngành kinh tế quốc dân. Trong xây dựng, thạch cao xây dựng và thạch cao kỹ thuật được sử dụng làm vữa trát, vữa trang hoàng, làm các sản phẩm trang trí kiến trúc nội thất, các chi tiết kiến trúc ... Do đặc điểm khi đóng rắn thạch cao ít co ngót, đảm bảo độ chính xác kích thước nên trong công nghệ gốm sứ, thạch cao thường được sử dụng để làm khuôn mẫu. Đặc biệt khi sử dụng làm khuôn mẫu cho phương pháp tạo hình đúc rót vì ngoài ưu điểm về độ chính xác của khuôn mẫu, sản phẩm của thạch cao còn có độ rỗng lớn nên chúng dễ hút nước của hô nguyên liệu. Chất kết dính thạch cao còn được sử dụng trong y tế, trong công nghiệp chế tạo máy, trong mĩ thuật tạo hình, làm mô hình... Trong công nghệ xi măng, đá thạch là loại phụ gia quan trọng để điều chỉnh thời gian đông kết rắn chắc của xi măng và các chất kết dính vô cơ khác. Ngoài ra, thạch cao còn là chất kết dính gốc để tạo nên các chất kết dính vô cơ khác.

Chương 2

CHẤT KẾT DÍNH VÔI

2.1. PHÂN LOẠI VÔI

Vôi là sản phẩm được sản xuất bằng cách nung đá cacbonát canxi hay đá cacbonát manhêgi đến nhiệt độ phản giải hoàn toàn khí CO_2 . Thành phần chủ yếu của vôi là CaO . Theo phạm vi sử dụng, người ta có thể chia sản phẩm vôi làm 5 loại là vôi cục (vôi chưa tói), vôi bột chưa tói (bột vôi sống), vôi bột hydrat (bột vôi chín), vữa vôi (vôi nhuyễn) và vôi cacbonát.

Vôi cục là sản phẩm nhận được sau khi nung đá cacbonát bao gồm các cục vôi có kích thước khác nhau. Thành phần hóa học chủ yếu của vôi cục là CaO và MgO tự do. Trong vôi cục có thể còn có một lượng nhỏ CaCO_3 , canxi silicát, canxi alumoferrit và canxi aluminat.

Vôi bột chưa tói là sản phẩm nghiền mịn của vôi cục, bởi vậy nó có thành phần hóa tương tự như vôi cục để sản xuất chúng.

Vôi hydrat là bột vôi tói phân tán mịn sản xuất bằng cách tói vôi cục với lượng nước vừa đủ hay tói bằng hơi nước để chuyển canxi ôxít và manhêgi ôxít thành các hợp chất hydrat. Thành phần hóa học chủ yếu của vôi hydrat là $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và một lượng nhỏ CaCO_3 và MgCO_3 .

Vữa vôi là sản phẩm nhận được khi tói vôi cục với lượng nước dư để chuyển CaO và MgO thành các hydrat và tạo nên hỗn hợp vữa vôi có chứa 50÷60% $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ và 40÷50% nước.

Vôi cacbonát được sản xuất bằng cách nghiền mịn vôi cục với đá vôi cacbonát tạo thành hỗn hợp vôi nghiền có chứa hàm lượng CaO và MgO lớn hơn 30%, lượng CaCO_3 nhỏ hơn 70%.

Thành phần MgO trong vôi có ảnh hưởng lớn đến các tính chất của sản phẩm và sự hydrat hóa của vôi. Khi hàm lượng MgO trong vôi $\leq 5\%$ thì ít ảnh hưởng đến các tính chất của vôi, nhưng khi MgO vượt quá 5% sẽ làm giảm mạnh khả năng thuỷ hóa của vôi. Vì vậy căn cứ vào hàm lượng MgO , người ta chia vôi ra làm các loại sau:

- Vôi ít manhêgi khi hàm lượng $\text{MgO} < 5\%$.
- Vôi manhêgi khi hàm lượng $\text{MgO} = 5 \div 20\%$.

- Vôi dolomi khi hàm lượng MgO = 20÷40%.

Theo quy phạm Việt Nam TCVN 2231-1989, vôi được phân loại theo mức yêu cầu kỹ thuật chủ yếu như sau:

- Dựa theo tốc độ tói: có loại vôi tói nhanh khi tốc độ tối nhỏ hơn 10 phút, vôi tói chậm khi tốc độ tối lớn hơn 20 phút.

- Dựa theo độ nhuyễn của vôi (là lượng vữa vôi tính bằng lít do 1 kg vôi tạo thành khi thuỷ hoả): loại vôi chất lượng cao (vôi béo) khi hàm lượng lượng vữa vôi đạt >2,4 lít; vôi chất lượng thấp (vôi gầy) khi lượng vữa vôi < 2,4 lít.

2.2. NGUYÊN LIỆU SẢN XUẤT VÔI

Nguyên liệu để sản xuất vôi chủ yếu là các loại đá vôi canxi (đá cacbonát canxi), dolomi, đá phấn, đá vỏ sò... Đó là các loại đá dạng trầm tích được phân bố rộng rãi trên khắp các miền ở nước ta. Thành phần khoáng chủ yếu của các loại nguyên liệu này là CaCO_3 và một lượng nhỏ các tạp chất như đất sét, cát thạch anh, dolomi...

Cacbonát canxi- CaCO_3 gồm CaO chiếm 56% và CO_2 chiếm 44%, thường gặp ở 2 dạng khoáng chính là canxit và aragonít. Khoáng canxit kết tinh ở hệ lục giác, các tinh thể có dạng khối mặt thoi, khối lượng riêng từ (2,6÷2,8) g/cm³, độ cứng (theo thang Morh) = 3. Ở điều kiện nhiệt độ thường, khoáng canxit hòa tan mạnh trong HCl và phân giải khí CO_2 . Khoáng aragonít là loại khoáng kết tinh ở hệ hình thoi ít phổ biến hơn khoáng canxit. Khối lượng riêng của khoáng aragonít từ (2,9÷3,1) g/cm³, độ cứng (theo thang Morh) = 3,5÷4. Khoáng aragonít khi nung đến nhiệt độ (300÷400)⁰C sẽ chuyển thành canxit và tách ra thành bột.

Đá dolomi chủ yếu ở dạng muối kép của CaCO_3 và MgCO_3 , theo lý thuyết hàm lượng CaCO_3 = 54,27% và MgCO_3 = 45,73%; thành phần hoá CaO = 30,41%, MgO = 21,87% và CO_2 = 47,2%. Khối lượng riêng của dolomi trong khoảng (2,85÷2,95) g/cm³. Trong đá dolomi thường lẫn một số tạp chất như sét, cát... Màu sắc của đá vôi canxi và dolomi phụ thuộc vào các tạp chất lẫn trong đá. Khi không lẫn tạp chất, đá thường có màu trắng, lẫn tạp chất sắt thì có màu vàng hay đỏ, lẫn tạp chất sét thì có màu xám xanh, nâu hay đen... Hàm lượng, kích thước hạt và sự phân bố của tạp chất trong nguyên liệu có ảnh hưởng tới công nghệ sản xuất vôi, việc lựa chọn lò nung, nhiệt độ và chế độ nung vôi. Khi sử dụng nguyên liệu là đá vôi sạch (lượng tạp chất ít < 2÷3%) thì nhiệt độ nung thường trong khoảng (1100÷1250)⁰C, đá vôi có lẫn tạp chất thì chọn nhiệt độ nung khoảng (900÷1150)⁰C. Thành phần hoá của nguyên liệu để sản xuất vôi thường được phân loại theo bảng 2.1.

Bảng 2.1: Thành phần hóa của nguyên liệu sản xuất vôi.

Loại đá vôi	Thành phần hóa của đá vôi (%)			Sản phẩm
	CaCO ₃	MgCO ₃	Tạp chất sét	
Đá vôi sạch	95÷100	0÷3	0÷2,5	Vôi béo
Đá vôi thường	87÷95	0÷3	3÷8	Vôi gầy
Đá phấn sạch	75÷90	0÷5	8÷25	Vôi hydrát
Đá vôi dolomi	75÷90	0÷20	0÷8	Vôi manhagi

2.3. VÔI CHUA TÔI (VÔI CỤC)

Quá trình sản xuất vôi bao gồm các công đoạn chủ yếu là khai thác và gia công đá vôi, nung đá vôi để tạo thành vôi.

2.3.1. Khai thác và gia công đá vôi

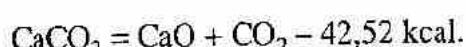
Để khai thác đá vôi, người ta thường phải loại bỏ các lớp đất và cây cỏ trên bề mặt mỏ đá, dùng phương pháp khoan và nổ mìn để phá đá. Đá khai thác được thường có kích thước khác nhau, sau đó dùng máy ủi, máy xúc đưa lên các xe goòng, ôtô hay các phương tiện vận chuyển khác đưa về nhà máy. Để đảm bảo chất lượng vôi đồng đều, đá vôi được gia công có kích thước đồng nhất bằng máy đập hàm, đập nón và phân loại đá. Hiện nay công đoạn này thường được tiến hành ngay tại mỏ đá là phương án đạt hiệu quả kinh tế nhất. Tuỳ thuộc vào loại lò nung mà có yêu cầu kích thước nguyên liệu khác nhau. Với lò đứng thường sử dụng đá có kích thước loại d = (40÷80) mm hay loại d = (80÷120) mm, với lò quay thì sử dụng đá có kích thước d = (5÷20) mm hay d = (20÷40) mm.

2.3.2. Quá trình nung vôi

Để chế tạo được vôi có chất lượng, quá trình nung vôi phải đảm bảo được hai yêu cầu cơ bản. Yêu cầu đầu tiên là phân huỷ hoàn toàn các thành phần khoáng cơ bản trong đá vôi (CaCO₃ và MgCO₃) thành CaO, MgO và CO₂. Yêu cầu thứ hai là sản phẩm vôi sau khi nung phải đạt được cấu trúc tinh thể nhỏ, lỗ rỗng hợp lý và phân bố đồng đều trong cấu trúc vôi.

2.3.2.1. Sự phản giải của đá vôi.

Phản ứng phản giải của đá vôi xảy ra theo phương trình sau:



Theo lý thuyết, để phản giải một phân tử gam CaCO₃ (100 gam) phải cần 42,52 kcal, hay để phản giải 1 kg CaCO₃ phải cần 425,2 kcal, nhưng trong thực tế phải cần đến

759,3 kcal. Đặc điểm của phản ứng phân huỷ đá vôi là phản ứng xảy ra trên bề mặt và theo cơ chế thuận nghịch. Chiều của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất riêng phần của CO_2 trong môi trường phân giải CaCO_3 . Theo định luật tác dụng khối lượng, cân bằng nhiệt động bắt đầu xảy ra ở điều kiện:

$$K_p = \frac{C_{\text{CaO}} \times C_{\text{CO}_2}}{C_{\text{CaCO}_3}}$$

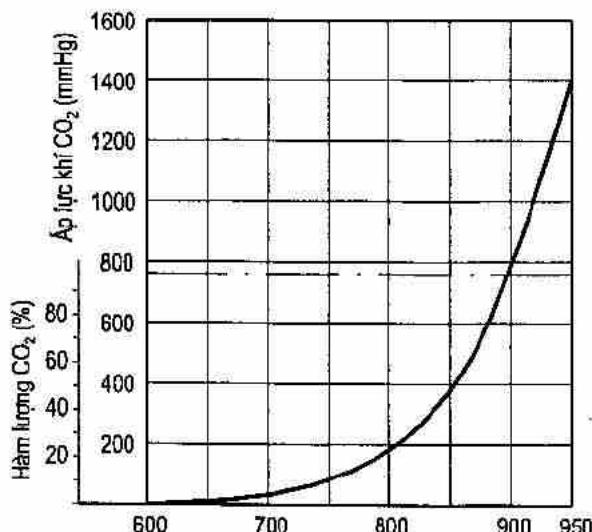
Trong đó: K_p là hệ số phân giải; C_{CaO} , C_{CO_2} , C_{CaCO_3} là nồng độ của các chất tham gia phản ứng (g/mol). Vì CaO và CaCO_3 là các chất rắn nên nồng độ của nó không đổi trong một đơn vị thể tích, do vậy hệ số phân giải chỉ phụ thuộc vào nồng độ của CO_2 theo phương trình sau:

$$K_p = C_{\text{CO}_2}$$

Vì CO_2 là chất khí nên nồng độ của nó có thể biểu diễn qua áp suất riêng phần P_{CO_2} , nên hệ số phân giải sẽ là: $K_p = P_{\text{CO}_2}$. Do vậy cân bằng nhiệt động trong hệ khảo sát được thiết lập không phụ thuộc vào lượng CaCO_3 và CaO mà chỉ phụ thuộc vào áp suất P_{CO_2} .

Đối với mỗi nhiệt độ nung sẽ có một áp suất P_{CO_2} không đổi. Trong điều kiện áp suất cân bằng CO_2 thì sự phân giải của CaCO_3 xảy ra chậm. Khi áp suất phân giải của CaCO_3 lớn hơn 1atm hay lớn hơn áp suất riêng phần của CO_2 trong môi trường, sự phân giải của CaCO_3 xảy ra mãnh liệt, áp suất đó gọi là áp suất phân giải. Sự phân giải của CaCO_3 phụ thuộc vào nhiệt độ được biểu diễn theo biểu đồ hình 2.1.

Theo biểu đồ trên thì ở nhiệt độ thường không có sự phân giải của CaCO_3 vì áp suất phân giải không đáng kể. Ở nhiệt độ $>600^\circ\text{C}$ bắt đầu có sự phân giải của CaCO_3 nhưng rất chậm, ở nhiệt độ $>880^\circ\text{C}$ áp suất phân giải >1 atm lớn hơn áp suất riêng phần của CO_2 trong môi trường thì sự phân giải xảy ra rất mãnh liệt. Hiện tượng này tương tự sự bốc hơi nhanh của chất lỏng đang sôi. Khi nhiệt độ lớn hơn 900°C , cứ tăng nhiệt độ lên 100°C thì tốc độ phân giải của CaCO_3 tăng lên 30 lần. Thực tế trong

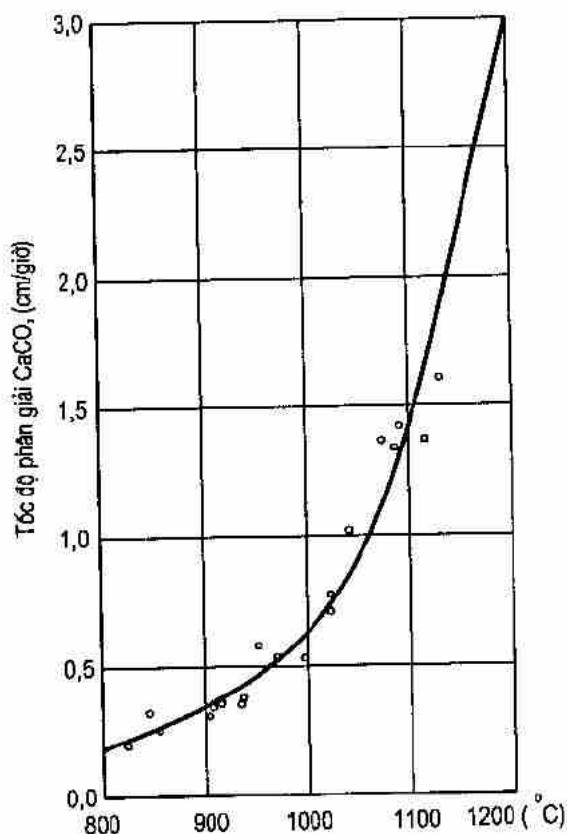


Hình 2.1. Sự phụ thuộc của nhiệt độ phân giải CaCO_3 vào áp suất riêng phần CO_2 trong lò nung

lò nung quá trình phân giải của CaCO_3 bắt đầu ở nhiệt độ 850°C , trên bề mặt các cục nguyên liệu và hàm lượng CO_2 trong khí thải khoảng $(40\pm 45)\%$. Tốc độ phân giải của CaCO_3 còn phụ thuộc vào kích thước cục nguyên liệu và tính vật lý của nó. Theo chiều sâu của cục đá vôi tốc độ phân giải sẽ giảm đi do trở lực tăng (CO_2 thoát ra phải đi qua lớp đá vôi đã được phân giải) nên sự khuếch tán của CO_2 ra môi trường xung quanh giảm. Khi lò không thông thoáng hoặc bị tắc, áp suất riêng phần của CO_2 lớn thì sự phân giải của CaCO_3 bị ngừng hoặc sẽ xảy ra phản ứng nghịch. Do vậy để đảm bảo chất lượng và hiệu suất nung vôi thì quá trình vận hành lò phải luôn đạt được độ thông thoáng trong lò nung.

Sự phân giải của CaCO_3 không xảy ra trên toàn khối của cục đá vôi mà bắt đầu từ trên bề mặt tiếp xúc của cục đá vôi với môi trường nhiệt độ cao của lò nung và từ từ thẩm sâu vào bên trong cục đá vôi. Tốc độ di chuyển của lớp phân giải vào sâu bên trong cục đá vôi tăng theo sự tăng nhiệt độ nung và đi dần vào bên trong. Tốc độ phân giải CaCO_3 tăng khi nhiệt độ nung tăng. Tại nhiệt độ 800°C tốc độ thẩm sâu của lớp phân giải là 2 mm/giờ , ở nhiệt độ 1100°C tốc độ tăng lên đến 14 mm/giờ (gấp 7 lần ở nhiệt độ 800°C). Càng vào sâu bên trong cục đá vôi, tốc độ thẩm sâu của lớp phân giải sẽ giảm. Sự suy giảm này là do các lớp nguyên liệu ở bên ngoài đã được phân giải có độ rỗng lớn, có tính cách nhiệt nên tăng sức cản truyền nhiệt và quá trình trao đổi nhiệt, đồng thời làm chậm quá trình khuếch tán của CO_2 ra môi trường lò nung. Hình 2.2 biểu thị sự phụ thuộc của tốc độ phân giải CaCO_3 vào nhiệt độ nung.

Khi nung đá vôi có kích thước hạt nhỏ, mật độ nguyên liệu trong lò cao, độ thông thoáng kém nên khí nóng phải có áp lực đẩy lớn. Để giảm áp lực của CO_2 trong môi trường nung, tạo điều kiện thuận lợi cho áp lực phân giải khí CO_2 thoát ra từ nguyên liệu, thường kích thước đá vôi đưa vào lò nung tuỳ thuộc vào loại lò nung. Để đảm bảo chất lượng vôi sau khi nung được đồng đều, đá vôi đưa vào lò phải có kích thước tương đối



Hình 2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến tốc độ phân giải CaCO_3

đồng nhất. Sự đồng nhất này sẽ tạo được độ rỗng lớn trong khối vật liệu nung, tạo được sự thông thoáng trong lò để phản ứng phân giải đá vôi được triệt để đồng thời chất lượng vôi đạt được độ đồng nhất do tạo được phản ứng phân huỷ bề mặt tương đối đồng đều, không tồn tại hạt non lửa và già lửa.

2.3.2.2. Cấu trúc của sản phẩm vôi

Chất lượng của vôi không chỉ phụ thuộc vào hàm lượng CaO và MgO (sự phân giải triệt để của đá vôi khi nung) mà còn phụ thuộc vào cấu trúc của vôi. Cấu trúc của sản phẩm vôi được xác định từ các yếu tố như kích thước của các tinh thể CaO và MgO, độ rỗng hợp lý, kích thước và sự phân bố các lỗ rỗng trong cấu trúc của sản phẩm.

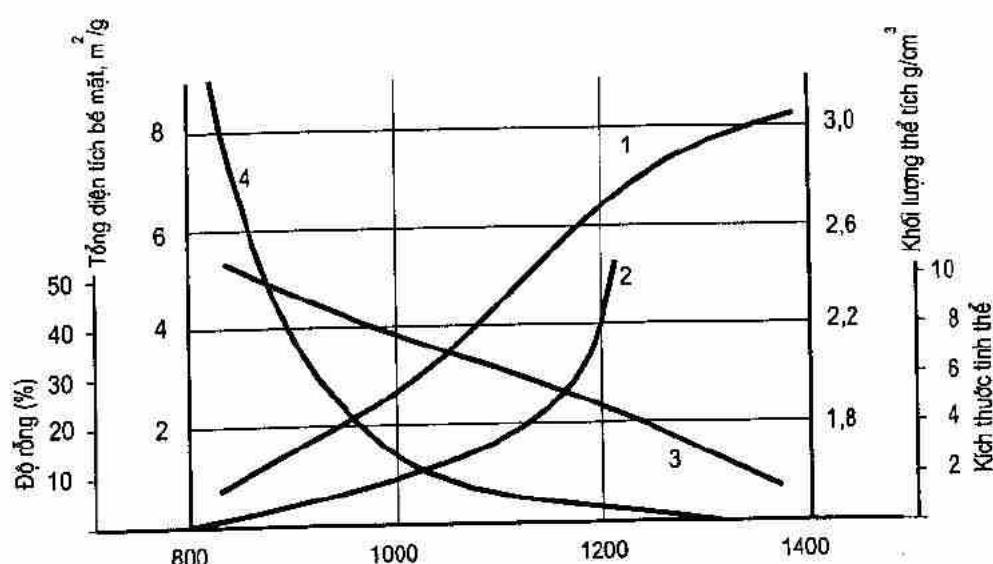
Khối lượng riêng của CaCO_3 là $2,72 \text{ g/cm}^3$, đá vôi đặc hau như không có lỗ rỗng nên 1 gam CaCO_3 có thể tích là $1 : 2,72 = 0,36 \text{ cm}^3$. Sau khi nung, 1 gam đá vôi tạo được 0,56 gam CaO và 0,44 gam CO_2 . Khối lượng riêng của CaO là $3,4 \text{ g/cm}^3$ nên thể tích của vôi (CaO) trong sản phẩm là $0,56 : 3,4 = 0,16 \text{ cm}^3$ nhỏ hơn 2,25 lần so với đá vôi. Như vậy sản phẩm vôi cục sau khi nung sẽ phải có thể tích đến 2,25 lần so với cục đá vôi, nhưng thực tế sản phẩm vôi cục sau khi nung có kích thước hau như không đổi so với nguyên liệu đưa vào, do vậy sản phẩm vôi có thể tích lỗ rỗng rất lớn (độ rỗng trên 50%).

Khối lượng riêng của CaO không phụ thuộc vào nhiệt độ nung, luôn dao động trong khoảng $(3,4 \div 3,43) \text{ g/cm}^3$. Khối lượng thể tích của CaO phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ nung. Ở nhiệt độ nung $t^0 = (850 \div 900)^0\text{C}$, khối lượng thể tích của vôi cục đạt $(1,4 \div 1,6) \text{ g/cm}^3$, nhưng ở nhiệt độ nung $t^0 = (1100 \div 1200)^0\text{C}$ thì khối lượng thể tích của vôi cục tăng lên đến $(1,5 \div 2,5) \text{ g/cm}^3$. Khi nung, sự phân giải của đá vôi xảy ra đồng thời 2 quá trình là quá trình giải phóng khí CO_2 và quá trình tổ chức lại mạng lưới tinh thể CaO từ dạng tinh thể tam diện sang dạng tinh thể lập phương kèm theo sự giảm thể tích lỗ rỗng nên làm tăng khối lượng thể tích của CaO khi nhiệt độ nung tăng.

Kích thước tinh thể CaO, MgO và độ rỗng của sản phẩm vôi được tạo thành khi phân giải CaCO_3 sẽ khác nhau phụ thuộc nhiệt độ nung vôi. Ở nhiệt độ nung $(800 \div 850)^0\text{C}$, các tinh thể CaO và MgO có kích thước bằng $(0,2 \div 0,3) \mu\text{m}$, tổng diện tích bề mặt tinh thể đạt đến $S = 50 \text{ m}^2/\text{gam}$, lỗ rỗng mao quản đạt 80 A^0 . Kích thước tinh thể nhỏ nên bề mặt tiếp xúc với môi trường nước lớn do đó có khả năng phản ứng với nước mạnh, tuy nhiên vì lỗ rỗng mao quản nhỏ nên hạn chế sự xâm nhập của nước để thuỷ hoá các tinh thể vôi dẫn đến hạn chế tốc độ hydrat hoá của sản phẩm vôi. Ở nhiệt độ nung $(900 \div 1000)^0\text{C}$, các tinh thể CaO và MgO được tạo thành có kích thước bằng $(0,5 \div 2) \mu\text{m}$, tổng diện tích bề mặt tinh thể giảm còn $S = (4 \div 5) \text{ m}^2/\text{gam}$, bề mặt tiếp xúc với môi trường nước giảm nên các tinh thể phản ứng với nước chậm. Tuy nhiên do sự tạo

thành các lỗ rỗng có kích thước lớn nên tốc độ xâm nhập của môi trường nước vào các khối tinh thể nhanh dẫn đến phản ứng hydrát hoá xảy ra nhanh. Do vậy với nhiệt độ nung trong khoảng $(900 \div 1000)^{\circ}\text{C}$, sản phẩm vôi đạt được cấu trúc hợp lý về kích thước tinh thể và lỗ rỗng tạo cho phản ứng hydrát hoá sản phẩm vôi được nhanh và triệt để. Tiếp tục tăng nhiệt độ nung, kích thước các tinh thể CaO và MgO sẽ tăng từ 3 đến 5 - 10 μm , tổng diện tích bề mặt tinh thể giảm, thể tích của sản phẩm vôi bị co ngót, khối lượng thể tích của sản phẩm vôi tăng, độ rỗng giảm nên nước của môi trường rất khó xâm nhập vào các hạt tinh thể vôi làm giảm tốc độ hydrát hoá của sản phẩm vôi. Ở nhiệt độ trên 1400°C , các tinh thể CaO và MgO được tạo thành có kích thước lớn $d = (10 \div 20) \mu\text{m}$, sản phẩm vôi đặc chắc, độ rỗng giảm, khối lượng thể tích tăng nhanh nên tốc độ hydrát hoá của sản phẩm vôi giảm nhiều. Khi đó sản phẩm được gọi là vôi quá lửa. Các thành phần hạt quá lửa trong sản phẩm ảnh hưởng rất xấu đến chất lượng của vôi vì chúng phản ứng với nước rất chậm, quá trình hydrát thường xảy ra khi sản phẩm đã đóng rắn. Khi hydrat hoá chúng nở thể tích tạo nên ứng suất làm sản phẩm bị nứt tách và bị phá hoại.

Cấu trúc của sản phẩm vôi phụ thuộc vào nhiệt độ nung được thể hiện theo biểu đồ của hình 2.3. Nhiệt độ nung tăng, cấu trúc của sản phẩm vôi có đặc điểm kích thước tinh thể tăng, khối lượng thể tích tăng, tổng diện tích bề mặt tinh thể giảm, thể tích lỗ rỗng giảm. Do vậy để đảm bảo chất lượng của sản phẩm vôi cần phải chọn nhiệt độ nung vôi hợp lý.



Hình 2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc của CaO

- 1- Khối lượng thể tích (g/cm^3); 2- Kích thước tinh thể (μm);
- 3- Độ rỗng (%); 4- Tổng diện tích bề mặt (m^2/g)

2.3.2.3. Chọn nhiệt độ nung

Việc chọn nhiệt độ nung hợp lý, ngoài việc thoả mãn các yêu cầu kỹ thuật của quá trình nung như đã nêu ở trên còn phải đảm bảo yêu cầu về kinh tế dựa trên cơ sở thành phần hoá của nguyên liệu, trong đó phải tính đến hàm lượng $MgCO_3$ trong đá vôi. Hàm lượng $MgCO_3$ trong nguyên liệu càng lớn, nhiệt độ nung càng nhỏ vì $MgCO_3$ phân giải ở nhiệt độ thấp, bắt đầu phân giải ở nhiệt độ $400^{\circ}C$ và phân giải mạnh ở nhiệt độ $(600\div 650)^{\circ}C$. Ở nhiệt độ $>650^{\circ}C$ tinh thể MgO tạo thành sê hydrát hoá rất chậm, ở nhiệt nung $(1200\div 1300)^{\circ}C$ tinh thể MgO không có khả năng hydrát hoá, không có tính chất kết dính trừ khi được nghiền mịn mới tác dụng chậm với nước. Do vậy, nhiệt độ nung loại nguyên liệu đá vôi có hàm lượng $MgCO_3 > 5\%$ thường không vượt quá $(900\div 1000)^{\circ}C$. Với đá vôi dolomi thì nhiệt độ nung khoảng $(850\div 950)^{\circ}C$. Đá vôi có hàm lượng manhegi cacbonát thấp ($MgCO_3 < 5\%$) thì nhiệt độ nung trong khoảng $(1100\div 1250)^{\circ}C$.

Trong nguyên liệu đá vôi có chứa các tạp chất sét, cát và sắt (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3), ở nhiệt độ nung $(800\div 1200)^{\circ}C$ thường xảy ra các phản ứng trong pha rắn của các tạp chất trên với CaO và MgO , hình thành các khoáng trong mạng lưới tinh thể của vôi. Do vậy sản phẩm vôi sau khi nung, ngoài các thành phần CaO , MgO tự do còn có các thành phần khoáng $\beta.2CaO.SiO_2$, $CaO.Al_2O_3$ và $2CaO.Fe_2O_3$. Các thành phần khoáng này tuy có giảm tốc độ hydrát của vôi nhưng làm tăng khả năng ổn định nước cho sản phẩm vôi.

Hệ số sản lượng của vôi sau khi nung tính theo % (lượng vôi nhận được sau khi nung đá vôi ở trạng thái khô) được xác định theo công thức sau:

$$B = CaO + MgO + S + P(1 - x)$$

Trong đó: CaO và MgO là hàm lượng được tính theo % của các ôxit này có trong nguyên liệu; S là hàm lượng được tính theo % của $SiO_2 + R_2O_3$ có trong nguyên liệu; P là lượng mất khi nung tính theo %; x là hệ số đeccacbonát (hệ số phân giải cacbonát), $x = 0.9\div 0.99$. Trong thực tế, các lò nung vôi có hệ số này đạt 0,95 đến 0,98.

Sản lượng vôi sau khi nung từ một đơn vị khối lượng nguyên liệu khô được tính theo công thức sau:

$$C = 100/B; kg/kg.$$

Do đó hoạt tính của sản phẩm vôi A% được xác định theo công thức sau:

$$A = \frac{CaO + MgO - 1,27P(1-x)}{CaO + MgO + S + P(1-x)} \cdot 100$$

Từ độ hoạt tính lý thuyết và độ hoạt tính thực tế (được xác định qua thí nghiệm) người ta có thể tính được hệ số phân giải cacbonát X như sau:

$$X = A \text{ thực tế} / A \text{ lý thuyết}$$

2.3.3. Lò nung vôi

Để nung vôi người ta sử dụng các loại lò đứng, lò quay và các loại lò đặc biệt như lò tầng sôi, lò lưới thiêu...

2.3.3.1. Lò đứng nung vôi

Đây là loại lò được áp dụng rộng rãi do nó có các ưu điểm như vận hành có thể theo chế độ liên tục hay gián đoạn, vốn đầu tư ít, thao tác đơn giản, tiêu tốn nhiên liệu và điện năng thấp. Đối với lò đứng nung vôi, phụ thuộc vào dạng nhiên liệu và phương pháp nung mà có lò làm việc theo chế độ nhiên liệu rắn cùng với nguyên liệu đưa vào lò từng lớp liên tục (nhiên liệu rắn có ngọn lửa ngắn), lò sử dụng nhiên liệu được khí hoá từ buồng đốt đưa vào lò (sử dụng tất cả các nguồn nhiên liệu rắn), lò dùng nhiên liệu lỏng và khí đốt thiên nhiên hay nhân tạo.

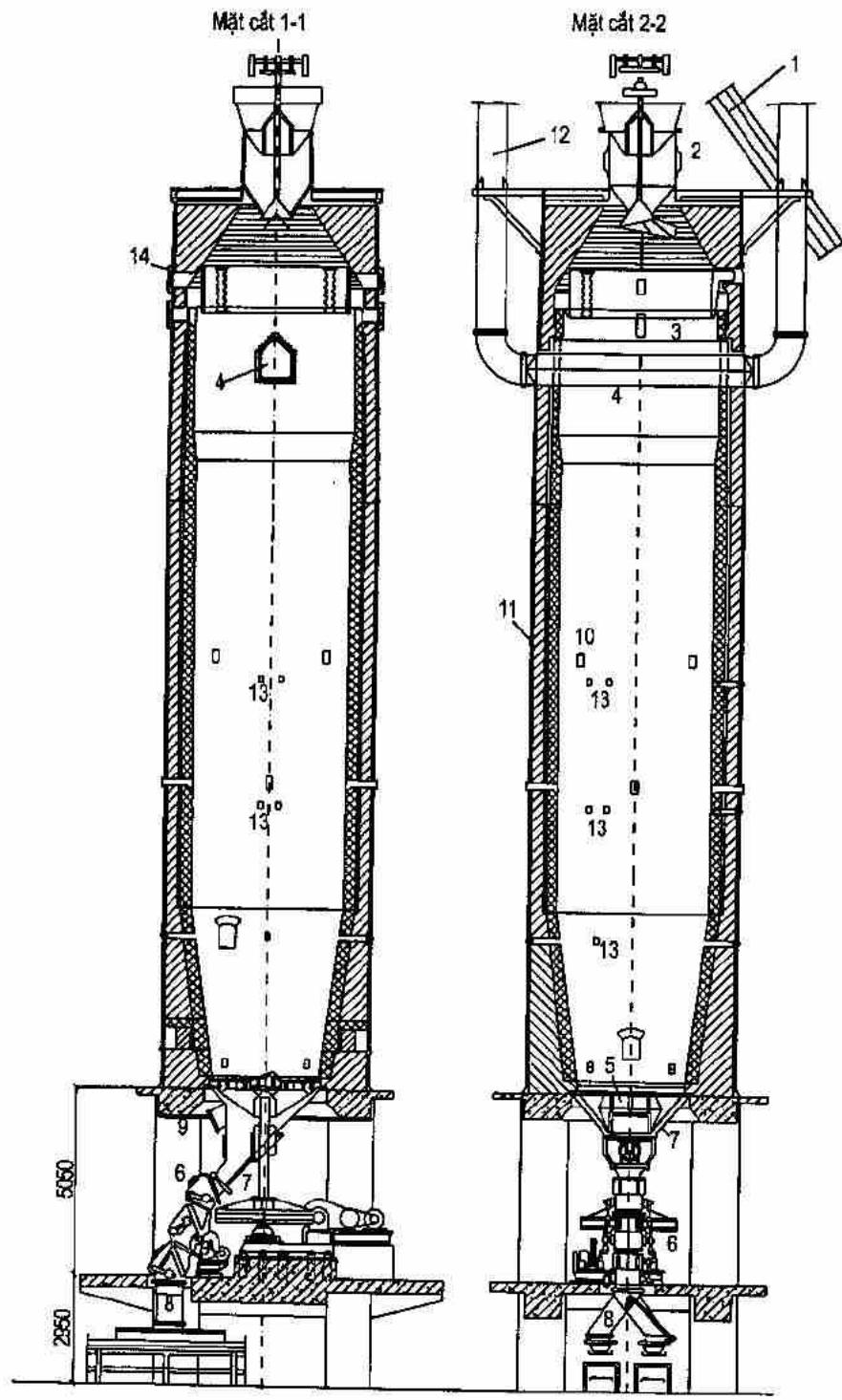
Dựa theo quá trình phân giải của nguyên liệu đá vôi dọc theo chiều cao của lò mà chế độ nung được phân thành 3 vùng là vùng sấy đốt nóng, vùng nung và vùng làm nguội.

Vùng sấy, đốt nóng là phần ở bên trên của lò có nhiệt độ không lớn hơn 850°C . Tại vùng này nguyên liệu được sấy khô, các tạp chất bị cháy và bắt đầu có sự phân giải CaCO_3 . Do quá trình trao đổi nhiệt với khí nóng, vật liệu được nóng lên, khí nóng bị nguội dần và đi lên đỉnh lò theo ống khói ra ngoài.

Vùng nung theo chiều cao của lò vùng này nằm ở giữa lò, nhiệt độ nguyên liệu được nung theo chiều dịch chuyển của vật liệu từ 850°C đến 1200°C xuống 900°C . Tại vùng này xảy ra sự phân giải mạnh của nguyên liệu CaCO_3 tạo thành CaO và khí CO_2 , đồng thời cũng xảy ra các phản ứng trong pha rắn tạo nên các khoáng canxi silicát, canxi aluminát và canxi ferít.

Vùng làm nguội: là vùng bên dưới của lò. Tại vùng này sản phẩm được làm nguội từ 900°C xuống $(50 \div 100)^{\circ}\text{C}$ nhờ không khí lạnh từ ngoài đi vào lò. Không khí lạnh làm nguội sản phẩm đồng thời được đốt nóng và đi vào vùng nung cung cấp cho quá trình cháy nhiên liệu. Sản phẩm vôi từ vùng làm nguội được đưa ra khỏi lò nhờ cơ cấu dỡ liệu ở đáy lò. Quá trình chuyển động của khí nóng trong lò nhờ hệ thống quạt đẩy đặt ở đáy lò và quạt hút ở đỉnh lò.

Lò đứng nung vôi thường có công suất từ $30 \div 200$ tấn/ngày đêm, chiều cao của lò từ $10 \div 25$ m, chiều cao của các vùng làm việc từ $8 \div 20$ m, đường kính lò từ $1,5 \div 4$ m. Hình 2.4 là sơ đồ lò đứng nung vôi liên tục, đá vôi và than được rải từng lớp vào lò, công suất lò 200 tấn/ ngày đêm. Lò có cấu tạo hình trụ, đáy là hình nón cụt. Lò được xây bằng gạch đất nung, bên trong thành lò xây bằng gạch chịu lửa samott. Phần vỏ ngoài của lò được bọc bằng thép. Đường kính trong của lò 4,0m, chiều cao của các vùng làm việc là 25 m, thể tích làm việc là 360 m^3 , năng suất lò đạt đến 8,3 tấn/giờ và năng suất riêng

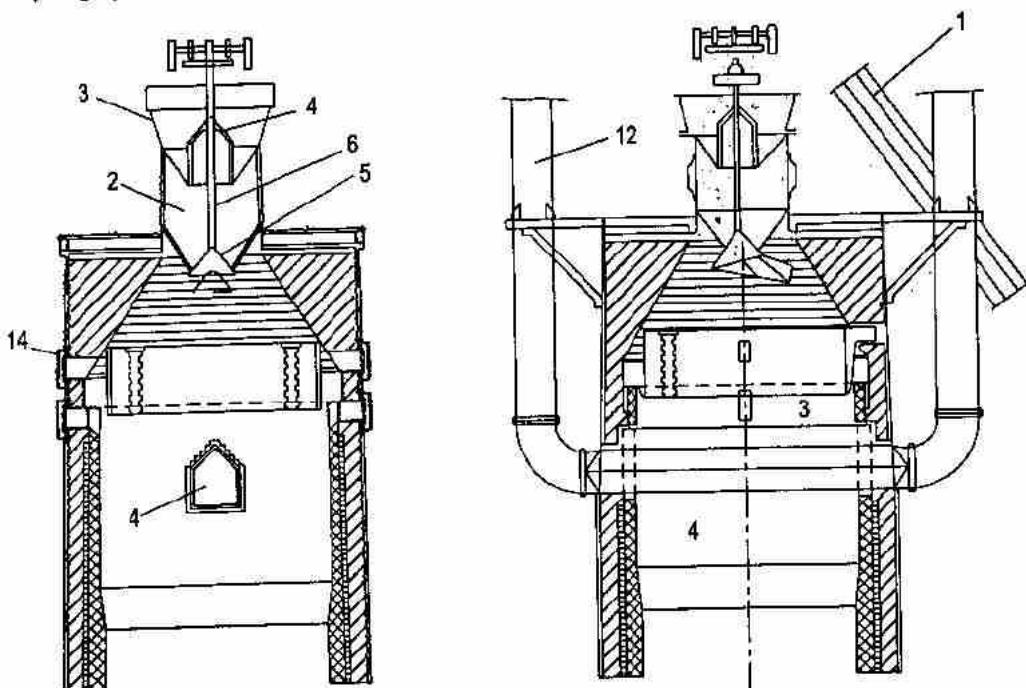


Hình 2.4. Lò đun nung vôi liên tục sử dụng nhiên liệu rắn.

1- Skíp chuyển nguyên liệu lên lò; 2- Thiết bị nạp liệu kiểu phễu quay van chuông; 3- Vỏ thép; 4- Cửa khí thải; 5- Thiết bị tháo sản phẩm; 6- Máng 3 ngăn tháo sản phẩm; 7- Phễu chứa sản phẩm; 8- Máng tháo sản phẩm có tẩm chấn đảo chiều; 9- Ống dẫn khí vào lò; 10- Lỗ kiểm tra; 11- Võ lò; 12- Ống khói; 13- Lỗ đặt thiết bị kiểm tra nhiệt độ và áp suất; 14- Thiết bị định mức vật liệu vào lò; 15- Trục quay.

của lò là 23 kg/m^3 . Hệ thống nạp liệu vào lò và dỡ sản phẩm được cơ giới hoá. Không khí đưa vào lò có áp lực 450mm cột nước để làm nguội sản phẩm và cung cấp ôxy cho vùng nung được bố trí ở cuối vùng làm nguội và phía dưới đia tháo sản phẩm. Đá vôi đưa vào lò có kích thước $(60 \div 150)\text{mm}$, than có kích thước bằng 0,5 kích thước của đá. Khí thải thoát ra ngoài theo ống khói có nhiệt độ $(100 \div 200)^\circ\text{C}$ chứa hàm lượng CO_2 khoảng $(30 \div 35)\%$. Khối lượng than tiêu tốn bằng 15% khối lượng sản phẩm vôi.

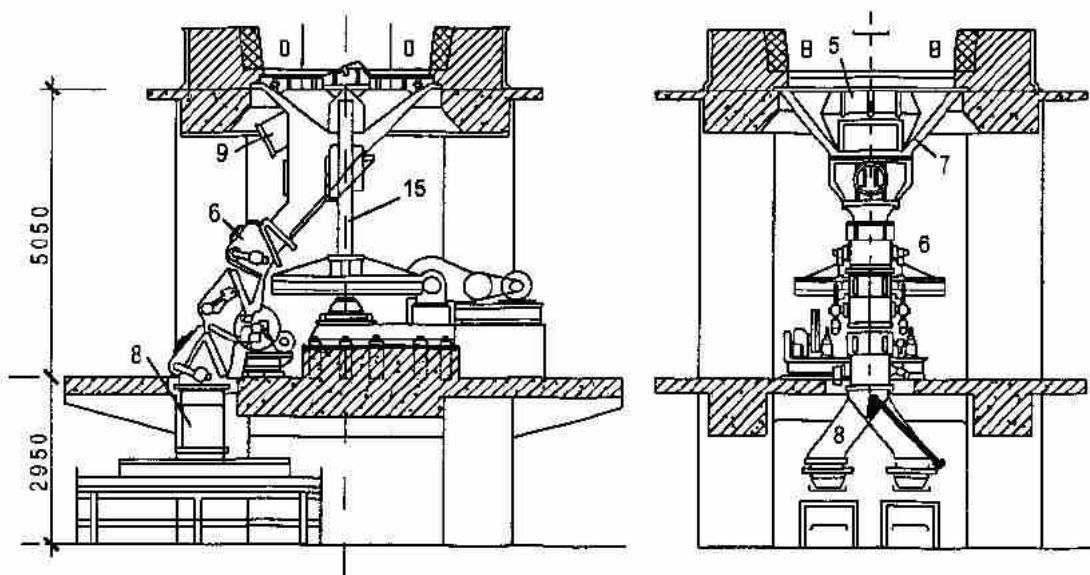
Cơ cấu nạp liệu vào lò phải đạt được các yêu cầu là rải đều đá vôi và than vào lò, khi vận hành phải đảm bảo độ kín cho lò, không ảnh hưởng đến chế độ gia nhiệt của lò nung. Quá trình cấp liệu cho lò nung không gây chấn động mạnh lên lớp vật liệu phía dưới. Sơ đồ nạp liệu ở hình 2.5 là thiết bị nạp liệu kiểu van nắp quả chuông (loại thiết bị nạp liệu phổ biến của lò đứng nung vôi liên tục). Vận hành của thiết bị như sau: đá vôi được xe skip (1) đưa vào phễu quay (3) của thiết bị, bên trong phễu quay có van nắp quả chuông (4) đậy kín lò. Khi phễu (3) quay đồng thời van nắp quả chuông nâng lên, nguyên liệu được rơi xuống bunke trung gian (2). Đầu của bunke trung gian (2) có van nón rải liệu (5) đậy kín. Khi vật liệu từ phễu quay rơi xuống hết, van nắp chuông hạ xuống đậy kín lò. Sau đó trục (6) và van nón rải liệu (5) vừa quay vừa hạ xuống, vật liệu theo độ vát nghiêng của van nón (60°) được rải đều vào lò. Vật liệu được rải hết, van nón rải liệu được nâng lên đậy kín lò, kết thúc chu trình nạp liệu. Trục xoay của van nón rải liệu được lồng trong trục quay của van chuông. Do van nón rải liệu quay tạo lực li tâm nên các hạt có kích thước lớn hơn sẽ rơi vào vùng tâm lò và các hạt có kích thước nhỏ hơn có xu hướng văng ra phía thành lò tạo được sự hợp lí về nhiệt độ nung với kích thước hạt nguyên liệu trên tiết diện lò.



Hình 2.5. Sơ đồ thiết bị cấp liệu vào lò.

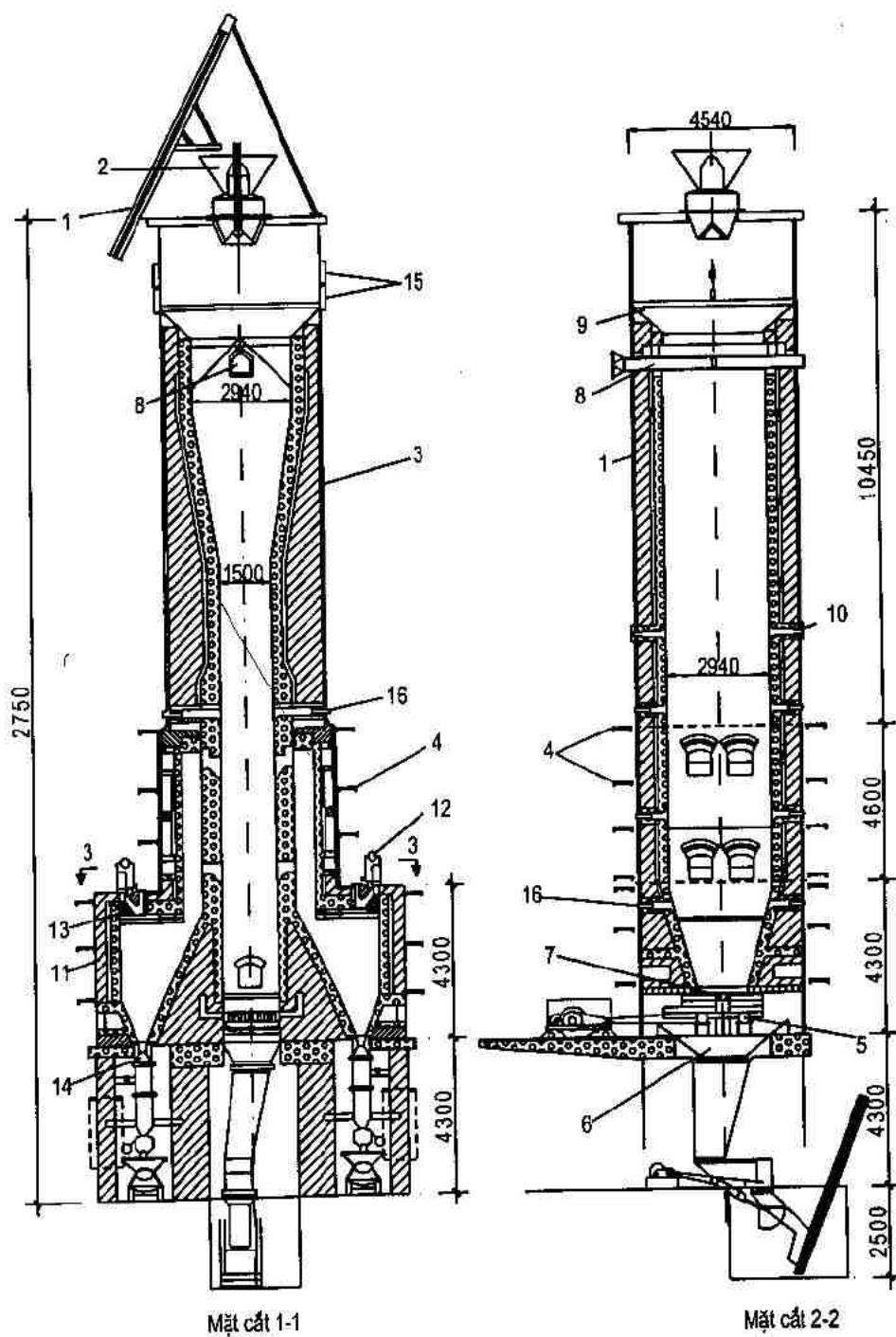
Thiết bị dỡ sản phẩm cũng như thiết bị nạp liệu phải đảm bảo độ kín khí cho lò nung đồng thời đảm bảo cho lò nung làm việc liên tục. Thiết bị ra lò kiểu đĩa quay mắt sàng (hình 2.6.) được sử dụng cho các lò đứng có đáy xả liệu hình tròn. Bộ phận chủ yếu của thiết bị là đĩa quay kiểu mắt sàng (5). Cơ cấu truyền động quay của đĩa là trực (15). Vôi từ vùng làm nguội lọt qua mắt sàng rơi xuống bunker chứa (7) sau đó đi vào các ngăn của van xả (6). Các van của van xả (6) được đóng mở lệch pha nhằm đảm bảo độ kín của lò nung. Vôi từ van xả theo máng nghiêng (8) rơi xuống hệ thống vận chuyển và đi vào kho chứa.

Với loại lò đứng có đáy xả liệu hình vuông, người ta sử dụng thiết bị ra lò dạng răng lược. Nguyên lý làm việc của thiết bị này cũng như thiết bị dạng đĩa quay nhưng chuyển động của nó theo cơ cấu tịnh tiến. Lưới răng lược chuyển động tịnh tiến được bố trí trên hệ thống con lăn.



Hình 2.6. Sơ đồ thiết bị dỡ sản phẩm ra lò kiểu đĩa quay mắt sàng.

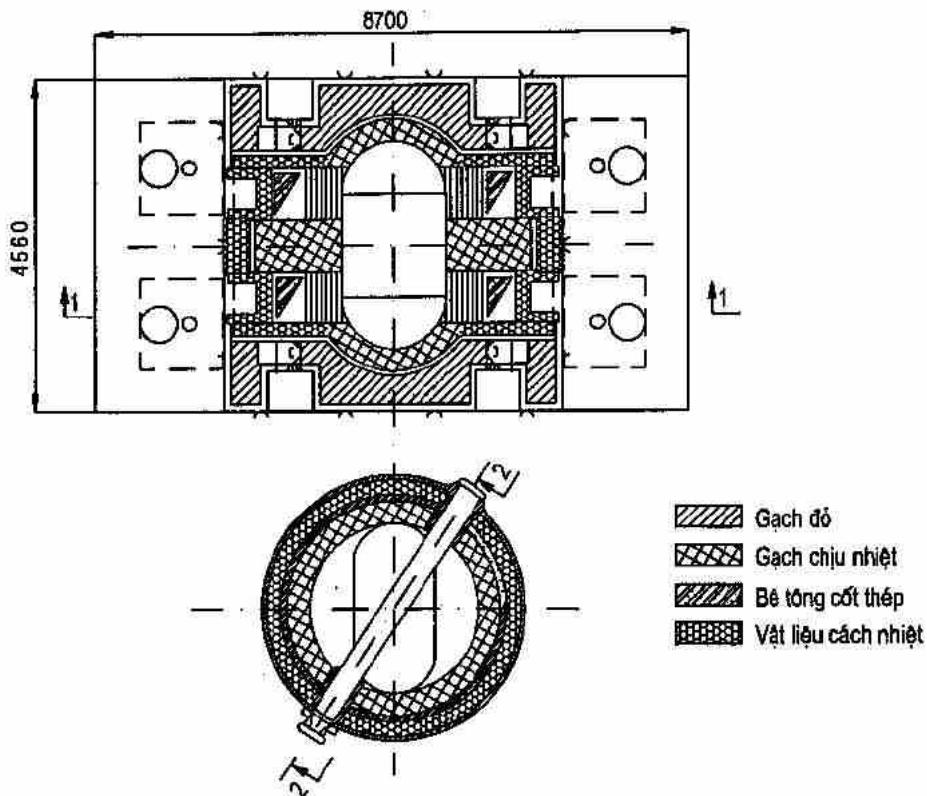
Hình 2.7a và 2.7b là thiết bị lò đứng nung vôi liên tục nung theo phương pháp kết hợp nhiên liệu rắn và khí nóng từ buồng đốt đưa vào lò. Công suất đạt 30 tấn/ngày đêm. Vùng làm nguội l = 4,3 m; vùng nung l = 4,6 m; vùng sấy đốt nóng và chứa nguyên liệu vào lò l = 14,3 m. Buồng đốt được bố trí xung quanh vùng nung. Đá vôi đưa vào lò nung có kích thước $d = (60 \div 150)$ mm, than có kích thước không lớn hơn 10 mm. Khí nóng đưa vào vùng nung có nhiệt độ 1000°C và ra khỏi ống khói có nhiệt độ 200°C . Lượng than tiêu tốn bằng 15% khối lượng đá vôi. Năng suất riêng của lò đạt 500 kg/m^3 lò ngày đêm.



Hình 2.7a. Lò đun nung vôi liên tục sử dụng nhiên liệu rắn và khí.

1- Skip chuyển nguyên liệu lên lò; 2- Thiết bị nạp liệu; 3- Vò lò; 4- Khung lò; 5- Thiết bị tháo sản phẩm; 6- Phễu chứa sản phẩm; 7- Vòi dẫn khí vào lò; 8- Ống dẫn khí thải ra ống khói; 9- Phễu chứa liệu vào lò; 10- Lò kiểm tra; 11- Buồng đốt; 12- Thiết bị nạp than vào buồng đốt; 13- Ống dẫn than; 14- Cửa xả tro xỉ; 15- Thiết bị định mức vật liệu vào lò; 16- Lô đặt thiết bị kiểm tra nhiệt độ và áp suất.

Mặt cắt 3-3



Hình 2.7b. Mặt cắt ngang lò nung vôi

Bảng 2.2. Đặc trưng kỹ thuật của một số lò đứng nung vôi.

Thông số kỹ thuật	Kích thước lò: đường kính x chiều cao (m)			
	2,5 × 20,5	3,2 × 20,8	2,0 × 25	(4,2÷8,3) × 27
- Đường kính ngoài lò (m)	3,8	4,5	5,62	5,5÷9,6
- Thể tích làm việc của lò (m^3)	100	180	360	750
- Quạt lò:				
+ Lưu lượng, $m^3/giờ$	3,5	7,2	13,5	34
+ Áp lực, kPa	2,5÷5	2,5÷5	2,5÷5	3,8
+ Công suất động cơ, kW	10÷15	15÷20	30÷40	60
- Năng suất lò theo sản phẩm, tấn/giờ	2,1	4,2	8,3	18,8
- Năng suất riêng của lò, kg/ m^3 giờ	21	23	23	25
- Chi phí nhiên liệu chuẩn, kg/tấn SP				
+ Nhiên liệu rắn	133	133	133	
+ Nhiên liệu khí	156	156	156	155
- Chi phí điện năng, kW.giờ/tấn SP	21,4÷43	15,5÷24	13,2÷27	16

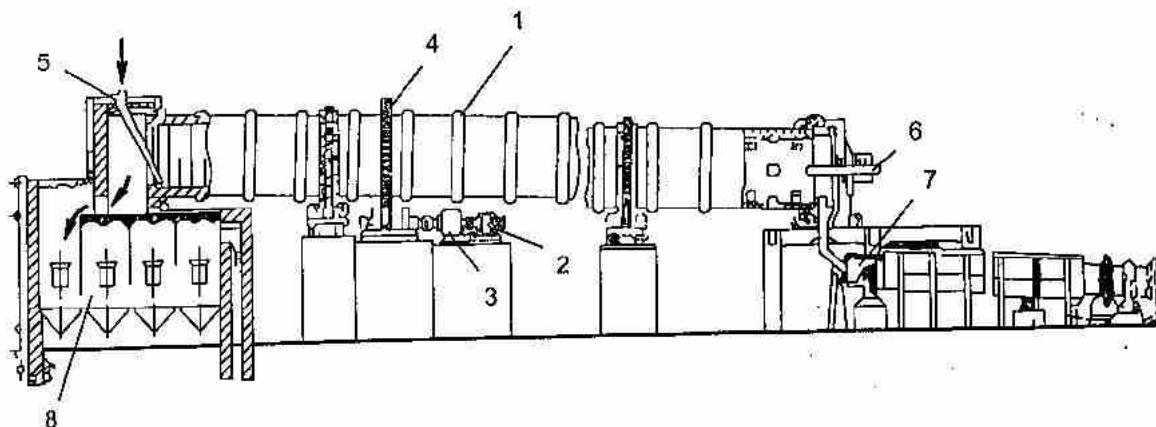
2.3.3.2. Lò quay nung vôi

Ưu điểm lò quay nung vôi là có thể nung các loại nguyên liệu đá vôi thường hay đá vôi mềm (đá phấn, túp đá vôi...) dưới dạng hạt nhỏ, công nghệ sản xuất cơ giới hóa và tự động hóa toàn bộ quá trình sản xuất và sử dụng tất cả các loại nhiên liệu như nhiên liệu rắn dạng hạt nhỏ hay hạt mịn, nhiên liệu lỏng, khí.

Nhược điểm của lò quay so với lò đứng là vốn đầu tư lớn, tiêu hao sắt thép và điện năng vận hành lớn.

Lò quay nung vôi (hình 2.8) có cấu tạo gồm ống thép hình trụ nằm ngang bên trong lót gạch chịu lửa. Chiều dài của lò từ 30 đến 100m, đường kính từ 2 đến 4m. Lò đặt nghiêng so với mặt phẳng nằm ngang một góc $3\div4^{\circ}$, tốc độ quay quanh trục của lò là 0,5 đến 1,2 vòng/phút. Năng suất của lò đạt 500 đến 700 kg/m³ lò/ngày đêm. Nhiên liệu tiêu tốn là (25÷30)% khối lượng đá vôi hay (1.600÷2.000) kcal/kg vôi.

Tăng chiều dài lò sẽ giảm được tiêu hao nhiên liệu, tận dụng được khí nóng ($500\div800$)°C từ buồng làm nguội đưa vào vùng nung của lò sẽ giảm được tiêu tốn nhiệt năng cho lò còn ($1.100\div1.200$) kcal/kg vôi. Hiện nay, người ta đã sử dụng lò quay có 80% nguyên liệu nghiền mịn, với biện pháp tận dụng khí nóng, công suất của lò tăng lên đến (400÷500) tấn/ngày đêm, tiêu hao nhiên liệu còn 1.000 kcal/kg vôi.



Hình 2.8. Lò quay nung vôi.

- 1- Vò thép; 2- Động cơ truyền động; 3- Hộp giảm tốc; 4- Bánh răng truyền động;
- 5- Máng cấp liệu; 6- Vòi phun nhiên liệu; 7- Thùng quay làm nguội; 8- Buồng lọc bụi.

2.4. VÔI HYDRÁT: BỘT VÔI CHÍN VÀ VỮA VÔI

Để sử dụng vôi trong xây dựng người ta phải tơi vôi bột thành vôi chín hay vữa vôi. Quá trình tơi vôi là quá trình chuyển hóa toàn bộ các ôxít canxi, ôxít magiê thành các sản phẩm hydrát. Các sản phẩm hydrát khi tơi trong điều kiện bình thường có đường kính tinh thể lớn ($5\div20$) µm làm vôi kém dẻo, khi sử dụng công nghệ tơi hợp lý sẽ làm

sản phẩm thuỷ hoá có đường kính tinh thể nhỏ ($0,02\div0,05$) μm , tăng được độ dẻo của vôi. Quá trình tòi vôi phải triệt để nhằm tránh hiện tượng còn các hạt chưa thuỷ hoá, các hạt này sẽ làm vôi tơi chật, kém dẻo và ảnh hưởng xấu đến chất lượng của vữa và bê tông. Vôi đạt độ dẻo và hoạt tính cao khi toàn bộ sản phẩm vôi sau khi tòi được chuyển hoá hoàn toàn thành Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 và các thành phần thuỷ hoá khác.

Quá trình phản ứng của vôi với nước theo phương trình sau:



Phản ứng trên là phản ứng toả nhiệt, lượng nhiệt toả ra khi tòi là 15,5 calo trên phân tử gam hay 277 kcal/kg vôi. Nhiệt độ của khối tòi rất lớn, làm hỗn hợp ở trạng thái sôi. Phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch, chiều của phản ứng phụ thuộc vào nhiệt độ và áp suất của hơi nước trong môi trường. Trong môi trường thông thoáng, áp suất thường, phản ứng nghịch- phản ứng phân giải Ca(OH)_2 thành CaO và H_2O , xảy ra ở nhiệt độ 574°C . Quá trình dehydrat Ca(OH)₂ có thể xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn khoảng $(300\div350)^{\circ}\text{C}$, CaO được tạo thành này rất khó tòi làm giảm chất lượng của sản phẩm vôi, hơn nữa ở nhiệt độ tòi cao sản phẩm hydrat được tạo thành ở dạng tinh thể lớn làm vôi kém dẻo. Do vậy để sản phẩm vôi sau khi tòi đạt chất lượng cần giữ được nhiệt độ tòi trong giới hạn $(60\div80)^{\circ}\text{C}$, ở nhiệt độ này vôi phản ứng với nước nhanh và triệt để hơn. Để tránh xảy ra phản ứng nghịch, khi tòi vôi người ta thường sử dụng các biện pháp như vôi cục được dập hay nghiền nhỏ với kích thước tốt nhất là khoảng $(1\div10)$ mm, sử dụng hệ thống khuấy đảo trong quá trình tòi, tính toán lượng nước vừa đủ tương ứng với từng loại vôi đưa vào tòi và khống chế nhiệt độ tòi không quá 100°C .

2.4.1. Cơ chế tác dụng của CaO với nước

Quá trình hydrat của vôi là sự hoà tan của vôi vào môi trường nước tạo thành dung dịch bão hòa, kết quả của phản ứng là tạo nên các tinh thể Ca(OH)_2 . Đối với loại vôi có độ rỗng lớn, phản ứng trên xảy ra tại các lỗ rỗng của tinh thể, khi thuỷ hoá trong môi trường hơi nước bão hòa thì phản ứng trên được tạo thành trên bề mặt của các tinh thể CaO. Tinh thể Ca(OH)_2 được tạo thành ở dạng phẳng lục giác, mạng lưới tinh thể dạng lớp, độ khúc xạ ánh sáng $N_g = 1,574$, $N_p = 1,574$ và khối lượng riêng bằng $2,23 \text{ g/cm}^3$. Vôi bột hydrat ở trạng thái tòi xốp có khối lượng thể tích bằng $(400\div450) \text{ kg/m}^3$, ở trạng thái chặt sít bằng $(500\div700) \text{ kg/m}^3$. Có sự chênh lệch lớn giữa khối lượng riêng và khối lượng thể tích của sản phẩm Ca(OH)_2 là do khi thuỷ hoá, Ca(OH)_2 tăng thể tích gấp 2 đến 2,5 lần thể tích CaO ban đầu, sự tăng thể tích này là tạo ra khoảng cách giữa các hạt tinh thể Ca(OH)_2 .

Khối lượng riêng của CaO là $3,4 \text{ g/cm}^3$, của H_2O là 1 g/cm^3 , một phân tử CaO có thể tích là: $56 : 3,4 = 16,5 \text{ cm}^3$ và một phân tử nước có thể tích là: $18 : 1 = 18 \text{ cm}^3$. Như vậy theo tính toán lý thuyết thì thể tích phân tử Ca(OH)_2 có thể tích là: $16,5 + 18 = 34,5 \text{ cm}^3$.

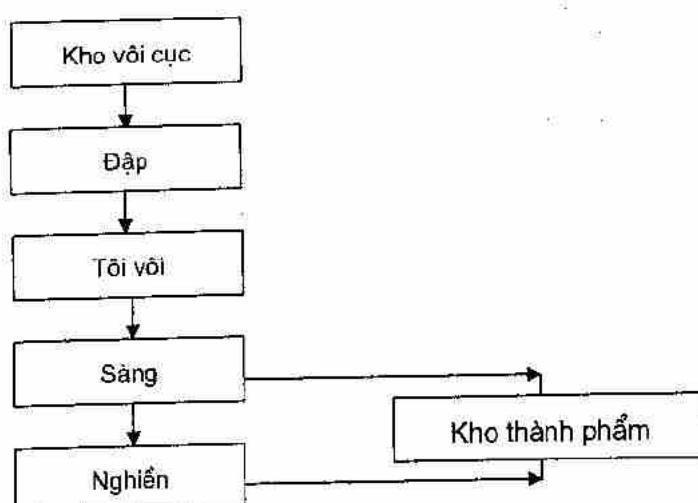
Trong khi đó khối lượng riêng của sản phẩm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ là $2,23\text{g/cm}^3$, nên một phần tử $\text{Ca}(\text{OH})_2$ có thể tích là $(56 + 18) : 2,23 = 33,2 \text{ cm}^3$. Như vậy sản phẩm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ được tạo thành phải có thể tích là $34,5 - 33,2 = 1,3 \text{ cm}^3$, thực tế thể tích tăng lên gấp 2 đến 2,5 lần, thực chất là do sự hình thành các lỗ rỗng giữa các tinh thể hay là khoảng cách giữa các tinh thể.

Khi tôi vôi, lượng nước cần thiết theo lý thuyết là 32,13% khối lượng CaO nhưng thực tế phải tăng gấp 2 đến 2,5 lần tức là lượng nước phải cần là 60 đến 80% khối lượng CaO. Lượng nước dư thừa sẽ bị bay hơi trong quá trình tôi. Khi tôi CaO để tạo thành vữa vôi thì lượng nước cần gấp 2 đến 3 lần để tôi vôi bột hydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$, trung bình cần 2,5 lít nước để tôi 1 kg CaO thành vữa vôi, khối lượng thể tích của vữa vôi là $(1.300 \div 1.400) \text{ kg/m}^3$ và trong vữa vôi thường chứa 50% nước. Nếu lượng nước quá nhiều ta sẽ được vữa vôi. Lượng nước để tôi vôi phụ thuộc vào chất lượng vôi, khi vôi có độ hoạt tính cao, đường kính tinh thể nhỏ (vôi chất lượng cao) lượng nước cần để tôi sẽ lớn, vì tốc độ hydrat hóa của vôi phụ thuộc nhiều vào đường kính tinh thể CaO. Tốc độ hydrat hóa của CaO có đường kính tinh thể bằng $0,3 \mu\text{m}$ tăng gấp 120 lần tốc độ hydrat hóa của tinh thể CaO có đường kính tinh thể là $10 \mu\text{m}$.

Vôi lắn nhiều tạp chất, hàm lượng MgO và hạt quá lửa nhiều thì tốc độ tôi và chất lượng vôi sẽ giảm. Để điều chỉnh tốc độ tôi của vôi, người ta sử dụng các loại phụ gia. Để tăng nhanh phản ứng hydrat hóa người ta sử dụng phụ gia CaCl_2 , NaCl , NaOH ..., để làm chậm phản ứng hydrat hóa người ta sử dụng phụ gia Na_2SO_4 , CaSO_4 hay các chất hoạt tính bề mặt như bã rượu sulfít (CCB), dịch kiềm đen, xà phòng gốc...

2.4.2. Công nghệ sản xuất vôi bột hydrat (Bột vôi chín)

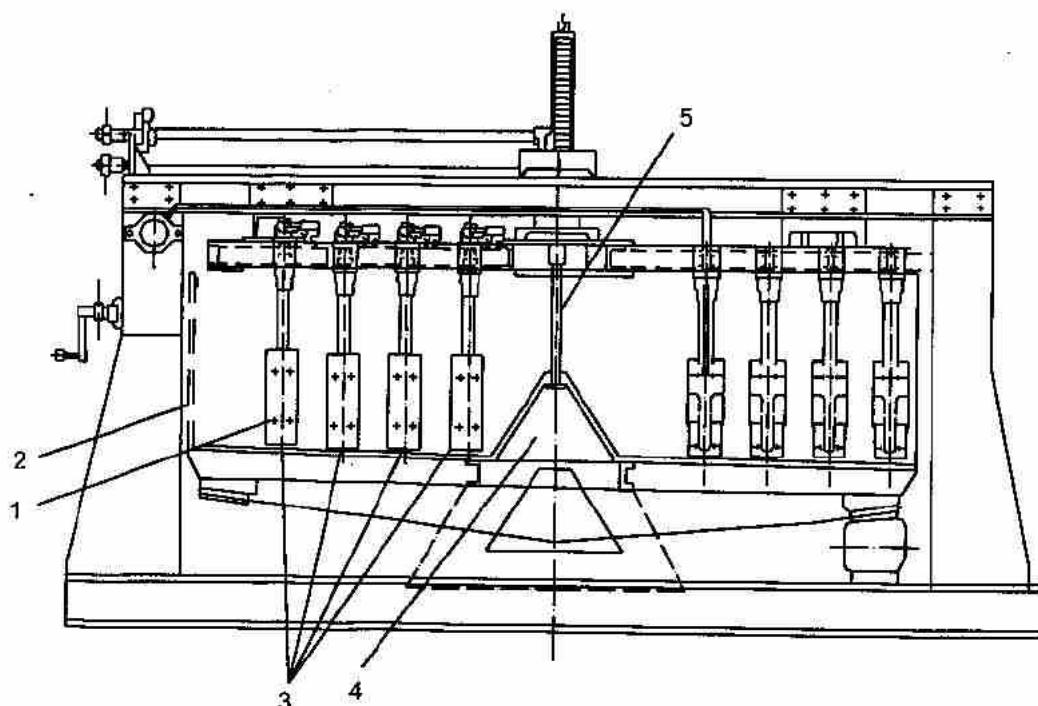
Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất vôi bột hydrat đưa ra như ở hình 2.9.



Hình 2.9: Sơ đồ công nghệ sản xuất vôi bột hydrat.

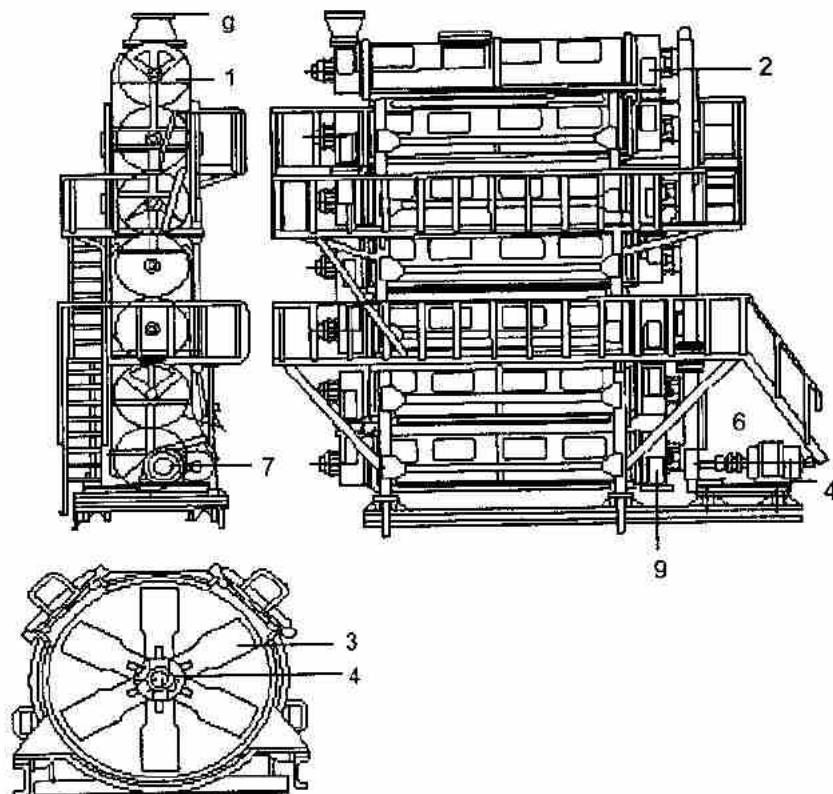
Vôi cục thường có kích thước lớn, trước khi đưa vào thiết bị tôi phải được đập nhỏ đến $D_{max} = (10 \div 15)$ mm; đối với vôi dolomi thì $D_{max} = (3 \div 5)$ mm. Thường sử dụng máy đập búa để đập nhỏ vôi cục. Vôi được tôi trong thiết bị kín làm việc liên tục hay gián đoạn. Trong thiết bị tôi, lúc đầu hỗn hợp được khuấy trộn ở trạng thái dẻo dần dần do phản ứng hydrat hóa phát triển và sự bay hơi nước, hỗn hợp trở nên linh động ở trạng thái tôi xốp.

Hình 2.10. là sơ đồ thiết bị tôi vôi cục thành vôi bột hydrat. Thiết bị là một nồi quay hình trụ, đáy (1) và thành (2) đều được cấu tạo bằng thép, bên trong có các cánh khuấy (3) có gắn hệ thống dẫn nước để tưới vôi. Nồi tôi được quay với tốc độ 3 vòng/phút. Sản phẩm được tháo ra khỏi thiết bị bằng van tháo hình nón (4) đặt ở đáy nồi, phía dưới trục (5). Thời gian tôi ($15 \div 20$) phút, dung tích nồi tôi $5,6 \text{ m}^3$, công suất đạt ($4 \div 50$) tấn/giờ.



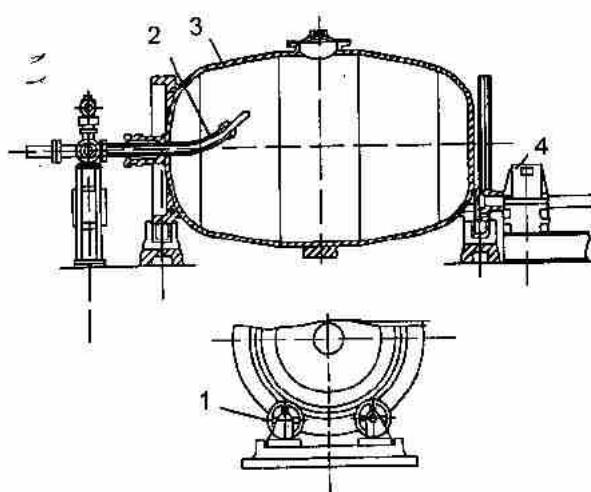
Hình 2.10. Thiết bị tôi vôi cục thành vôi bột hydrat

Hình 2.11 là sơ đồ hệ thống thiết bị tôi vôi liên tục bao gồm nhiều ống hình trụ (1) nằm ngang và xếp chồng lên nhau, bên trong ống là trục quay (4) có gắn các cánh khuấy (3). Đường kính ống là 800 mm, được nối thông với nhau qua ống dẫn (2). Bộ phận chuyển động của các trục và cánh khuấy nhờ động cơ (5) qua hộp giảm tốc (6) và các bánh răng (7). Vôi cục sau khi đập được đưa vào phễu (8) tại đó chúng được tiếp xúc với nước, được nhào trộn và vận chuyển từ thùng trên xuống thùng dưới, trong quá trình vận chuyển chúng sẽ thực hiện phản ứng hydrat hóa, cuối cùng sản phẩm bột vôi chín lấy ra tại phễu tháo (9). Công suất của thiết bị này đạt 5 tấn/giờ. Khối lượng thể tích của sản phẩm vôi bột hydrat là ($400 \div 500$) kg/m³.



Hình 2.11. Thiết bị trộn vôi cục thành vôi bột hydrát liên tục.

Trong các nhà máy gạch và bê tông silicát người ta thường tòi vôi kết hợp trộn với cát. Hỗn hợp vôi cát này thường được tòi trong thiết bị kín (hình 2.12). Hơi nước bão hòa có áp lực từ 3 đến 5 atm. Thùng tòi quay được là nhờ bộ phận truyền động (4) và các con lăn (1), hơi nước bão hòa có áp lực được cấp vào thùng tòi qua vòi phun (2). Vòi thùng (3) bằng thép, tốc độ quay của thùng từ 3 đến 5 vòng/phút. Thiết bị làm việc gián đoạn, thời gian tòi (30÷40) phút/mẻ, mỗi mẻ trộn khoảng 15 m^3 .



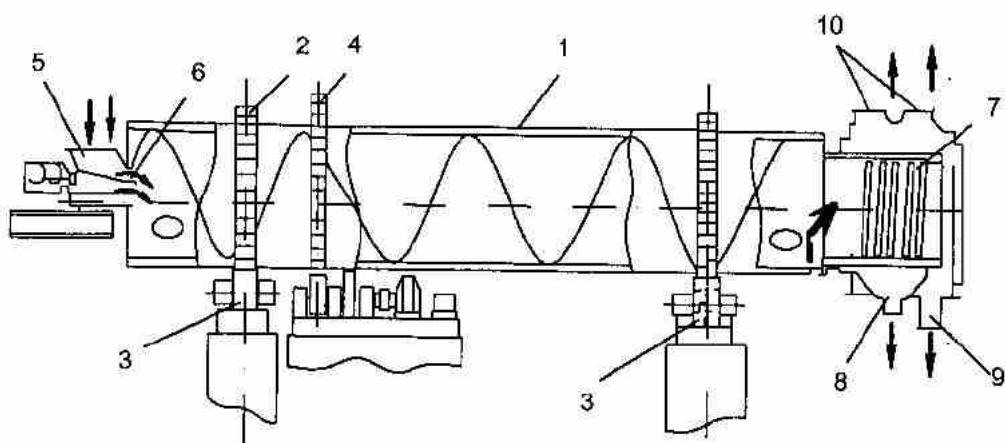
Hình 2.12. Thiết bị tòi hỗn hợp vôi cát.

2.4.3. Công nghệ sản xuất vữa vôi

Vôi cục trước khi tói cũng phải đập nhỏ đến $D_{max} < 5$ mm. Thiết bị tói vôi có loại tói liên tục hay gián đoạn từng mẻ. Hiện nay người ta thường sử dụng loại thiết bị tói liên tục.

Hình 2.13 là sơ đồ của thiết bị tói liên tục, thùng quay (1) làm bằng thép, cơ cấu quay của thùng nhờ động cơ và hệ thống truyền động bánh răng (4), thùng quay có hệ thống bánh răng (2), được tì lên các gối đỡ bánh răng (3), vôi cục sau khi đập được đưa vào thùng tói qua phễu (5), nước được đưa vào để tói vôi qua ống (6). Phản ứng tói vôi xảy ra trong quá trình chuyển động của vôi và nước trong thùng tói. Sản phẩm vữa vôi được lọc qua sàng (7) (đường kính mắt sàng bằng 0,75 mm) trước khi thoát ra ngoài theo phễu (8). Các hạt vôi chưa tói theo phễu (9) thoát ra ngoài thiết bị. Hơi nước ra khỏi thiết bị tói theo đường ống (10).

Thùng tói có chiều dài 6m, đường kính 60 cm, công suất đạt từ 1 đến 2,5 tấn/giờ. Lượng nước để tói vôi thường gấp 2 đến 3 lần khối lượng của vôi. Vữa vôi đạt yêu cầu thường chứa 50% nước và 50% Ca(OH)_2 có khối lượng thể tích khoảng 1400 kg/m^3 .



Hình 2.13. Sơ đồ thiết bị sản xuất vữa vôi.

Hàm lượng chất rắn chứa trong vữa vôi có thể xác định theo công thức sau:

$$T = \frac{d(d_o - 1000)}{d - 1}$$

Trong đó:

T- hàm lượng chất rắn (hàm lượng Ca(OH)_2) trong hỗn hợp vữa vôi, tính bằng kg/m^3 .

d- khối lượng riêng của chất rắn (Ca(OH)_2), tính bằng g/cm^3 .

d_o - khối lượng riêng của vữa vôi, tính bằng kg/m^3 .

2.5. VÔI BỘT CHUA TÔI VÀ VÔI CÁC BONÁT

2.5.1. Vôi bột chua tôi (Bột vôi sống)

Vôi bột chua tôi là sản phẩm nghiền mịn từ vôi cục, được sử dụng như chất kết dính thạch cao và xi măng. Vôi bột chua tôi có các ưu điểm như không có phế liệu vì toàn bộ các thành phần trong vôi cục đều được nghiền mịn, các canxi ôxít, magie ôxít (CaO, MgO) và các khoáng silicat, ferrit và canxi cacbonát sau khi nghiền đều nằm trong sản phẩm. Vôi bột chua tôi có lượng nước nhào trộn ít do bề mặt tiếp xúc với môi trường nước lớn, sản phẩm thuỷ hoá nhanh, lượng nước nhào trộn của hỗn hợp vữa hay bê tông vôi ít hơn so với vữa vôi nên cường độ của sản phẩm trong quá trình rắn chắc được nâng cao hơn. Trong quá trình thuỷ hoá, vôi bột chua tôi tỏa nhiệt nên sản phẩm có thể đóng rắn ở nhiệt độ thấp, nhiệt trong sản phẩm thoát ra môi trường nhanh làm giảm được ứng suất nhiệt, chất lượng sản phẩm ổn định.

Để sử dụng vôi bột chua tôi đạt hiệu quả cao, trong quá trình rắn chắc cần chú ý sử dụng vôi nghiền mịn, xác định tỷ lệ vôi/nước hợp lý, tạo môi trường thoát nhiệt tốt hay sử dụng các biện pháp giữ cho nhiệt độ của vữa hay bê tông vôi dưới nhiệt độ bốc hơi nước mạnh. Trong quá trình hydrat hoá của vôi cần khuấy trộn hỗn hợp vữa hay bê tông.

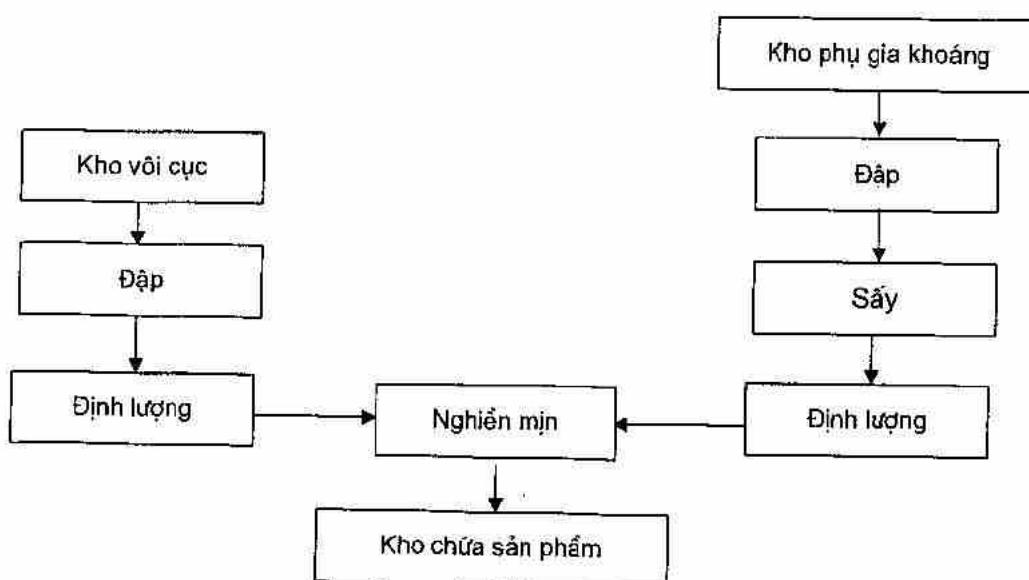
Khi vôi nghiền không mịn, trong quá trình thuỷ hoá sẽ tạo nên các điểm quá nhiệt, làm bốc hơi nước mạnh hay sôi nước gây nên ứng suất nhiệt làm sản phẩm bị nứt, biến dạng, cường độ bị giảm. Độ mịn của vôi bột chua tôi theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2231:1989 yêu cầu lượng sót trên sàng №063 không lớn hơn 2% và lượng sót trên sàng №008 không lớn hơn 10%.

Lượng nước yêu cầu của vôi bột chua tôi thường bằng ($100\div150\%$) theo khối lượng vôi. Lượng nước yêu cầu phù hợp sẽ tạo được sự thoát nhiệt và tốc độ hydrat hoá hợp lý của hỗn hợp vữa hay bê tông vôi. Nếu lượng nước quá nhỏ ($60\div80\%$), nhiệt thuỷ hoá tăng nhanh tạo nên nhiều lỗ rỗng làm cấu trúc sản phẩm tối xốp và ngăn cản quá trình đông kết rắn chắc của hỗn hợp. Khi lượng nước lấy quá nhiều ($200\div250\%$), các hạt vôi hấp thụ nước tạo nên màng nước hấp thụ trên bề mặt dày do đó hỗn hợp đông kết và đóng rắn rất chậm hoặc không rắn chắc.

Sau một giờ lâu, lượng nhiệt tỏa ra khi vôi hydrat là 277 kcal/kg ôxít canxi, hỗn hợp sản phẩm vữa hay bê tông bị nóng lên, nếu nhiệt độ lên đến 100°C thì sản phẩm sẽ xuất hiện các vết nứt, thường hợp này thường gọi là tôi sớm. Để tránh xảy ra hiện tượng này người ta thường tăng thêm lượng nước để làm nguội sản phẩm, tôi một phần vôi trước khi đưa vào nhào trộn và sử dụng các phụ gia làm chậm quá trình hydrat hoá của vôi như phụ gia thạch cao, Na_2SO_4 , bã rượu sunphít... với hàm lượng ($0,2\div1\%$) được hòa tan vào lượng nước để nhào trộn hỗn hợp vật liệu.

Bột vôi chưa tói khi thi công cũng sử dụng công nghệ khuấy trộn và rung tạo hình sản phẩm dạng vữa hay bê tông. Để tránh hiện tượng ứng suất nhiệt phá hoại sản phẩm người ta thường nhào trộn hỗn hợp 2 lần. Nhào trộn hỗn hợp lần thứ nhất với (80÷90)% lượng nước nhào trộn, thời gian trong vòng 2÷3 phút và lưu từ 30 đến 60 phút. Thời gian lưu này phụ thuộc vào tính chất của vôi và được xác định bằng thực nghiệm. Trong quá trình này các thành phần hoạt tính của vôi sẽ hydrat hoá và tỏa nhiệt kèm theo sự nở thể tích của vôi, hỗn hợp biến dạng lớn. Nhào trộn lần 2 hỗn hợp với lượng nước còn lại (10÷20)% và đổ khuôn. Trong khuôn, các canxi ôxít chưa phản ứng sẽ tiếp tục hydrat hoá, ứng suất nhiệt và biến dạng sản phẩm lúc này rất nhỏ không gây nên sự phá hoại sản phẩm.

Sơ đồ dây chuyền công nghệ sản xuất vôi bột chưa tói có phụ gia như sau:



Vôi cục được đập nhão đến kích thước $D_{max} < (5 \div 10)$ mm đưa vào bunker chứa, qua thiết bị cân băng định lượng liên tục để đưa vào máy nghiền. Phụ gia khoáng hoạt tính cũng qua các khâu đập (dạng cục), sấy và định lượng trước khi đưa vào nghiền cùng với vôi. Phụ gia khoáng hoạt tính thường sử dụng các loại như tro, xỉ hạt, puzolan...Trong sản phẩm vôi bột chưa tói, phụ gia khoáng hoạt tính có tác dụng tăng cường độ và khả năng bền nước cho sản phẩm vữa hay bê tông do phản ứng của phụ gia với vôi trong quá trình thuỷ hoá đồng kết tạo nên các khoáng hydrôsilicát canxi, hydrôaluminát canxi và hydrôferít canxi...

Khi sử dụng vôi trong công nghệ sản xuất gạch hay bê tông silicát, vôi được nghiền cùng với cát, hỗn hợp vôi cát này thường được gọi là chất kết dính silicát. Để làm chậm tốc độ thuỷ hoá của vôi, khi nghiền người ta thường cho thêm phụ gia thạch cao với khối lượng khoảng (3÷5)%.

2.5.2. Vôi cacbonát

Vôi cacbonát là sản phẩm nghiền mịn của vôi chưa tói với đá cacbonát (đá phấn, đá vôi, dolomi...) với hàm lượng đá ≥ 30%. Cơ sở lý thuyết để sản xuất loại chất kết dính này là khả năng phản ứng hóa học giữa $\text{Ca}(\text{OH})_2$ với CaCO_3 trong môi trường ẩm tạo thành các khoáng có khả năng kết dính (xi măng hoá) dạng $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hay $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Cường độ của vữa vôi cacbonát (hàm lượng hoạt tính $\text{CaO} = 30 \div 40\%$) sau thời gian một tháng hay lâu hơn cũng đạt tương đương như của vữa vôi có hàm lượng hoạt tính cao ($80 \div 90\%$) CaO . Việc sử dụng vôi cacbonát không những đạt hiệu quả kinh tế cao mà còn cải thiện được các tính chất kỹ thuật tốt hơn so với sử dụng vôi bột chưa tói. Khi thay thế một phần vôi bằng bột canxi cacbonát nghiền mịn không làm thay đổi tính kèo của hỗn hợp vôi cát nhưng làm giảm đáng kể sự biến dạng và nứt nẻ sản phẩm, đồng thời các hạt mịn CaCO_3 còn có tác dụng như các trung tâm kết tinh thúc đẩy quá trình đông kết rắn chắc của vữa hay bê tông vôi làm tăng nhanh cường độ của sản phẩm. Chất kết dính vôi cacbonát có thể sản xuất dưới dạng nghiền khô hay nghiền ướt (nghiền ướt tiết kiệm được điện năng nhưng sản phẩm sau nghiền phải được đưa vào sử dụng ngay).

2.6. QUÁ TRÌNH ĐÔNG KẾT RẮN CHẮC CỦA VÔI

Quá trình đông kết rắn chắc của vôi phụ thuộc vào loại vôi và điều kiện đóng rắn. Với chất kết dính vôi người ta thường chia làm ba dạng đông kết rắn chắc.

2.6.1. Đông kết rắn chắc hydrát

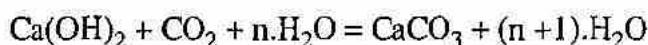
Là quá trình đông kết rắn chắc của hỗn hợp vữa và bê tông vôi được sản xuất từ chất kết dính vôi bột chưa tói (bột vôi sống) hay vôi cacbonát khi tác dụng với nước.

Sự rắn chắc hydrát xảy ra do hydrát hoá đồng thời của vôi qua dung dịch và của vôi ở pha rắn phản ứng với nước tạo thành $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Vì vậy phản ứng này phụ thuộc vào tính chất của vôi, nhiệt độ của môi trường, lượng nước trong hệ và các yếu tố khác. Kết quả của quá trình rắn chắc là do sự phát triển và liên kết với nhau của các canxi hydrôxít. Độ bền cơ lý của hệ phụ thuộc vào hiệu quả phản ứng này, tương tự như quá trình đông kết rắn chắc của thạch cao xây dựng. Tại các vị trí tiếp xúc của mạng lưới tinh thể được tạo thành, do sự phát triển của các canxi hydrôxít có độ phân tán cao nên mạng lưới tinh thể không bền vững, không bền nhiệt động, đó là nguyên nhân độ hòa tan cao của các phân này trong nước, so với các tinh thể $\text{Ca}(\text{OH})_2$ lớn, có mạng lưới tinh thể hoàn chỉnh. Cho nên nếu trong lỗ rỗng của vữa hay bê tông vôi đã rắn chắc có độ ẩm thì dễ dẫn đến hiện tượng tái kết tinh làm giảm cường độ của hệ. Trong quá trình bảo quản sản phẩm vữa hay bê tông vôi ở điều kiện không khí khô chúng sẽ bay hơi nước, cacbonát hoá và tinh thể $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dưới tác dụng của H_2CO_3 chuyển thành CaCO_3 là khoáng bền trong môi trường nước làm tăng cường độ và độ bền nước cho sản phẩm.

2.6.2. Đóng kết rắn chắc cacbonát

Đóng kết rắn chắc cacbonát là quá trình đóng kết rắn chắc dần dần của hỗn hợp vữa hay bê tông vôi được sản xuất từ chất kết dính vôi (CaO) khi tác dụng với nước. Trong trường hợp này sự rắn chắc là kết quả xảy ra đồng thời của 2 quá trình:

- Quá trình kết tinh các hydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ từ dung dịch nước bão hòa.
- Quá trình cacbonát hoá theo phản ứng:



Quá trình bay hơi nước từ dung dịch sẽ làm các gel của vữa vôi khô dần, lèn chặt và rắn chắc. Quá trình này cũng tạo nên những màng bọt rỗng và các ống mao quản nhỏ chứa đầy nước, do sức căng bề mặt tạo nên các áp lực mao quản bên trong, liên kết các hạt vôi và cát làm tăng cường độ sản phẩm.

Các tinh thể cacbonát được tạo thành sẽ liên kết với nhau và liên kết với các hạt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ và cát là nguyên nhân tăng cường quá trình rắn chắc của hỗn hợp. Đồng thời khi cacbonát hoá, pha rắn của hỗn hợp tăng lên có tác dụng lèn chặt, tăng độ đặc chắc cho dung dịch đóng rắn. Phản ứng cacbonát hoá ngoài tác dụng tạo thành các tinh thể CaCO_3 còn tạo thành các hợp chất dạng $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Quá trình cacbonát hoá thường xảy ra rất chậm vì phản ứng này là phản ứng bề mặt, các lớp CaCO_3 bên ngoài ngăn cản sự xâm nhập của CO_2 vào bên trong, hơn nữa hàm lượng khí CO_2 trong không khí rất nhỏ - 0,03% cũng là nguyên nhân phát triển chậm của quá trình này.

Hỗn hợp vữa và bê tông vôi thường có tỷ lệ vôi/cốt liệu = 1/3 đến 1/5 lấy theo thể tích. Vai trò của cốt liệu trong sản phẩm là giảm giá thành, cải thiện quá trình cacbonát hoá và làm khô vật liệu. Vì phản ứng cacbonát hoá có tách nước, độ ẩm tích tụ sẽ làm giảm phản ứng cacbonát hoá, cốt liệu có tác dụng hút ẩm và tách ẩm nhanh nên thúc đẩy phản ứng cacbonát. Quá trình cacbonát hoá phụ thuộc nhiều vào độ ẩm của môi trường, môi trường quá khô hay quá ẩm phản ứng đều bị giảm và ngừng, độ ẩm thích hợp cho phản ứng cacbonát nằm trong khoảng (5÷8)%. Cường độ của vữa và bê tông vôi rắn chắc ở điều kiện thường sau 1 tháng có $R_{nén} = (5÷10) \text{ kG/cm}^2$, sau nhiều tháng đạt $(50÷70) \text{ kG/cm}^2$.

2.6.3. Đóng kết rắn chắc silicát

Là quá trình đóng kết rắn chắc của hỗn hợp vôi cát nghiên ở môi trường nhiệt ẩm có nhiệt độ và áp suất cao (trong nồi hấp abtôclav) tạo nên các khoáng dạng canxi hydrôsilicát. Thông thường môi trường hơi nước bão hòa có nhiệt độ $t = (174,5÷200)^\circ\text{C}$ và áp suất cao $P = (9÷16) \text{ atm}$. Công nghệ này được Mikhailop đê xuất từ năm 1880. Trong môi trường nước bão hòa có nhiệt độ và áp suất cao, nước ở trạng thái lỏng làm

tăng nhanh khả năng phản ứng của canxi hydrôxít với cát thạch anh nghiền mịn hay các khoáng hoạt tính khác như trêpen, tro xỉ, kêramzít...

Bê tông silicát sản xuất theo công nghệ này thường có tỷ lệ (8÷12)% vôi và (88÷92)% cát thạch anh. Trong quá trình chưng hấp, kết quả của các phản ứng hóa lý phức tạp của hỗn hợp vôi cát sẽ tạo nên các khoáng dạng hydrôsilicát canxi cho sản phẩm bê tông có cường độ và độ bền cao. Thời gian chưng hấp (6÷10) giờ, cường độ nén của sản phẩm đạt (300÷500) kG/cm² và lớn hơn.

Theo lý luận của Vônenki (1932-1935) quá trình chưng hấp của sản phẩm vôi cát theo công nghệ autoclav được chia làm 3 giai đoạn:

- Giai đoạn 1: là giai đoạn bắt đầu đưa hơi nước bao hoà có nhiệt độ áp suất cao vào thiết bị autoclav đến khi đạt đến nhiệt độ áp suất yêu cầu để chưng hấp sản phẩm.
- Giai đoạn 2: là giai đoạn duy trì nhiệt độ và áp suất cao, gọi là giai đoạn đẳng nhiệt, đẳng áp. Quá trình tạo khoáng cho sản phẩm xảy ra chủ yếu ở giai đoạn này.
- Giai đoạn 3: là giai đoạn hạ nhiệt, hạ áp trong thiết bị đến nhiệt độ và áp suất môi trường.

Trong giai đoạn đầu hơi nước bao hoà có nhiệt độ áp suất cao sẽ ngung tụ lên bề mặt sản phẩm, dưới áp lực của môi trường, nước ngưng tụ sẽ thẩm sâu vào sản phẩm qua các ống mao quản và lỗ rỗng tạo nên môi trường lỏng có nhiệt độ cao làm thuỷ hoá canxi ôxít và hoà tan các chất khác của sản phẩm. Trong giai đoạn này sản phẩm chịu nhiều tác động của các ứng suất như ứng suất nhiệt do sự chênh lệch nhiệt độ bên ngoài và bên trong của sản phẩm, do áp lực của hơi nước và nước tác dụng lên thành của các lỗ rỗng, do sự nở của không khí trong các lỗ rỗng... Trong công nghệ, để tránh nứt nẽ sản phẩm ở giai đoạn này người ta thường nâng nhiệt từ từ. Sản phẩm càng có nhiều lỗ rỗng thì tốc độ nâng nhiệt càng chậm.

Trong giai đoạn 2 hơi nước bao hoà có nhiệt độ $t = (174,5 \div 200)^{\circ}\text{C}$ và áp suất $p = (9 \div 16)$ atm. Sản phẩm được đốt nóng lên, môi trường lỏng trong các lỗ rỗng sản phẩm được bao hoà kiềm sẽ gây nên phản ứng silicát trên bề mặt tiếp xúc của các hạt cát. Nhiệt độ càng cao, độ nghiền mịn của hỗn hợp vôi cát nghiền càng lớn, độ hoạt tính của silicát càng lớn, phản ứng silicát trong môi trường lỏng xảy ra càng mạnh. Trong môi trường kiềm, các ion hydrôxyl sẽ hydrat hoá SiO_2 làm cho chúng có khả năng phản ứng với ion canxi tạo nên các khoáng dạng hydrôsilicát canxi. Các tinh thể hydrôsilicát canxi đầu tiên được tạo thành ở trạng thái keo, trong môi trường nước bao hoà kiềm ở nhiệt độ cao chúng sẽ chuyển dần thành các tinh thể. Trong môi trường bao hoà kiềm, gia công chưng hấp ở nhiệt độ cao, $t > 174,5^{\circ}\text{C}$, các khoáng hydrôsilicát canxi được tạo thành ở dạng $\text{C}_2\text{SH(A)}$ và $\text{C}_2\text{SH}_2(1,8 \div 2,4)\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (1 \div 1,25)\text{H}_2\text{O}$, các tinh thể ở dạng lăng trụ có đường kính $(10 \div 20)\mu\text{m}$ và lớn hơn. Khi tăng nhiệt độ và kéo dài thời gian chưng hấp thì nồng độ

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ giảm xuống và độ hoà tan SiO_2 tăng lên, các khoáng hydrôsilicát canxi được tạo thành có độ kiềm thấp, ở dạng $\text{CSH(B)}(0,8 \div 1,5) \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot (0,5 \div 2) \text{H}_2\text{O}$, tinh thể hình kim có $d = (0,5 \div 1) \mu\text{m}$. Kéo dài thời gian chưng hấp có thể tạo thành các khoáng dạng $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5(5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$. Trong sản phẩm, hàm lượng các khoáng dạng CSH(B) càng nhiều thì cường độ của sản phẩm càng cao. Các khoáng dạng $\text{C}_2\text{SH(A)}$ và $\text{C}_5\text{S}_6\text{H}_5$ cho cường độ thấp do kết dính kém, dễ bị co ngót. Tuy nhiên khoáng $\text{C}_2\text{SH(A)}$ có khả năng bền ở nhiệt độ thấp.

Trong sản xuất sản phẩm gạch hay bê tông silicát, thời gian đỗng nhiệt đỗng áp được xác định tuỳ theo nhiệt độ và áp suất của hơi nước bao hoà, thường từ $4 \div 8$ giờ. Tăng thời gian chưng hấp thì cường độ của sản phẩm đạt đến cực đại. Nếu tiếp tục tăng thời gian chưng hấp thì cường độ sản phẩm sẽ giảm do tạo thành các tinh thể mới làm xáo trộn cấu trúc của mạng lưới tinh thể, tiếp tục kéo dài thời gian chưng hấp thì cường độ của sản phẩm lại tiếp tục tăng... Quy luật phát triển của cường độ với thời gian chưng hấp theo quy luật hình yên ngựa.

Trong giai đoạn hạ nhiệt và hạ áp suất hơi nước bao hoà trong thiết bị, sản phẩm cũng bị tác động của các ứng suất nhiệt và của nước thoát ra từ bên trong các lỗ rỗng của sản phẩm... Để tránh cho sản phẩm khỏi bị phá hoại do các ứng suất trên, ở giai đoạn này cũng phải hạ nhiệt hạ áp từ từ. Do vậy, đối với từng loại sản phẩm đều có chế độ gia công nhiệt ẩm khác nhau về thời gian tăng nhiệt tăng áp, thời gian đỗng nhiệt đỗng áp và thời gian hạ nhiệt hạ áp.

Cường độ của sản phẩm silicát phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Bề mặt tiếp xúc của phản ứng càng tăng, cường độ càng tăng. Thông thường độ nghiền mịn của hỗn hợp vôi cát nghiền tăng lên đến $(3000 \div 5000) \text{ cm}^2/\text{gam}$. Hỗn hợp này được gọi là xi măng silicát có tỷ lệ vôi/cát bằng $1/1$ đến $1/2$. Hỗn hợp vôi cát nghiền có hàm lượng từ 15 đến 30% trong hỗn hợp vật liệu. Tăng nhiệt độ và áp suất của hơi nước bao hoà (nhiệt độ $203 \div 220^\circ\text{C}$ và áp suất $16 \div 20\text{atm}$) sẽ nâng cao được cường độ của sản phẩm và rút ngắn thời gian chưng hấp, nâng cao được hiệu quả kinh tế cho sản phẩm. Khi thay thế một phần cát bằng các khoáng có độ hoạt tính cao như trêpen, điatômít, tro xỉ, bột núi lửa, ke pamzit... cường độ của sản phẩm được nâng cao. Nếu sử dụng các sản phẩm silicát nghiền mịn ($1 \div 3\%$) cho vào hỗn hợp vật liệu làm chất phụ gia gây mầm tinh thể và thúc đẩy quá trình tạo khoáng làm tăng được cường độ của sản phẩm.

2.7. TÍNH CHẤT VÀ PHẠM VI SỬ DỤNG CỦA VÔI RẮN TRONG KHÔNG KHÍ

2.7.1. Khối lượng riêng và khối lượng thể tích

Khối lượng riêng của vôi cục (vôi chưa tôi) nằm trong khoảng $(3,1 \div 3,3) \text{ gam/cm}^3$. Khối lượng riêng của vôi tôi phụ thuộc vào mức độ kết tinh của các tinh thể $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Khi vôi tói kết tinh ở dạng phiến lục giác thì khối lượng riêng là $2,23 \text{ gam/cm}^3$ nhưng ở dạng dạng vô định hình là $2,08 \text{ gam/cm}^3$.

Khối lượng thể tích của vôi cục phụ thuộc chủ yếu vào nhiệt độ nung. Khối lượng thể tích của vôi cục bằng $1,6 \text{ g/cm}^3$ khi nhiệt độ nung 800°C và bằng $2,9 \text{ g/cm}^3$ khi nhiệt độ nung vôi là 1.300°C . Khối lượng thể tích của vôi bột nghiền ở trạng thái xốp là $(900 \div 1000) \text{ kg/m}^3$, ở trạng thái lèn chặt là $(1100 \div 1300) \text{ kg/m}^3$. Khối lượng thể tích của vôi bột hydrát ở trạng thái xốp là $(400 \div 500) \text{ kg/m}^3$, ở trạng thái lèn chặt là $(600 \div 700) \text{ kg/m}^3$. Khối lượng thể tích của vôi nhuyễn là $(1300 \div 1400) \text{ kg/m}^3$.

2.7.2. Tính dẻo và khả năng giữ nước

Tính dẻo là khả năng của chất kết dính làm cho hỗn hợp vữa hay bê tông dễ thi công. Vôi là chất kết dính có tính dẻo cao do nó có khả năng giữ nước cao. Các hạt phân tán mịn của Ca(OH)_2 hấp phụ trên bề mặt của nó một lượng nước đáng kể, làm giảm ma sát giữa chúng. Vì thế dung dịch vôi có lượng nước yêu cầu cao, có khả năng giữ nước và liên kết tốt nên dễ thi công dàn thành lớp mỏng trên bề mặt gạch hay bê tông. Vôi có độ hoạt tính cao, tói càng triệt để thì hàm lượng vữa vôi càng lớn, các hạt phân tán càng nhỏ và vôi có độ dẻo càng lớn.

Lượng nước yêu cầu và khả năng giữ nước của vôi phụ thuộc vào dạng vôi và độ phân tán của các hạt vôi. Vôi tói ở dạng vôi nhuyễn có lượng nước yêu cầu cao và có khả năng giữ nước cao. Vôi bột nghiền khi tói có lượng nước yêu cầu thấp nên mật độ và độ bền cao hơn nhưng tính dẻo kém.

2.7.3. Thời gian đông kết rắn chắc

Thời gian đông kết rắn chắc của vôi rất chậm, mẫu vữa vôi sau $5 \div 7$ ngày mới tháo được khuôn, có thể rút ngắn thời gian đông kết bằng cách sấy mẫu. Vữa vôi được chế tạo từ vôi bột nghiền có thời gian đông kết sau $15 \div 60$ phút. Thời gian đông kết rắn chắc phụ thuộc vào tốc độ thuỷ hoá và điều kiện rắn chắc của canxi ôxít.

2.7.4. Sự thay đổi thể tích

Trong quá trình đóng rắn, hỗn hợp vữa và bê tông chế tạo từ vôi có sự biến đổi thể tích theo ba dạng chủ yếu. Sự mất ổn định thể tích gây ra do quá trình hydrat hóa chậm của các hạt già lửa CaO và MgO . Khi sản phẩm đã đóng rắn, sự hydrat hóa của các hạt già lửa sẽ gây trương nở thể tích gấp $2,5$ đến 3 lần, tạo nên các ứng suất làm nứt nẻ, biến dạng sản phẩm. Để loại bỏ các hạt già lửa, khi tói vôi cục thành vôi nhuyễn phải để lâu và trước khi sử dụng phải lọc qua sàng. Nếu vôi chứa nhiều hạt già lửa tốt nhất là nghiền mịn và sử dụng hơi nước bão hòa để tói vôi.

Sự mất ổn định thể tích còn do quá trình bay hơi nước từ sản phẩm vữa hay bê tông ra môi trường (lượng nước vật lý để tạo độ dẻo thi công sản phẩm). Sự thoát nước này làm cho sản phẩm được lèn chặt, co ngót không đồng đều cũng dễ gây nên các ứng suất làm nứt nẻ sản phẩm. Khi hàm lượng chất kết dính trong hỗn hợp vật liệu càng lớn, lượng nước nhào trộn càng lớn thì sự co ngót và mất ổn định thể tích càng lớn. Trong môi trường nước, sản phẩm đã đóng rắn sẽ bị trương nở thể tích cũng tạo nên các ứng suất làm suy giảm cường độ.

Các ứng suất nhiệt cũng là nguyên nhân gây nên sự mất ổn định thể tích của hỗn hợp vôi khi đóng rắn. Trong quá trình đóng kết rắn chắc, đặc biệt đối với sản phẩm vữa và bê tông sử dụng vôi bột nghiền, quá trình thuỷ hoá của vôi sẽ tỏa nhiệt, sản phẩm bị đốt nóng đến $60\text{--}70^{\circ}\text{C}$ tạo nên hiện tượng chênh lệch nhiệt độ giữa các phần bên trong và bên ngoài sản phẩm gây nên ứng suất nhiệt làm mất ổn định thể tích, sản phẩm bị biến dạng, nứt nẻ. Khi hàm lượng chất kết dính trong hỗn hợp nhiều, chất kết dính có độ hoạt tính cao, độ nghiền mịn lớn, lượng nước sử dụng ít... thì sự mất ổn định thể tích do hiện tượng này xảy ra càng lớn. Trong trường hợp này, để đảm bảo sự ổn định thể tích của sản phẩm người ta thường sử dụng chất phụ gia làm chậm thời gian đóng kết cho hỗn hợp vật liệu.

2.7.5. Cường độ

Cường độ của sản phẩm vữa và bê tông vôi phụ thuộc vào loại vôi và điều kiện rắn chắc của sản phẩm. Khi sản phẩm sử dụng vôi hydrat, đóng rắn trong môi trường không khí (nhiệt độ $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$), sau 1 tháng cường độ nén đạt $(5\text{--}15) \text{ kG/cm}^2$, cường độ sẽ tăng dần theo thời gian do phản ứng cacbonat hoá. Tuy nhiên phản ứng này rất chậm do hàm lượng khí CO_2 trong môi trường rất ít, phải sau hàng chục năm cường độ nén mới đạt được $(50\text{--}70) \text{ kG/cm}^2$, bằng cường độ của sản phẩm được dưỡng hộ trong buồng kín có hàm lượng khí CO_2 bằng $(28\text{--}32)\%$ (cacbonat hoá nhân tạo). Sản phẩm khi sử dụng vôi bột nghiền thì cường độ nén sau 28 ngày dưỡng hộ đạt $(20\text{--}30) \text{ kG/cm}^2$. Sản phẩm khi sử dụng chất kết dính là hỗn hợp vôi cát nghiền (xi măng silicát), đóng rắn trong thiết bị kín (abtôclav) với môi trường gia công nhiệt ẩm (hơi nước bão hòa có nhiệt độ và áp suất cao) thì cường độ nén có thể đạt $(300\text{--}400) \text{ kG/cm}^2$ và sử dụng được cả trong môi trường nước.

Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2231:1989, quy định các mức yêu cầu kỹ thuật của vôi canxi theo bảng 2.3. Tiêu chuẩn TCVN 2231:1989 còn quy định phương pháp thử để xác định các chỉ tiêu về nhiệt độ tôi và tốc độ tôi, hàm lượng $\text{MgO}\%$, hàm lượng $(\text{CaO}+\text{MgO})\%$, hàm lượng nước thuỷ hoá của vôi chưa tôi và hàm lượng $\text{CO}_2\%$, lượng mất khi nung (MKN)%, lượng nước cần thiết để tôi và độ nhuyễn của vôi tôi, khối lượng thể tích của vôi tôi, hàm lượng hạt không tôi và độ ẩm của vôi hydrat.

2.7.6. Phạm vi sử dụng của vôi tói

Vôi canxi là loại chất kết dính vô cơ được sử dụng rộng rãi trong công tác xây dựng cơ bản. Vôi thường được sử dụng làm vữa xây, vữa trát, vữa trang hoàng, bê tông mác thấp. Khi kết hợp vôi với cát thạch anh tạo nên chất kết dính silicát (xi măng silicát) trong công nghệ sản xuất vật liệu silicát (bê tông silicát, bê tông cốt thép silicát, bê tông silicát bột và bê tông silicát khí). Vôi cũng có thể kết hợp với các khoáng hoạt tính có trong tự nhiên hay phế thải công nghiệp để tạo nên các chất kết dính (xi măng mác thấp) như các chất kết dính: vôi puzolan, vôi bazan, vôi xỉ...

Bảng 2.3. Yêu cầu kỹ thuật của vôi canxi.

Tên chỉ tiêu	Vôi cục và vôi bột nghiền			Vôi hydrát	
	Loại 1	Loại 2	Loại 3	Loại 1	Loại 2
1. Tốc độ tói (tính bằng phút)					
a. Tối nhanh, không lớn hơn	10	10	10	-	-
b. Tối TB, không lớn hơn	20	20	20	-	-
c. Tối chậm, không lớn hơn	20	20	20	-	-
2. Hàm lượng MgO tính bằng % không lớn hơn	5	5	5	-	-
3. Tổng lượng (CaO+MgO) hoạt tính (%) không nhỏ hơn	88	80	70	67	60
4. Hàm lượng CO ₂ tính bằng % không lớn hơn	2	4	6	4	6
5. Hàm lượng mất khi nung (MKN)% không lớn hơn	5	7	10	-	-
6. Độ nhuyễn của vôi tói tính bằng 1/kg không nhỏ hơn	2,4	2,0	1,6	-	-
7. Hàm lượng hạt không tối được của vôi cục tính bằng % không lớn hơn	5	7	10	-	-
8. Độ mịn của vôi bột tính bằng % không lớn hơn:					
a. Trên sàng №063	2	2	2	6	8
b. Trên sàng № 008	10	10	10	-	-
9. Độ ẩm (%) không lớn hơn	-	-	-	6	6

Ghi chú: Chỉ tiêu (7) chỉ áp dụng đối với vôi cục và chỉ tiêu (8) chỉ áp dụng đối với vôi bột.

Phân II

CHẤT KẾT DÍNH RẮN CHẮC TRONG NƯỚC

A. XI MĂNG POÓC LĂNG

Chương 3

KHÁI NIỆM CHUNG VỀ XI MĂNG POÓC LĂNG

Xi măng poóc lăng là chất kết dính có khả năng đông kết, rắn chắc và phát triển cường độ trong môi trường không khí và môi trường nước, thường gọi là chất kết dính rắn trong nước hay chất kết dính thuỷ. Xi măng poóc lăng được người thợ nề Joseph Aspdin phát minh ngày 21 tháng 10 năm 1824 ở nước Anh mang số hiệu 5022 có tên gọi: "Hoàn thiện việc sản xuất đá nhân tạo" được công bố và nổi tiếng khi được sử dụng để xây dựng các công trình trên đảo Portland. Cho tới năm 1843 con trai của Joseph Aspdin là William Aspdin đã sản xuất được "Xi măng poóc lăng chính hiệu" thoả mãn được khái niệm như ngày nay.

Sự phát triển phương pháp và trang thiết bị sản xuất xi măng poóc lăng là cả một quá trình lâu dài. Để xây dựng được nhà máy đầu tiên, người ta đã sử dụng các lò nung vôi, nung gạch để nung clanhke xi măng. Tại các nhà máy gạch, máy thái đất sét, máy cán, máy ép gạch đã sử dụng để gia công chế biến phôi liệu cũng như nghiền clanhke và lò buồng, lò vòng được sử dụng để nung. Tại các nhà máy sản xuất vôi, lò đứng cũng đã được sử dụng để nung clanhke. Từ "Clinker" hay "Cement clinker" xuất xứ từ nung thiêu kết phôi liệu và phôi liệu được vê viên hoặc đóng bánh như viên gạch mộc để đưa vào lò nung. Trong lò vòng người ta còn xếp xen kẽ gạch đất sét mộc và bánh phôi liệu xi măng để nung. Mãi đến năm 1880, nhiều nhà máy cơ khí đã chế tạo các thiết bị chuyên dụng cho việc sản xuất xi măng, vì vậy đã làm giảm tiêu hao lao động, nâng cao sản lượng và chất lượng, giảm giá thành xi măng. Một bước tiến quan trọng đó là năm 1885, Frederik Ransome đã phát minh ra lò quay nung xi măng đưa công nghiệp sản xuất xi măng lên một bước ngoặt mới về năng suất, chất lượng sản phẩm và có ý nghĩa cho tới hôm nay.

Xi măng poóc lăng là loại chất kết dính được phát triển ngày càng hoàn thiện về tính năng kỹ thuật và công nghệ sản xuất. Các chủng loại xi măng poóc lăng là chất kết dính chủ yếu trong xây dựng của các quốc gia. Căn cứ vào khả năng sản xuất và tiêu thụ xi măng người ta có thể đánh giá được trình độ phát triển của từng nước.

Xi măng poóc lăng gồm có clanhke xi măng poóc lăng, thạch cao và các phụ gia khác. Clanhke xi măng poóc lăng là bán thành phẩm của công nghệ sản xuất xi măng được sản xuất bằng cách nung đến thiêu kết hỗn hợp nguyên liệu nghiền mịn ở trạng thái đồng nhất, phân tán mịn của đá vôi, đất sét và một số phụ gia. Để cải thiện tính chất kỹ thuật và giảm giá thành của xi măng poóc lăng, trong quá trình nghiên clanhke người ta đưa vào các chất phụ gia khoáng hoạt tính, phụ gia đáy (phụ gia trợ) hay các phụ gia đặc biệt.

Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2682:1999, xi măng poóc lăng (PC) là loại chất kết dính thuỷ được chế tạo bằng cách nghiên mịn clanhke xi măng poóc lăng với một lượng thạch cao cần thiết. Trong quá trình nghiên có thể sử dụng phụ gia công nghệ nhưng không quá 1% so với khối lượng clanhke. Khi nghiên xi măng poóc lăng có cho thêm các phụ gia trợ hay phụ gia khoáng hoạt tính, sản phẩm lúc đó gọi là xi măng poóc lăng hỗn hợp (PCB). Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6260:1997 quy định tổng lượng phụ gia đưa vào tính với khối lượng clanhke không được vượt quá 40% trong đó phụ gia đáy không được quá 20%.

3.1. THÀNH PHẦN KHOÁNG CỦA CLANHKE XI MĂNG POÓC LĂNG.

Clanhke xi măng poóc lăng là bán thành phẩm của công nghệ sản xuất xi măng tồn tại ở dạng hạt có kích thước từ 10 mm đến 40 mm phụ thuộc vào dạng lò nung.

Theo cấu trúc vi mô, clanhke xi măng poóc lăng là hỗn hợp các hạt nhỏ của nhiều pha tinh thể và một lượng nhỏ pha thuỷ tinh.

Theo thành phần khoáng, clanhke xi măng poóc lăng bao gồm chủ yếu là các khoáng canxi silicát chiếm khoảng (70÷80)%. Các khoáng này là khoáng alít ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) và bélít ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), chúng quyết định các tính chất chủ yếu của xi măng. Các khoáng tricanxi aluminát ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), tetracanxi aluminôferít ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) và pha thuỷ tinh nằm xen kẽ giữa các khoáng alít và bélít được gọi là chất trung gian.

Khoáng alít ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$: tricanxi silicát, ký hiệu là C_3S) là khoáng quan trọng nhất của clanhke xi măng poóc lăng. C_3S tạo cho xi măng có cường độ cao, đông kết rắn chắc nhanh và có ảnh hưởng đến nhiều các tính chất khác của xi măng. Trong clanhke xi măng poóc lăng, khoáng C_3S thường có hàm lượng nằm trong khoảng (45÷60)%. Khoáng alít là dung dịch rắn của $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ và một lượng nhỏ các ôxít khác có hàm lượng (2÷4)% như MgO , P_2O_5 , Cr_2O_3 ... Các ôxít này nằm trong dung dịch rắn có ảnh hưởng đến cấu trúc và tính chất của khoáng alít. Cấu trúc tinh thể của $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ phụ thuộc vào trạng thái kết tinh. Khi ở dạng tinh khiết $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ kết tinh dạng ở khối tam diện, khi có lẫn các tạp chất thì có dạng đơn nghiêng hay lăng trụ tam giác. Độ khúc xạ ánh sáng $N_g = 1,723$ và $N_p = 1,1717$. Khối lượng riêng của alít là $3,15 \text{ gam/cm}^3$.

Khoáng C₃S ở dạng tinh khiết bền vững trong khoảng nhiệt độ 1200÷1250⁰C đến 1900÷2070⁰C. Ở nhiệt độ lớn hơn 2.070⁰C, C₃S bị nóng chảy. Ở nhiệt độ dưới 1200⁰C, C₃S bị phân giải thành C₂S (2CaO.SiO₂) và CaO. Do khoáng C₃S nằm trong dung dịch rắn với các ôxít khác nên ở nhiệt độ thường hay khi làm lạnh nhanh clanhke thì khoáng C₃S bị phân giải rất chậm. Do vậy trong công nghệ sản xuất xi măng, sau khi clanhke được tạo thành cần phải làm nguội nhanh để tránh sự phân giải của khoáng C₃S trong clanhke. Hình dạng, kích thước, sự phân bố và mức độ kết tinh của C₃S có ảnh hưởng đến các tính chất và cường độ của xi măng. Khi C₃S có kích thước tinh thể nhỏ từ (3÷20) μm, tinh thể dạng lăng trụ, cường độ xi măng có thể đạt (600÷700) kG/cm². Trong nguyên liệu có lẫn khoáng (0,1÷0,5)% các tạp chất như CaF₂, CaSO₄, P₂O₅, TiO₂..., khi nung có thể tạo thành dung dịch rắn với C₃S, làm chậm quá trình tạo khoáng C₃S nhưng làm cho cấu trúc và kích thước tinh thể của C₃S tốt hơn.

Khoáng bélít (2CaO.SiO₂- dicanxi silicát) được kí hiệu là C₂S. Trong clanhke xi măng poóc lăng, C₂S chiếm khoảng (20÷30)% khối lượng clanhke là thành phần khoáng quan trọng của clanhke. Khoáng C₂S có đặc tính là đông kết rắn chắc chậm nhưng cường độ cuối cùng tương đối cao. Bélít là dung dịch rắn của 2CaO.SiO₂ với một lượng nhỏ (1÷3)% các ôxít khác như Al₂O₃, Fe₂O₃, Cr₂O₃... Trong clanhke xi măng poóc lăng, khoáng C₂S chủ yếu tồn tại ở dạng β-2CaO.SiO₂ (β-C₂S).

Khoáng C₂S được tạo thành trong clanhke ở 4 dạng hình thù là α-C₂S, α'-C₂S, β-C₂S và γ-C₂S. α-C₂S bền vững ở nhiệt độ cao từ 1.425⁰C đến 2.130⁰C. Ở nhiệt độ trên 2.130⁰C α-C₂S bị chảy lỏng, ở nhiệt độ dưới 1.425⁰C khoáng α-C₂S chuyển sang dạng α'-C₂S. Dạng hình thù α'-C₂S bền vững trong khoảng nhiệt độ (830÷1.425)⁰C. Khi nhiệt độ thấp hơn 830⁰C và làm nguội nhanh thì α'-C₂S chuyển sang dạng thù hình β-C₂S, ở nhiệt độ ≤670⁰C và làm nguội chậm thì α'-C₂S bị chuyển sang dạng γ-C₂S. Dạng thù hình β-C₂S không bền ở tất cả các nhiệt độ và luôn có hướng chuyển thành dạng γ-C₂S đặc biệt là ở khoảng nhiệt độ dưới 520⁰C. Tuy nhiên khi trong dung dịch có lẫn khoáng 1÷3% các ôxít như Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, K₂O... thì chúng tạo điều kiện tốt để chuyển α'-C₂S thành β-C₂S và đồng thời làm tăng độ ổn định của β-C₂S. Khi dạng thù hình β-C₂S bị chuyển thành dạng γ-C₂S chúng sẽ tăng thể tích gấp khoảng 1,1 lần và bị phân rã thành bột (bột tả). Dạng thù hình γ-C₂S hầu như không tác dụng với nước và không có tính kết dính, chỉ trong điều kiện hơi nước bão hòa có nhiệt độ (150÷200)⁰C thì γ-C₂S mới có khả năng kết dính. Do vậy, khoáng C₃S và β-C₂S là các khoáng kém ổn định ở điều kiện nhiệt độ thường, đó cũng là nguyên nhân để chúng có độ hoạt tính khi tác dụng với nước. Trong công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng, sau khi clanhke tạo thành

phải được làm nguội nhanh cũng nhằm mục đích ổn định dạng thù hình β - C_2S . Thực tế khoáng bélít trong clanhke xi măng poóc lăng tồn tại ở hai dạng thù hình là β - C_2S và γ - C_2S . Hai dạng này có khối lượng riêng là 3,28 gam/cm³ và 2,97 gam/cm³. Độ hoạt tính của khoáng bélít phụ thuộc cấu trúc tinh thể của chúng như độ lớn tinh thể, khối lượng riêng...

Chất trung gian phân bố giữa khoáng alít và bélít là các pha canxi alumôferít, canxi aluminát và pha thuỷ tinh.

Pha alumôferít là dung dịch rắn của các khoáng canxi alumôferít (còn gọi là xélít). Khoáng canxi alumôferít có thành phần khác nhau phụ thuộc vào thành phần nguyên liệu ban đầu, điều kiện nung luyện... Trong clanhke chúng thường tồn tại dưới dạng sau: C_6A_2F ($6CaO.2Al_2O_3.Fe_2O_3$); C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$); C_6AF_2 ($6CaO.Al_2O_3.2Fe_2O_3$) và C_2F ($2CaO.Fe_2O_3$). Trong clanhke khoáng này chủ yếu tồn tại dưới dạng C_4AF ($4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$: tetracanxi alumôferít) có chứa khoáng 1% MgO và TiO₂. Khối lượng riêng của C_4AF bằng 3,77 gam/cm³. Khoáng C_4AF có khả năng hydrat hóa nhanh, có cường độ tương đối cao, tăng độ bền sunphát của xi măng poóc lăng.

Pha canxi aluminát là dung dịch rắn tồn tại ở 2 dạng là C_5A_3 ($5CaO.3Al_2O_3$) và C_3A ($3CaO.Al_2O_3$). Trong clanhke xi măng poóc lăng, do lượng CaO cao nên pha canxi aluminát thường nằm chủ yếu ở dạng khoáng C_3A ($3CaO.Al_2O_3$ - tricanxi aluminát). Khoáng C_3A kết tinh ở dạng tinh thể lục giác hay hình hộp chữ nhật, có khối lượng riêng bằng 3,04 gam/cm³. Đặc điểm của khoáng này là đóng kết rắn chắc nhanh và dễ tạo nên các ứng suất gây nứt sản phẩm trong môi trường xâm thực sunphát.

Pha thuỷ tinh có trong clanhke xi măng poóc lăng với hàm lượng (5÷15)%. Hàm lượng của pha thuỷ tinh phụ thuộc vào thành phần hỗn hợp nguyên liệu ban đầu và điều kiện làm lạnh clanhke. Thành phần pha thuỷ tinh bao gồm chủ yếu là các ôxít MgO, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O...

Ngoài ra trong clanhke xi măng poóc lăng còn tồn tại các ôxít tự do như CaO và MgO. Các ôxít tự do này thường ở dạng già lửa, chúng thuỷ hoả rất chậm. Khi xi măng đã ở trạng thái rắn chắc, các ôxít này mới thuỷ hoả gây nên ứng suất phá hoại cấu trúc của sản phẩm. Hàm lượng các ôxít này phụ thuộc vào điều kiện nung luyện và hỗn hợp nguyên liệu ban đầu. Trong công nghệ lò quay sản xuất xi măng, hàm lượng CaO tự do thường <1%, với lò đứng thường bằng (3÷6)%. Trong công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng lò đứng, công đoạn ủ clanhke trước khi nghiền cũng nhằm mục đích làm cho một phần ôxít tự do hút ẩm của môi trường không khí để thuỷ hoả. Các ôxít tự do là nguyên nhân chủ yếu làm mất ổn định tinh thể tích của xi măng trong quá trình đóng kết rắn chắc. Đối với xi măng poóc lăng ở Việt nam, người ta không quy định hàm lượng tự do nhưng quy định về chỉ tiêu độ ổn định tinh thể tích của xi măng theo Losateliie.

Thành phần khoáng của xi măng poóc lăng là giống nhau ở tất cả các nước trên thế giới, tuy nhiên hàm lượng của các thành phần khoáng có thể có sự dao động khác nhau.

3.2. THÀNH PHẦN HOÁ CỦA CLANHKE XI MĂNG POÓC LĂNG.

Clanhke xi măng poóc lăng bao gồm các ôxít chính là CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ với tổng hàm lượng khoáng (95÷97)% (theo khối lượng). Ngoài ra còn có các ôxít khác với hàm lượng nhỏ như MgO, TiO₂, K₂O, Na₂O, P₂O₅, SO₃... Hàm lượng các ôxít phụ thuộc vào loại clanhke xi măng poóc lăng và thường dao động trong khoảng:

$$\text{CaO} = (63 \div 66)\%$$

$$\text{SO}_3 = (0,3 \div 1)\%$$

$$\text{SiO}_2 = (21 \div 24)\%$$

$$\text{P}_2\text{O}_5 = (0,1 \div 0,3)\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = (4 \div 9)\%$$

$$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = (0,4 \div 1)\%$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = (2 \div 4)\%$$

$$\text{TiO}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 = (0,2 \div 0,5)\%$$

$$\text{MgO} = (0,5 \div 5)\%$$

Hàm lượng các ôxít trong clanhke xi măng có mức độ ảnh hưởng khác nhau đến các tính chất của xi măng poóc lăng.

Canxi ôxít (CaO) chủ yếu có trong nguyên liệu đá vôi. Trong quá trình nung luyện tạo thành clanhke, CaO sẽ liên kết với các ôxít khác ở các điều kiện nhất định để tạo thành các hợp chất hóa học quyết định tốc độ đóng kết rắn chắc và cường độ xi măng. Khi hàm lượng CaO càng lớn, khả năng tạo thành các hợp chất dạng khoáng canxi silicát có độ bazơ cao (C₃S) trong clanhke càng nhiều, xi măng đóng kết rắn chắc nhanh, cường độ cao nhưng kém bền trong môi trường xâm thực sun phát. Hàm lượng CaO cao yêu cầu nhiệt độ nung phải lớn, clanhke khó nung luyện và tồn tại hàm lượng canxi ôxít tự do có hại càng nhiều. Do vậy trong clanhke xi măng người ta thường không chế hàm lượng CaO hợp lý nằm trong khoảng 63% đến 66%. Tuy nhiên khả năng phản ứng của CaO với các ôxít khác để tạo thành các khoáng trong clanhke còn phụ thuộc vào bản chất của các ôxít trong nguyên liệu, chế độ gia công hỗn hợp nguyên liệu, chế độ nung luyện...

Silíc ôxít (SiO₂) chủ yếu có trong nguyên liệu đất sét. Trong quá trình nung luyện clanhke, SiO₂ sẽ tác dụng với CaO tạo thành các hợp chất dạng khoáng canxi silicát. Khi hàm lượng SiO₂ càng nhiều thì ngoài việc tạo thành khoáng C₂S ra, khoáng canxi silicát có độ bazơ thấp (C₂S) được tạo thành sẽ tăng lên. Hàm lượng khoáng C₂S tăng, xi măng đóng kết đóng rắn chậm, cường độ phát triển chậm và không cao ở thời kỳ đầu rắn chắc. Tuy nhiên loại xi măng này tăng được khả năng bền trong môi trường nước và môi trường xâm thực sun phát. Khi hàm lượng SiO₂ trong clanhke xi măng ít, khoáng C₃S được tạo thành sẽ nhiều, xi măng đóng kết rắn chắc nhanh, cường độ cao, nhưng quá trình nung luyện khó và hàm lượng vôi tự do lớn. Trong clanhke xi măng, hàm lượng

SiO_2 thường nằm trong khoảng (21÷24)%. Trong nguyên liệu, thành phần SiO_2 có độ hoạt tính càng cao thì quá trình tạo khoáng khi nung càng nhanh và càng triệt để.

Nhôm ôxít (Al_2O_3) trong clanhke xi măng tham gia vào quá trình tạo nên các khoáng nóng chảy canxi aluminát. Khi hàm lượng Al_2O_3 càng nhiều, hàm lượng khoáng C_3A được tạo thành càng lớn, khả năng xuất hiện pha lỏng trong clanhke càng sớm và càng nhiều, xi măng đông kết rắn chắc nhanh nhưng cường độ thấp và kém bền trong môi trường xâm thực sun phát. Trong clanhke xi măng poóc lăng, thành phần nhôm ôxít nằm trong khoảng (4÷8)%.

Sắt ôxít (Fe_2O_3) trong clanhke xi măng có tác dụng làm giảm nhiệt độ thiêu kết của quá trình nung và tham gia vào quá trình tạo khoáng tetracanxi alumôferít (C_4AF). Hàm lượng ôxít này trong clanhke xi măng càng lớn thì nhiệt độ nung càng được hạ thấp, khoáng C_4AF được tạo thành nhiều, xi măng có độ bền cao trong môi trường sun phát nhưng cường độ xi măng không cao. Trong quá trình nung luyện clanhke xi măng cần chú ý là với hàm lượng hợp lý Fe_2O_3 sẽ có tác dụng tốt cho việc giảm nhiệt độ nung luyện. Nếu hàm lượng Fe_2O_3 quá nhiều thì pha lỏng xuất hiện trong nung luyện clanhke xi măng sẽ lớn, do đó gây nên hiện tượng dính bám lò đặc biệt trong công nghệ xi măng lò đứng. Trong clanhke xi măng poóc lăng, thành phần Fe_2O_3 nằm trong khoảng (2÷4)%.

Trong clanhke xi măng poóc lăng, ngoài các ôxít chính tham gia vào quá trình tạo thành các khoáng chủ yếu của xi măng còn tồn tại một số ôxít khác có ảnh hưởng đến các tính chất của xi măng. Mức độ ảnh hưởng tùy thuộc vào hàm lượng của các ôxít đó có trong clanhke.

Magiê ôxít (MgO), là thành phần có hại trong clanhke xi măng, gây nên sự không ổn định thể tích khi xi măng đông kết rắn chắc. Trong nguyên liệu sản xuất xi măng poóc lăng thường không chế hàm lượng magiê ôxít < 5%.

Titan ôxít (TiO_2) trong clanhke xi măng poóc lăng với giới hạn (0,1÷0,5)% sẽ có ảnh hưởng tốt cho quá trình kết tinh các khoáng của clanhke. Với hàm lượng khoáng (2÷4)%, TiO_2 sẽ thay thế một phần SiO_2 có tác dụng tăng cường độ của xi măng.

Mangan ôxít (Mn_2O_3) trong clanhke xi măng poóc lăng từ 1÷2% không ảnh hưởng đến các tính chất cơ lý của xi măng poóc lăng.

Crôm ôxít (Cr_2O_3) và phốt pho ôxít (P_2O_5) trong clanhke xi măng với hàm lượng từ 0,1÷0,3% có tác dụng thúc đẩy quá trình đông kết rắn chắc ở thời kỳ đầu và tăng cường độ cho xi măng. Nhưng với hàm lượng lớn (từ 1÷2%) thì các ôxít này có tác dụng ngược lại là làm chậm thời gian đông kết rắn chắc và làm suy giảm cường độ của xi măng poóc lăng.

Các ôxít kiềm kali và natri ($\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$) trong clanhke xi măng poóc lăng thường khoảng (0,5÷1)%. Khi hàm lượng các ôxít kiềm lớn hơn 1% sẽ gây nên sự không ổn

định thể tích của xi măng, đặc biệt là gây nên các biến dạng nứt nẻ trong bê tông thuỷ công do các ôxít kiềm này có khả năng tác dụng với CaO và Al₂O₃ tạo nên các khoáng tương nở thể tích là Na₂O.8CaO.3Al₂O₃ (Na₂Al₅O₆) hay K₂O.8CaO.3Al₂O₃ (K₂Al₅O₆) hay tác dụng với SO₃ tạo nên các khoáng nở thể tích là K₂SO₄ và Na₂SO₄.

Chỉ tiêu chất lượng của clanhke xi măng poóc lăng thương phẩm của Việt nam đưa ra theo TCVN 7024:2002.

3.3. ĐẶC TRUNG CỦA CLANHKE XI MĂNG POÓC LĂNG

Chất lượng của clanhke xi măng poóc lăng được đánh giá thông qua thành phần hoá học và thành phần khoáng. Trong quá trình nung luyện, các ôxít trong clanhke xi măng tương tác với nhau theo một mối liên hệ xác định, được biểu diễn bằng các hệ số. Vì vậy, clanhke xi măng poóc lăng được đặc trưng bởi các thông số như thành phần hoá học, thành phần khoáng và các hệ số (môđun).

3.3.1. Đặc trưng của clanhke theo các hệ số.

3.3.1.1. Hệ số bazơ (kí hiệu là m)

$$m = \frac{(CaO_{\text{tổng}} - CaO_{\text{tự do}}) \%}{[(SiO_2_{\text{tổng}} - SiO_2_{\text{tự do}}) + Al_2O_3 + Fe_2O_3] \%} = 1,7 - 2,4$$

Khi hệ số m < 1,7 thì clanhke xi măng poóc lăng có cường độ không cao. Nếu hệ số m > 2,4, nhiệt độ nung yêu cầu phải lớn, xi măng có cường độ cao nhưng độ ổn định thể tích kém, nhiệt thuỷ hoá lớn và kém bền trong môi trường nước xâm thực.

3.3.1.2. Hệ số silicát (kí hiệu là n)

$$n = \frac{(SiO_2_{\text{tổng}} - SiO_2_{\text{tự do}}) \%}{(Al_2O_3 + Fe_2O_3) \%} = 1,7 - 3,5$$

Hệ số silicát n hợp lý là trong khoảng 2,2÷2,6. Khi hệ số n tăng, các khoáng canxi silicát có độ bazơ thấp sẽ tăng, xi măng sẽ đông kết rắn chắc chậm và cường độ cuối cùng cao. Khi hệ số n giảm thì hàm lượng các khoáng nóng chảy tăng, nhiệt độ nung clanhke thấp và dễ nung luyện. Do vậy, với xi măng poóc lăng thì hệ số n thường bằng 1,7 đến 3,5 và xi măng poóc lăng bền sunphát thì hệ số n thường lớn hơn 3,5.

3.3.1.3. Hệ số alumin (kí hiệu là p)

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

Hệ số alumin là tỷ lệ Al_2O_3 đối với Fe_2O_3 trong clanhke xi măng, bởi vậy nó thể hiện tỷ lệ giữa khoáng tricacxi aluminát (C_3A) và khoáng tetracacxi alumôferít (C_4AF) và thường nằm trong khoảng 1÷2,5. Khi hệ số p nhỏ, xi măng có độ ổn định thể tích cao trong môi trường nước xâm thực sun phát. Hệ số p lớn thì xi măng đông kết rắn chắc nhanh nhưng cường độ cuối cùng thấp. Khi hệ số p = 0,637 thì trong clanhke xi măng sẽ không tồn tại khoáng C_3A .

3.3.1.4. Hệ số bão hòa vôi

Hệ số bão hòa KS_K , (Việt nam hay gọi là hệ số KH) là tỷ số giữa lượng canxi ôxít (CaO) trong clanhke thực tế liên kết với silic diôxít (SiO_2) tạo nên khoáng $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S). Theo lý thuyết trong clanhke xi măng poóc lăng, nếu các ôxít liên kết hoàn toàn với nhau để chỉ tạo nên các khoáng C_3S , C_3A và C_2F thì xi măng có cường độ cao, clanhke xi măng đó gọi là lý tưởng.

Theo giả thuyết trên:

- Trong khoáng C_3S thì một phần khối lượng SiO_2 sẽ liên kết với khối lượng CaO theo tỷ lệ: $(3 \times 56) : 60 = 2,8$,
- Trong khoáng C_3A thì một phần khối lượng Al_2O_3 sẽ liên kết với khối lượng CaO theo tỷ lệ: $(3 \times 56) : 102 = 1,65$.
- Trong khoáng C_2F thì một phần khối lượng Fe_2O_3 sẽ liên kết với khối lượng CaO theo tỷ lệ: $(2 \times 56) : 160 = 0,7$.
- Thực tế trong quá trình nung clanhke, đầu tiên các ôxít liên kết với nhau tạo nên các khoáng C_2S , C_3A , C_4AF và CaSO_4 , sau đó ở điều kiện nhiệt độ cao, CaO mới tác dụng tiếp với C_2S để tạo nên khoáng C_3S . Vì CaO rất dễ phản ứng với Al_2O_3 và Fe_2O_3 ở nhiệt độ cao nên các ôxít trên coi như phản ứng hết với CaO để tạo thành khoáng C_3A và C_4AF . Phân tích C_4AF ta thấy nó bao gồm C_3A và CF , trong khoáng CF thì một phần khối lượng Fe_2O_3 sẽ liên kết với khối lượng CaO theo tỷ lệ $56 : 160 = 0,35$. Với khoáng CaSO_4 thì một phần khối lượng SO_3 sẽ liên kết với CaO theo tỷ lệ $56 : 80 = 0,7$ phần khối lượng. Hàm lượng vôi lớn nhất khi hệ số alumin > 0,64 xác định như sau:

$$\text{CaO}_{\max} = 2,8\text{SiO}_2 + 1,65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0,7\text{SO}_3$$

Với hàm lượng vôi cực đại, hàm lượng khoáng C_2S trong công thức Bogue bằng không, hay trong công thức của Kind, $KS_K = 1$.

Trong clanhke xi măng poóc lăng thực tế tồn tại các khoáng C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF và CaSO_4 , đồng thời do phản ứng của CaO với SiO_2 không triệt để nên còn dư thừa ở dạng các ôxít tự do, vì vậy theo Kind, phương trình phản ứng của CaO với các ôxít trong clanhke có thể viết như sau:

$$(CaO_{tổng} - CaO_{tr. do}) = KS_K \times [2,8(SiO_2_{tổng} - SiO_2_{tr. do})] + 1,65Al_2O_3 + 0,35 Fe_2O_3 + 0,7SO_3$$

KS_K (hay KH) gọi là hệ số bão hòa hay còn gọi là mức độ bão hòa CaO của các ôxít axít:

$$KH = \frac{(CaO_{tổng} - CaO_{tr. do}) - 1,65Al_2O_3 - 0,35Fe_2O_3 - 0,7SO_3}{2,8(SiO_2_{tổng} - SiO_2_{tr. do})}$$

Như vậy hệ số KH là biểu thị lượng CaO thực tế liên kết với SiO₂ để tạo thành khoáng C₃S trong clanhke xi măng. Khi hệ số KH= 1 có nghĩa là CaO liên kết hoàn toàn với SiO₂ để tạo thành khoáng C₃S.

Trong clanhke xi măng, giá trị hệ số KH phụ thuộc vào thành phần và tính chất của nguyên liệu đầu vào, vào dạng lò nung, vào điều kiện nung và nhiều yếu tố khác. Khi hệ số hệ số bão hòa lớn có nghĩa là khoáng C₃S được tạo thành nhiều, xi măng đông kết rắn chắc nhanh, cường độ cao nhưng lại kém bền trong môi trường nước và muối khoáng, hỗn hợp phối liệu khi nung khó thiêu kết. Khi hệ số bão hòa thấp, khoáng C₃S được tạo thành ít và khoáng C₂S tạo thành nhiều, xi măng đông kết rắn chắc chậm, cường độ không cao. Do vậy, đối với xi măng poóc lăng hệ số bão hòa KH nằm trong khoảng 0,85÷0,95.

Khi hàm lượng Fe₂O₃ lớn (hệ số p < 0,64), Al₂O₃ chỉ liên kết trong pha C₂A và C₂F. Lượng vôi cực đại và mức độ bão hòa của clanhke xi măng được xác định theo phương trình sau:

$$KH = \frac{(CaO_{tổng} - (1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3 + 0,7SO_3 + CaO_{tr. do}))}{2,8(SiO_2_{tổng} - SiO_2_{tr. do})}$$

Các nghiên cứu gần đây cho thấy trong các chất nóng chảy, mỗi phân tử Al₂O₃ liên kết với 2,15 phân tử CaO, do đó mỗi phân tử Fe₂O₃ chỉ liên kết với 4 - 2,15 = 1,85 phân tử CaO. Vì vậy, khi có tính đến ảnh hưởng của MgO trong clanhke thì hệ số bão hòa sẽ được xác định như sau:

$$KH = \frac{(CaO_{max} + 0,75MgO) - 1,18Al_2O_3 - 0,65Fe_2O_3}{2,8SiO_2_{tổng}}$$

Mức độ vôi trong clanhke còn được đặc trưng bởi nhân tố bão hòa vôi LSF là tỷ số của hàm lượng vôi thực tế so với hàm lượng vôi lớn nhất trong clanhke (tính theo %):

$$LSF = 100CaO: (2,8SiO_2 + 1,65Al_2O_3 + 0,35Fe_2O_3) \text{ khi } P > 0,64.$$

$$LSF = 100CaO: (2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3) \text{ khi } P \leq 0,64.$$

Một số nước trên thế giới hiện nay sử dụng hệ số vôi tiêu chuẩn KSt dựa theo công thức xác định hàm lượng vôi tiêu chuẩn:

$$CaOtc = 2,8SiO_2 + 1,1Al_2O_3 + 0,7Fe_2O_3$$

KSt I = 100CaO: (2,8SiO₂+1,1Al₂O₃+0,7 Fe₂O₃) khi P≤0,64.

Do trong pha lỏng, các kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng 1 phân tử Al₂O₃ liên kết chỉ với 2,15 phân tử CaO, vì vậy 1 phân tử Fe₂O₃ liên kết với 4-2,15 = 1,85 phân tử CaO. Bởi vậy công thức tính hệ số vôi tiêu chuẩn như sau:

KSt II= 100CaO: (2,8SiO₂+1,18Al₂O₃+0,65 Fe₂O₃)

Khi có tính đến hàm lượng MgO trong clanhke, hệ số bão hòa vôi xác định theo công thức:

KSt III= 100(CaO+0,75MgO): (2,8SiO₂+1,18Al₂O₃+0,65 Fe₂O₃)

Hệ số KSt ở Anh cũng như ở Đức được gọi là nhân tố bão hòa vôi (lime saturation factor). Ở Anh nhân tố bão hòa vôi đưa ra để xác định hàm lượng vôi cho phép có thể:

LSF= (CaO-0,7SO₃): (2,8SiO₂+1,2Al₂O₃+0,65 Fe₂O₃)

$$0,66 \leq \text{Giá trị LSF} \leq 1,2$$

Hàm lượng vôi tiêu chuẩn: Với xi măng thông thường 90- 95;

Với xi măng cường độ phát triển nhanh 95- 98.

Ngoài các hệ số chủ yếu trên người ta còn quan tâm đến các hệ số khác như như hệ số nhiệt, hệ số bền và hệ số đóng rắn.

Hệ số nhiệt: $M_K = \frac{C_3S + C_3A}{C_2S + C_4AF}$; Hệ số M_k thường nằm trong khoảng 0,3 đến 1,8.

M_k càng lớn thì xi măng tỏa nhiệt càng nhiều.

Hệ số bền: $M_S = \frac{C_3S + C_2S}{C_3A + C_2F + C_4AF}$; Hệ số M_s cao thì xi măng có cường độ cao và độ bền trong môi trường xâm thực tăng.

Hệ số đóng rắn: $M_E = \frac{C_3S}{C_2S}$; Hệ số M_E cao cho cường độ ban đầu của xi măng cao,

nhiệt thuỷ hoá lớn nhưng độ bền trong môi trường xâm thực thấp. Đối với xi măng poóc lăng thường thì M_E > 0,5; xi măng poóc lăng đóng kết nhanh thì M_E = 0,8; xi măng bêlit thì M_E < 0,5.

Từ hệ số M_E và hệ số M_S ta có thể tính toán được hàm lượng khoáng C₃S:

$$C_3S = \frac{M_S \cdot M_E}{(M_S + 1) \cdot (M_E + 1)}.$$

$$C_2S = M_S : [(M_S + 1) \cdot (M_E + 1)]$$

3.3.2. Đặc trưng của clanhke xi măng theo thành phần khoáng

Tính chất và hàm lượng các khoáng thành phần trong clanhke xi măng quyết định các tính chất của xi măng. Trong clanhke xi măng chủ yếu gồm 4 khoáng chính:

Tricaxi silicát- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ký hiệu C_3S ;

Dicanxi silicát- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ký hiệu C_2S ;

Tricaxi aluminát- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ký hiệu C_3A ;

Tetracanxi aluminôferít- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ký hiệu C_4AF .

Hàm lượng các khoáng trong clanhke xi măng có thể xác định theo công thức thực nghiệm của Kini:

- Các khoáng canxi silicát được tính theo hệ số, KH:

$$\text{C}_3\text{S} = 3,8 \cdot (3\text{KH} - 2) \cdot \text{SiO}_2; \quad \text{C}_2\text{S} = 8,6 \cdot (1 - \text{KH}) \cdot \text{SiO}_2.$$

- Các khoáng nóng chảy được tính theo hệ số alumin, p:

$$\text{Khi } p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \geq 0,64$$

$$\% \text{C}_4\text{AF} = 3,04\text{Fe}_2\text{O}_3$$

$$\% \text{C}_3\text{A} = 2,65(\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,64 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$$

$$\text{Khi } p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \leq 0,64$$

$$\% \text{C}_2(\text{A} \text{ và } \text{F}) = 1,1 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,7\text{Fe}_2\text{O}_3$$

Thành phần hóa học của clanhke xi măng có thể xác định theo thành phần khoáng của clanhke như sau:

$$\% \text{SiO}_2 = 0,263 \cdot \text{C}_3\text{S} + 0,349 \cdot \text{C}_2\text{S} + \text{SiO}_2 \text{ tự do.}$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,377 \cdot \text{C}_3\text{A} + 0,21 \cdot \text{C}_4\text{AF}.$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,329 \cdot \text{C}_4\text{AF}.$$

$$\% \text{CaO} = \text{CaO}_{\text{Tự do}} + 0,737 \cdot \text{C}_3\text{S} + 0,651 \cdot \text{C}_2\text{S} + 0,623 \cdot \text{C}_3\text{A} + 0,461 \cdot \text{C}_4\text{AF}$$

- Các hệ số đặc trưng của clanhke có thể xác định theo thành phần khoáng clanhke xi măng:

$$\text{KH} = \frac{\text{C}_3\text{S} + 0,8838 \cdot \text{C}_2\text{S}}{\text{C}_3\text{S} + 1,3250 \cdot \text{C}_2\text{S}}; \quad n = \frac{\text{C}_3\text{S} + 1,3254 \cdot \text{C}_2\text{S}}{1,4341 \cdot \text{C}_3\text{A} + 2,0464 \cdot \text{C}_4\text{AF}};$$

$$p = \frac{1,1501 \cdot \text{C}_3\text{A}}{\text{C}_4\text{AF}} + 0,6383;$$

Theo Kinh thì hệ số KH có thể xác định theo tỷ lệ của 2 khoáng canxi silicát như sau:

$$K = \frac{C_3S}{C_2S} = \frac{3,8.(3KH - 2).SiO_2}{8,6.(1 - KH).SiO_2} = \frac{3,8.(3KH - 2)}{8,6.(1 - KH)}$$

$$KH = \frac{8,7.K + 7,6}{8,6.K + 11,4} = \frac{K + 0,8837}{K + 1,3256}$$

Theo Bor hàm lượng các khoáng của clanhke xi măng có thể xác định theo thành phần hoá học của clanhke như sau:

$$C_3S = 4,071.CaO - 7,6SiO_2 - 6,718.Al_2O_3 - 1,43.Fe_2O_3$$

$$\begin{aligned} C_2S &= 8,602.SiO_2 + 5,068. Al_2O_3 + 1,078. Fe_2O_3 - 1,43.CaO \\ &= 2,867.SiO_2 - 0,7544. C_3S. \end{aligned}$$

$$C_3A = 2,65. Al_2O_3 - 1,692. Fe_2O_3.$$

$$C_4AF = 3,04. Fe_2O_3.$$

3.4. PHÂN LOẠI XI MĂNG

Phân loại xi măng poóc lăng có thể dựa vào thành phần khoáng, phạm vi sử dụng, tính chất và hàm lượng phụ gia dựa vào nghiên cứu với clanhke xi măng.

Theo thành phần khoáng của clanhke, xi măng poóc lăng được phân loại theo bảng 3.1.

Bảng 3.1. Phân loại xi măng poóc lăng theo thành phần khoáng.

Loại Xi măng	Hàm lượng các khoáng (%)			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Alít	> 60	< 15	-	-
Phổ thông	37,5 ± 60	15 ± 37,5	-	-
Bélít	< 37,5	> 37,5	-	-
Aluminát	-	-	> 15	< 10
Xélít	-	-	< 7	> 18

Theo tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 2682-1992, xi măng poóc lăng được phân loại như sau:

+ Theo loại clanhke và thành phần xi măng: có xi măng poóc lăng- PC (không có phụ gia khoáng), xi măng poóc lăng hỗn hợp (với hàm lượng phụ gia không lớn hơn 40%).

+ Theo giới hạn bền khi nén sau 28 ngày (tính bằng N/mm²): được đặc trưng bằng mác xi măng.

- Với xi măng poóc lăng: gồm có các mác PC30, PC40 và PC50.
- Với xi măng poóc lăng puzolan có các mác: PC_{puz}20, PC_{puz}30, PC_{puz}40.
- Với xi măng poóc lăng hỗn hợp: Gồm PCB30, PCB40.
- + Theo tốc độ đóng rắn có loại xi măng đóng rắn bình thường và chậm khi độ bền chuẩn đạt được sau 28 ngày đêm, loại đóng rắn nhanh khi độ bền sau 3 ngày đêm đạt >55% của độ bền chuẩn sau 28 ngày đêm.
- + Theo thời gian đông kết: có loại xi măng đông kết chậm với thời gian bắt đầu đông kết >2 giờ, đông kết bình thường khi thời gian bắt đầu đông kết từ 45 phút đến 2 giờ và xi măng đông kết nhanh khi thời gian bắt đầu đông kết <45 phút.
- + Theo tính chất đặc biệt: người ta phân theo độ bền sunphát, biến dạng thể tích khi đóng rắn, theo độ tỏa nhiệt, theo tính chất trang trí, theo tính chất phun, trám...

Theo tiêu chuẩn của Mỹ ASTM-C150 (The American Society for Testing and Materials), xi măng poóc lăng được phân làm 8 loại:

- Loại I: xi măng poóc lăng thường.
- Loại IA: xi măng poóc lăng thường cuốn khí.
- Loại II: xi măng poóc lăng bền sunphát thường.
- Loại IIA: xi măng bền sunphát thường cuốn khí.
- Loại III: xi măng poóc lăng rắn chắc nhanh.
- Loại IIIA: xi măng poóc lăng rắn chắc nhanh cuốn khí.
- Loại IV: xi măng poóc lăng ít tỏa nhiệt.
- Loại V: xi măng poóc lăng bền sunphát cao.

3.5. TÍNH TOÁN PHỐI LIỆU SẢN XUẤT XI MĂNG POÓC LĂNG.

Trong quá trình sản xuất xi măng poóc lăng, tính toán phối hợp các loại nguyên liệu để đưa ra bài toán phối liệu có ảnh hưởng rất lớn đến chất lượng clanhke xi măng. Tính toán thành phần hỗn hợp phối liệu là xác định được tỷ lệ hàm lượng các loại nguyên liệu sử dụng phù hợp với công nghệ nung luyện để chế tạo clanhke xi măng poóc lăng có thành phần hoá học và thành phần khoáng yêu cầu.

Để tính toán phối liệu sản xuất clanhke xi măng poóc lăng có thể sử dụng các phương pháp tính toán từ đơn giản đến phức tạp như sau:

- + Tính toán phối liệu theo các hệ số lựa chọn KH, n và p.
- + Tính toán phối liệu theo phương pháp điều chỉnh.
- + Tính toán phối liệu theo thành phần khoáng và theo các phương trình.
- + Tính toán phối liệu theo phương pháp biểu đồ.

Đối với các bài toán phức tạp có 3 cấu tử có lân tro hay 4 cấu tử không lân tro thường sử dụng phương pháp điều chỉnh. Với bài toán có 2 hay 3 cấu tử thường sử dụng phương pháp lựa chọn các hệ số. Các nhà máy sản xuất xi măng pooc lăng ở nước ta hiện nay thường sử dụng phương pháp tính toán phối liệu theo các hệ số bao hòa vôi (KH hoặc LSF), n, p. Với phương pháp tính toán phối liệu theo các hệ số, tùy theo công nghệ nung, nguyên liệu và nhiên liệu sử dụng mà ta có các dạng bài toán phối liệu sau:

+ Bài toán hệ 2 hay nhiều cấu tử: bao gồm các cấu tử như đá vôi, đất sét và các phụ gia khoáng điều chỉnh khác.

+ Bài toán có lân tro nhiên liệu hay không lân tro nhiên liệu.

Khi sử dụng nhiên liệu rắn là than thì bài toán thường thuộc dạng có lân tro nhiên liệu. Nếu sử dụng nhiên liệu là khí thiên nhiên hay dầu thì bài toán thuộc về dạng không lân tro nhiên liệu.

Khi tính toán bài toán phối liệu, việc lựa chọn hệ số tính toán căn cứa vào bài toán sử dụng. Đối với hệ 2 cấu tử có lân tro hay không lân tro nhiên liệu ta chọn 1 hệ số là KH. Đối với hệ 3 cấu tử ta chọn 2 hệ số là KH và n (hay p). Đối với hệ 4 cấu tử ta chọn cả 3 hệ số KH, n và p.

Phụ gia khoáng điều chỉnh trong nguyên liệu thường sử dụng quặng sắt khi hàm lượng sắt ôxít trong nguyên liệu đất sét ít hay sử dụng phụ gia khoáng giàu silíc như trêpen, diatomit... khi hàm lượng silíc diôxít thấp. Trong trường hợp nguyên liệu ban đầu có hàm lượng ôxít nhôm thấp, người ta thường sử dụng quặng bôxít làm phụ gia điều chỉnh.

3.5.1. Các bước tính bài toán phối liệu

3.5.1.1. Các số liệu ban đầu sử dụng để tính toán phối liệu là thành phần hoá học của nguyên liệu đá vôi, đất sét, phụ gia khoáng và tro than. Tổng hàm lượng các ôxít trong từng cấu tử phải bằng 100%. Khi tổng hàm lượng các ôxít không bằng 100% ta phải chuyển về 100% theo hai cách:

Nếu tổng hàm lượng các ôxít <100% và chênh lệch nhỏ ($1\div 2\%$) thì ta đưa phần chênh lệch đó vào cột chất khác cho đủ 100%.

Nếu tổng hàm lượng các ôxít <100% hay tổng hàm lượng các ôxít > 100% và chênh lệch lớn ($>2\%$) thì ta phải dùng hệ số chuyển đổi R_i :

$$R_i = \frac{1}{\sum i} \cdot 100.$$

Nhân lần lượt thành phần hoá học của cấu tử i với R_i ta sẽ có $\sum i = 100\%$

3.5.1.2. Chuyển thành phần hoá học của nguyên liệu chưa nung về nguyên liệu đã nung bằng cách nhân lần lượt các ôxít của từng cấu tử i với hệ số K_i của nó:

$$K_i = \frac{100}{(100 - MKN)}$$

Lập bảng thành phần nguyên nhiên liệu đã nung.

3.5.1.3. Tính hàm lượng tro lǎn

Khi sử dụng nhiên liệu là than phải tính hàm lượng tro lǎn trong clanhke theo công thức:

$$q = \frac{P \cdot A \cdot B}{100 \cdot 100} (\%) \quad (I)$$

Trong đó:

q- hàm lượng tro lǎn vào clanhke (%).

A- hàm lượng tro của than (%).

B- lượng tro lǎn vào clanhke so với tổng hàm lượng tro và phụ thuộc vào phương pháp công nghệ; với lò đứng: B = 100%, với lò quay phương pháp ướt: B = (70÷100)%, với lò quay phương pháp khô: B = (30÷70)%.

P- lượng than tiêu tốn cho 1kg clanhke (%) và xác định theo công thức:

$$P = \frac{Q'}{Q_H} \cdot 100 (\%) \quad Q_H - nhiệt trị của than (kcal/kg);$$

Q'- lượng nhiệt tiêu tốn để điều chế 1kg clanhke phụ thuộc vào phương pháp sản xuất:

- Đối với lò quay phương pháp ướt: Q' = (1.400÷1.700) kcal/kg clanhke;
- Đối với lò quay phương pháp khô: Q' = (750÷1.200) kcal/kg clanhke;
- Đối với lò đứng cơ giới hóa: Q' = (1.000÷1.200) kcal/kg clanhke;
- Đối với lò đứng thủ công: Q' = (1.300÷1.800) kcal/kg clanhke.

3.5.1.4. Chọn hàm lượng các khoáng và tính các hệ số

- Hàm lượng các khoáng trong clanhke phải đảm bảo:

$$C_3S + C_2S = (75÷78)\%$$

$$C_3A + C_4AF = (22÷25)\%$$

- Tính các hệ số theo thành phần khoáng (hay tính theo thành phần hoá của clanhke):

$$KH = \frac{C_3S + 0,89C_2S}{C_3S + 1,33C_2S}; \quad n = \frac{C_3S + 1,33C_2S}{1,44C_3A + 2,05C_4AF}; \quad p = \frac{1,15C_3A}{C_4AF}$$

Chọn các hệ số tính toán tùy thuộc vào bài toán phối liệu 2 hay nhiều câu tử.

3.5.1.5. Tính toán phối liệu

Tùy theo bài toán thuộc vào hệ nào ta dùng công thức của hệ đó để tính. Với bài toán phối liệu không lanh tro, ta sử dụng bảng thành phần hoá nguyên liệu chưa nung đã chuyển về 100%. Với bài toán phối liệu có lanh tro nhiên liệu, ta sử dụng bảng thành phần hoá nguyên liệu đã nung (thành phần hoá của clanhke).

3.5.1.6. Lập bảng thành phần hóa học của clanhke và phối liệu.

3.5.1.7. Tính các hệ số KH, n và p. Tính thành phần khoáng của clanhke, hàm lượng pha lỏng và tít phối liệu.

3.5.1.8. Kiểm tra các hệ số tính toán và hệ số lựa chọn.

Nếu các hệ số chênh lệch nhiều phải chọn lại, với các hệ số không chọn nằm trong giới hạn cho phép là được.

3.5.1.9. Nhận xét bài toán phối liệu

3.5.2. Tính toán phối liệu sản xuất xi măng theo các hệ số

Bài toán tính phối liệu sản xuất clanhke xi măng pooc lăng có thể bao gồm hệ 2 cấu tử là đá vôi và đất sét hay hệ nhiều cấu tử khi có các phụ gia điều chỉnh thành phần hoá của phối liệu. Để tiện cho quá trình tính toán, ta ký hiệu các ôxít trong các cấu tử theo bảng 3.2.

Bảng 3.2. Ký hiệu các ôxít của cấu tử trong phối liệu sản xuất xi măng

Thành phần hoá	Clanhke	Phối liệu	Đá vôi, cấu tử 1	Đất sét, cấu tử 2	Quặng sắt, cấu tử 3	Phụ gia silic, cấu tử 4	Tro than
CaO	C	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C _q
SiO ₂	S	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S _q
Al ₂ O ₃	A	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A _q
Fe ₂ O ₃	F	F ₀	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F _q
MgO	M	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M _q
SO ₃	SO ₃	M ₀	M ₁	M ₂	M ₃	M ₄	M _q
Chất khác	CK	SO ₃₀	SO ₃₁	SO ₃₂	SO ₃₃	SO ₃₄	SO _{3q}
MKN	MKN	CK ₀	CK ₁	CK ₂	CK ₃	CK ₄	CK _q
		MKN ₀	MKN ₁	MKN ₂	MKN ₃	MKN ₄	MKN _q

3.5.2.1. Tính phối liệu không lắn tro

Khi nung clanhke xi măng sử dụng nhiên liệu khí thiên nhiên hay nhiên liệu lỏng thì sử dụng công thức tính phối liệu hệ không lắn tro. Thành phần các ôxít trong công thức tính là thành phần của nguyên liệu chưa nung đã quy về 100%.

3.5.2.1.1. Hệ 2 cấu tử không lắn tro (Tính toán dựa trên hệ số bão hòa vôi)..

Hệ 2 cấu tử không lắn tro gồm đá vôi (cấu tử 1) và đất sét (cấu tử 2). Gọi x là phần khối lượng của cấu tử 1 kết hợp với 1 đơn vị khối lượng của cấu tử 2 trong phối liệu. Như vậy các ôxít trong phối liệu được tính toán theo công thức sau:

$$C_0 = \frac{x.C_1 + C_2}{x+1}; A_0 = \frac{x.A_1 + A_2}{x+1}; S_0 = \frac{x.S_1 + S_2}{x+1}; F_0 = \frac{x.F_1 + F_2}{x+1}$$

Chọn hệ số bão hòa KH trong giới hạn cho phối liệu ta có:

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

Đưa hàm lượng các ôxít trong phối liệu vào hệ số KH ta xác định được giá trị x như sau:

$$x = \frac{(2,8.KH.S_2 + 1,65.A_2 + 0,35.F_2) - C_2}{C_1 - (2,8.KH.S_1 + 1,65.A_1 + 0,35.F_1)} \quad (II)$$

Gọi X₀ hàm lượng cấu tử 1 (đá vôi) và Y₀ hàm lượng cấu tử 2 (đất sét) có trong phối liệu, X₀ và Y₀ sẽ được tính như sau:

$$X_0 = \frac{100.x}{x+1}; Y_0 = \frac{100.1}{x+1} \text{ và } X_0 + Y_0 = 100\%$$

3.5.2.1.2. Hệ 3 cấu tử không lắn tro

Hệ 3 cấu tử không lắn tro gồm đá vôi (cấu tử 1), đất sét (cấu tử 2) và phụ gia điều chỉnh (cấu tử 3). Gọi x là phần khối lượng của cấu tử 1, y là phần khối lượng của cấu tử 2 kết hợp với 1 đơn vị khối lượng của cấu tử 3 trong phối liệu. Như vậy hàm lượng các ôxít trong phối liệu được tính như sau:

$$C_0 = \frac{x.C_1 + y.C_2 + C_3}{x+y+1}; A_0 = \frac{x.A_1 + y.A_2 + A_3}{x+y+1};$$

$$S_0 = \frac{x.S_1 + y.S_2 + S_3}{x+y+1}; F_0 = \frac{x.F_1 + y.F_2 + F_3}{x+y+1};$$

Với bài toán hệ 3 cấu tử cần có thể tính toán dựa trên hai hệ số là KH và mô đun silíc n hoặc mô đun alumin p.

Khi chọn 2 hệ số là KH và n

Theo công thức xác định các hệ số này ta có:

$$KH = \frac{C_0 - (1,65.A_0 + 0,35.F_0)}{2,8.S_0}; \quad n = \frac{S_0}{A_0 + F_0}$$

Thay giá trị của C_0 , A_0 , S_0 và F_0 ở trên vào công thức của hệ số KH và n ta có hệ hai phương trình sau:

$$\begin{aligned} & x.[(2,8.KH.S_1 + 1,65.A_1 + 0,35.F_1) - C_1] + y.[(2,8.KH.S_2 + 1,65.A_2 + 0,35.F_2) - C_2] \\ &= C_3 - (2,8.KH.S_3 + 1,65.A_3 + 0,35.F_3) \\ & x.[n(A_1 + F_1) - S_1] + y.[n(A_2 + F_2) - S_2] = S_3 - n(A_3 + F_3). \end{aligned}$$

Để đơn giản cho các phương trình ta ký hiệu:

$$a_1 = (2,8.KH.S_1 + 1,65.A_1 + 0,35.F_1) - C_1;$$

$$b_1 = (2,8.KH.S_2 + 1,65.A_2 + 0,35.F_2) - C_2;$$

$$c_1 = C_3 - (2,8.KH.S_3 + 1,65.A_3 + 0,35.F_3);$$

$$a_2 = [n(A_1 + F_1) - S_1];$$

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

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

Thay các ký hiệu vào hệ 2 phương trình trên, ta có hệ 2 phương trình rút gọn như sau:

$$\begin{aligned} a_1x + b_1y &= c_1 \\ a_2x + b_2y &= c_2 \end{aligned} \tag{III}$$

Giải hệ 2 phương trình (III) ta có:

$$x = \frac{c_1.b_2 - c_2.b_1}{a_1.b_2 - a_2.b_1} \quad \text{và} \quad y = \frac{c_2.a_1 - a_2.c_1}{a_1.b_2 - a_2.b_1}$$

Gọi X_0 , Y_0 và Z_0 là hàm lượng các cấu tử đá vôi (cấu tử 1), đất sét (cấu tử 2) và phụ gia điều chỉnh (cấu tử 3) trong hỗn hợp nguyên liệu, căn cứ vào tỷ lệ x, y và 1 tính được ở trên ta xác định được X_0 , Y_0 và Z_0 như sau:

$$X_0 = \frac{100.x}{x+y+1}; \quad Y_0 = \frac{100.y}{x+y+1}; \quad Z_0 = \frac{100.z}{x+y+1}; \quad X_0 + Y_0 + Z_0 = 100\%$$

Khi chọn KH và p:

Trong trường hợp nếu ta lựa chọn hai hệ số là KH và p thì các giá trị của các ký hiệu a_1 , b_1 , và c_1 không thay đổi, còn a_2 , b_2 , c_2 được biểu thị như sau:

$$\begin{aligned} a_2 &= pA_1 - F_1; \\ b_2 &= p \cdot A_2 - F_2; \\ c_2 &= F_3 - p \cdot A_3; \end{aligned}$$

Các phần tiếp theo cũng tính như trên để tìm ra được x và y từ đó ta tính được X_0 , Y_0 và Z_0 là hàm lượng của 3 cấu tử đá vôi, đất sét và phụ gia điều chỉnh trong phối liệu.

3.5.2.1.3. Hệ 4 cấu tử không lắn tro

Hệ 4 cấu tử không lắn tro gồm đá vôi (cấu tử 1), đất sét (cấu tử 2), phụ gia điều chỉnh 1 (cấu tử 3) và phụ gia điều chỉnh 2 (cấu tử 4). Gọi x, y, z là phần khối lượng của cấu tử 1, 2 và 3 kết hợp với 1 đơn vị khối lượng của cấu tử 4 trong phối liệu. Do hệ 4 cấu tử nên bài toán sử dụng cả 3 hệ số KH, n và p.

Trình tự tính toán như trên ta có hệ 3 phương trình 3 ẩn số rút gọn như sau:

$$\begin{aligned} a_1x + b_1y + c_1z &= d_1 \\ a_2x + b_2y + c_2z &= d_2 \\ a_3x + b_3y + c_3z &= d_3 \end{aligned} \tag{IV}$$

Trong đó các ký hiệu có giá trị như sau:

$$\begin{aligned} a_1 &= (2,8.KH.S_1 + 1,65.A_1 + 0,35.F_1) - C_1; a_2 = n(A_1 + F_1) - S_1; \\ b_1 &= (2,8.KH.S_2 + 1,65.A_2 + 0,35.F_2) - C_2; b_2 = n(A_2 + F_2) - S_2; \\ c_1 &= (2,8.KH.S_3 + 1,65.A_3 + 0,35.F_3) - C_3; c_2 = n(A_3 + F_3) - S_3; \\ d_1 &= C_4 - (2,8.KH.S_4 + 1,65.A_4 + 0,35.F_4); d_2 = S_4 - n(A_4 + F_4); \\ a_3 &= p.F_1 - A_1; b_3 = p.F_2 - A_2; c_3 = p.F_3 - A_3.p; d_3 = A_4 - p.F_4. \end{aligned}$$

Thay các giá trị của các ký hiệu trên vào hệ 3 phương trình trên ta sẽ giải được 3 ẩn số x, y và z như sau:

$$\begin{aligned} x &= \frac{d_1(b_2.c_3 - b_3.c_2) - d_2(b_1.c_3 - b_3.c_1) + d_3(b_1.c_2 - b_2.c_1)}{D} \\ y &= \frac{a_1(d_2.c_3 - d_3.c_2) - a_2(d_1.c_3 - d_3.c_1) + a_3(d_1.c_2 - d_2.c_1)}{D} \\ z &= \frac{a_1(b_2.d_3 - b_3.d_2) - a_2(b_1.d_3 - b_3.d_1) + a_3(b_1.d_2 - b_2.d_1)}{D} \end{aligned}$$

Trong đó: $D = a_1(b_2.c_3 - b_3.c_2) - a_2(b_1.c_3 - b_3.c_1) + a_3(b_1.c_2 - b_2.c_1)$.

Cũng như bài toán của hệ 3 cấu tử trên, từ các giá trị x, y, z ta tính được hàm lượng các cấu tử trong thành phần phối liệu như sau: X_0 (cấu tử 1), Y_0 (cấu tử 2), Z_0 (cấu tử 3) và K_0 (cấu tử 4):

$$X_0 = \frac{100.x}{x+y+z+1};$$

$$Y_0 = \frac{100.y}{x+y+z+1};$$

$$Z_0 = \frac{100.z}{x+y+z+1};$$

$$K_0 = \frac{100.k}{x+y+z+1};$$

$$Z_0 + Y_0 + Z_0 + K_0 = 100\%.$$

Sau khi tính được hàm lượng của các cấu tử trong phối liệu ta lập bảng thành phần hoá của phối liệu, clanhe và kiểm tra lại các hệ số.

3.5.2.1.4. Ví dụ tính bài toán hệ không lắn tro nhiên liệu

Tính phối liệu theo bài toán hệ không lắn tro nhiên liệu để sản xuất xi măng poóc lăng có hàm lượng khoáng trong clanhe yêu cầu như sau:

$$C_3S = 55\%; C_2S = 20\%; C_3A = 8\%; C_4AF = 14\%.$$

Từ thành phần khoáng trên ta tính được hàm lượng các ôxít trong clanhe như sau:

$$\%CaO = 0,737 \cdot 55 + 0,651 \cdot 20 + 0,623 \cdot 8 + 0,461 \cdot 14 = 64,99\%.$$

$$\%SiO_2 = 0,263 \cdot 55 + 0,349 \cdot 20 = 21,45\%.$$

$$\%Al_2O_3 = 0,377 \cdot 8 + 0,21 \cdot 14 = 5,95\%.$$

$$\%Fe_2O_3 = 0,329 \cdot 14 = 4,61\%.$$

Có thành phần hoá ta tính được giá trị của các hệ số:

$$KH = \frac{64,99 - 1,65 \cdot 5,95 - 0,35 \cdot 4,61}{2,8 \cdot 21,45} = 0,89 ;$$

$$n = \frac{21,45}{5,95 + 4,61} = 2,03 ; p = \frac{5,95}{4,61} = 1,29 ;$$

- Số liệu ban đầu: thành phần hoá của nguyên liệu sử dụng đưa ra trong bảng 3.3.

- Chuyển thành phần hoá của nguyên liệu về 100(%): thành phần hoá của cấu tử 2, 3 và 4 nhỏ hơn 100, chênh lệch không đáng (<2%), giá trị chênh lệch này cho vào phần chất khác. Thành phần hoá của cấu tử 1 >100% nên phải chuyển về 100% bằng cách nhân với hệ số R_i ($R_i = 100/100,25 = 0,99$). Ta có bảng thành phần hoá của nguyên liệu đã chuyển về 100% như bảng 3.4.

Bảng 3.3. Bảng thành phần hoá của các nguyên liệu thành phần

Thành phần hoá (%)	Cấu tử 1 Đá vôi	Cấu tử 2 Đất sét	Cấu tử 3 Quặng trêpen	Cấu tử 4 Quặng sắt
SiO ₂	0,86	54,35	83,93	10,45
Al ₂ O ₃	0,18	24,61	7,32	0,69
Fe ₂ O ₃	0,18	7,89	2,85	76,89
CaO	52,04	2,78	1,12	0,78
MgO	1,46	1,50	0,95	0,00
SO ₃	0,37	0,61	0,16	0,42
MKN	45,16	7,60	3,34	10,74
Tổng	100,25	99,34	99,67	99,97

**Bảng 3.4. Thành phần hoá của các nguyên liệu
đã chuyển về 100 %**

Thành phần hoá (%)	Cấu tử 1 Đá vôi	Cấu tử 2 Đất sét	Cấu tử 3 Quặng trêpen	Cấu tử 4 Quặng sắt
SiO ₂	0,86	54,35	83,93	10,45
Al ₂ O ₃	0,18	24,61	7,32	0,69
Fe ₂ O ₃	0,18	7,89	2,85	76,89
CaO	51,91	2,78	1,12	0,78
MgO	1,45	1,50	0,95	0,00
SO ₃	0,37	0,61	0,16	0,42
MKN	45,05	7,60	3,34	10,74
Chất khác	0,00	0,66	0,33	0,03
Tổng	100	100	100	100

*. Bài toán hệ 2 cấu tử không lắn tro nhiên liệu.

Hệ 2 cấu tử (cấu tử 1: đá vôi; cấu tử 2: đất sét) chỉ cần 1 hệ số KH = 0,89 để tính toán. Gọi x là phần khối lượng của cấu tử 1 kết hợp với một phần đơn vị của cấu tử 2 trong phôi liệu, từ giá trị các thành phần ôxít của cấu tử 1 và 2 ta tính được các giá trị C_o, A_o, S_o và F_o và đưa vào công thức KH để tính được giá trị của x theo công thức (II) như sau:

$$x = \frac{(2,8.KH.S_2 + 1,65.A_2 + 0,35.F_2) - C_2}{C_1 - (2,8.KH.S_1 + 1,65.A_1 + 0,35.F_1)} \quad (II)$$

$$x = \frac{(2,8.0,89.54,35+1,65.24,61+0,35.7,89)-2,78}{51,91-92,8.0,89.0,86+1,65.0,18+0,35.0,18) } = 3,56$$

Như vậy sự kết hợp giữa 2 cấu tử theo tỷ lệ 3,56: 1. Dựa tỷ lệ này về hàm lượng phần trăm như sau:

$$\text{Cấu tử 1: } X\% = \frac{3,56}{3,56+1} \cdot 100 = 78,07\%.$$

$$\text{Cấu tử 2: } Y\% = \frac{1}{3,56+1} \cdot 100 = 21,93\%.$$

Từ kết quả trên ta thành lập được bảng thành phần hóa của phôi liệu và clanhke theo bảng 3.5.

Bảng 3.5. Bảng thành phần hóa của phôi liệu và clanhke

Thành phần hóa (%)	78,07% Đá vôi	21,93% Đất sét	Phôi liệu	Clanhke
SiO ₂	0,67	11,92	12,59	19,93
Al ₂ O ₃	0,14	5,40	5,54	8,77
Fe ₂ O ₃	0,14	1,73	1,87	2,96
CaO	40,53	0,61	41,14	65,14
MgO	1,13	0,33	1,46	2,13
SO ₃	0,29	0,13	0,42	0,67
Chất khác	0,00	0,14	0,14	0,22
MKN	35,17	1,67	36,84	0,00
Tổng	78,07	21,93	100	100

Từ kết quả thành phần hóa của clanhke ở bảng trên ta tính kiểm tra lại các hệ số:

$$KH = \frac{65,14 - (1,65.8,77 + 0,35.2,96)}{2,8.19,93} = 0,89;$$

$$n = \frac{19,93}{8,77 + 2,96} = 1,70; p = \frac{8,77}{2,96} = 2,96.$$

Hệ số tiêu hao nguyên liệu cho 1 kg clanhke:

$$K = \frac{100}{100 - MKN} = \frac{100}{100 - 36,84} = 1,583 \text{ kg phôi liệu.}$$

$$\text{Đá vôi: } \frac{1,583.78,09}{100} = 1,236 \text{ kg; đất sét: } \frac{1,583.21,93}{100} = 0,347 \text{ kg.}$$

* *Bài toán hệ 3 cầu tử không lân tro nhiên liệu.*

Với bài toán hệ 3 cầu tử không lân tro nhiên liệu ta sử dụng hệ số KH và hệ số n hoặc p. Giả sử chọn KH = 0,98 ; n = 2,03. Gọi x là phần khối lượng của cầu tử 1 (đá vôi), y là phần khối lượng của cầu tử 2 (đất sét), kết hợp với 1 đơn vị khối lượng của cầu tử 3 (quặng trêpen). Từ thành phần hoá của nguyên liệu đã chuyển về 100% (bảng 3.4) thế vào các hệ số của hệ phương trình III ta có các giá trị:

$$a_1 = (2,8 \cdot 0,89 \cdot 0,86 + 1,65 \cdot 0,18 + 0,35 \cdot 0,18) - 51,91 = -49,409$$

$$b_1 = (2,8 \cdot 0,89 \cdot 54,35 + 1,65 \cdot 24,61 + 0,35 \cdot 7,89) - 2,78 = 175,920$$

$$c_1 = 0,78 - (2,8 / 0,89 \cdot 83,93 + 1,65 \cdot 7,32 + 0,35 \cdot 2,85) = -220,941$$

$$a_2 = 2,03 \cdot (0,18 + 0,18) - 0,86 = -0,129$$

$$b_2 = 2,03 \cdot (24,61 + 7,89) - 54,35 = 11,625$$

$$c_2 = 83,93 - 2,03 \cdot (7,32 + 2,85) = 63,285$$

Giải hệ phương trình III ta có:

$$x = \frac{(-220,941 \cdot 11,625) - (63,285 \cdot 175,920)}{(-49,409 \cdot 11,625) - (-0,129 \cdot 175,920)} = 24,84$$

$$y = \frac{(-49,409 \cdot 63,285) - [(-0,129) \cdot (-220,941)]}{(-49,409 \cdot 11,625) - (-0,129 \cdot 175,920)} = 5,72$$

Với kết quả tính toán trên ta sẽ có tỷ lệ như sau: cứ 24,84 phần khối lượng đá vôi sẽ kết hợp với 5,72 phần khối lượng đất sét và 1 phần khối lượng quặng trêpen trong thành phần phối liệu. Qui đổi về phần trăm ta sẽ có kết quả sau:

Đá vôi: 78,71%; đất sét: 18,12%; quặng trêpen: 3,17%.

Từ kết quả trên ta có bảng thành phần hoá của phối liệu và clanhke như sau:

Bảng 3.6. Bảng thành phần hoá của phối liệu và clanhke

Thành phần hoá (%)	78,71% đá vôi	18,12% đất sét	3,17% trêpen	Phối liệu	Clanhke
SiO ₂	0,68	9,85	2,66	13,19	20,92
Al ₂ O ₃	0,14	4,46	0,23	4,83	7,66
Fe ₂ O ₃	0,14	1,43	0,09	1,66	2,63
CaO	40,86	0,50	0,04	41,40	65,67
MgO	1,14	0,27	0,03	1,44	2,28
SO ₃	0,29	0,11	0,00	0,40	0,63
Chất khác	0,00	0,12	0,01	0,13	0,21
MKN	35,46	1,38	0,11	36,95	0,00
Tổng	78,71	18,12	3,17	100	100

Từ kết quả thành phần hoá của clanhke ở bảng trên ta tính kiểm tra lại giá trị của các hệ số:

$$KH = \frac{65,67 - (1,65,7,66 + 0,35,2,63)}{2,8,20,92} = 0,89;$$

$$n = \frac{20,92}{7,66 + 2,63} = 2,03.$$

Hệ số tiêu hao nguyên liệu cho 1 đơn vị khối lượng clanhke sẽ bằng:

$$\frac{100}{100 - MKN} = \frac{100}{100 - 36,95} = 1,586.$$

Như vậy, để nung được 1 kg clanhke phải cần 1,586 kg phổi liệu.

*. Bài toán hệ 4 cầu từ không lân tro nhiên liệu.

Với bài toán hệ 4 cầu từ không lân tro nhiên liệu ta sử dụng các hệ số KH = 0,89 ; n = 2,03 và p = 1,29. Cũng lập luận như trên, gọi x là phần khối lượng của cầu từ 1 (đá vôi), y là phần khối lượng của cầu từ 2 (đất sét), z là phần khối lượng của cầu từ 3 (trêpen) kết hợp với 1 đơn vị khối lượng của cầu từ 4 (quặng sắt) để tạo nên phổi liệu. Thế vào số liệu vào các giá trị a₁, b₁, c₁, a₂, b₂, ... và điền vào các hệ số, sử dụng hệ phương trình (IV) để giải. Từ hệ 3 phương trình ta sẽ giải được 3 ẩn số x, y, z. Với kết quả tính ta tiếp tục lập bảng thành phần hoá của phổi liệu, clanhke và tính kiểm tra lại các hệ số đã lựa chọn.

Bảng 3.7. Đặc trưng của clanhke của hệ không lân tro nhiên liệu

Thành phần hoá (%)	Hệ 2 cầu từ KH = 0,89.	Hệ 3 cầu từ KH = 0,89 ; n = 2,03	Hệ 3 cầu từ KH = 0,89 ; p = 1,29.	Hệ 4 cầu từ KH = 0,89; n = 2,03; p = 1,29
CaO %	65,14	65,67	63,25	64,95
SiO ₂ %	19,93	20,92	19,08	21,47
Al ₂ O ₃ %	8,77	7,66	8,20	5,96
Fe ₂ O ₃ %	2,96	2,63	6,36	4,63
Hệ số KH	0,89	0,89	0,89	0,89
Hệ số n	1,70	2,03	1,31	2,03
Hệ số p	2,96	2,91	1,29	1,29
C ₃ S %	50,74	53,74	48,58	54,66
C ₂ S %	18,87	19,81	18,07	20,33
C ₃ A %	18,23	15,85	10,94	7,95
C ₄ AF %	9,00	8,00	19,33	14,08
C ₃ S + C ₂ S %	69,61	73,55	66,65	74,99
C ₃ A + C ₄ AF %	27,23	23,85	30,27	22,03
Tổng các khoáng, %	96,84	97,40	96,92	97,02

Từ kết quả tính của các bài toán trên (hệ 2, 3 và 4 cấu tử không lân tro nhiên liệu với các hệ số KH = 0,89; n = 2,03 và p = 1,29), ta có kết quả về các đặc trưng của clanhke bài toán giả định trên ($C_3S = 55\%$; $C_2S = 20\%$; $C_3A = 8\%$; và $C_4AF = 14\%$) theo bảng 3.7.

3.5.2.2. Tính phôi liệu hệ có lân tro nhiên liệu

Khi tính bài toán phôi liệu có lân tro nhiên liệu ta phải sử dụng thành phần hoá của các cấu tử nguyên liệu đã nung để thay vào các công thức tính. Trên cơ sở phương pháp nung luyện, chọn nhiệt lượng tiêu hao để sản xuất 1 kg clanhke; dựa vào nhiệt trị của than, tính được lượng than tiêu tốn cho 1 kg clanhke. Lượng tro than lân vào clanhke được tính theo công thức (I) và được coi như là 1 cấu tử, hàm lượng của các cấu tử trong clanhke được tính theo tỷ lệ của cấu tử tro than (%).

Giả sử tính bài toán hệ 3 cấu tử có lân tro than nhiên liệu.

Gọi x là phần khối lượng của cấu tử 1 (đá vôi), y là phần khối lượng của cấu tử 2 (đất sét) và z là khối lượng của cấu tử 3 (phụ gia điều chỉnh) kết hợp với cấu tử 4 là q để tạo nên clanhke xi măng, (q là hàm lượng tro than nằm trong clanhke mà ta tính được theo công thức I).

Ta có: $x + y + z + q = 100$.

Thành phần các ôxít trong clanhke được tính như sau:

$$C = \frac{x.C_1 + y.C_2 + z.C_3 + q.C_4}{100}; A = \frac{x.A_1 + y.A_2 + z.A_3 + q.A_4}{100},$$

$$S = \frac{x.S_1 + y.S_2 + z.S_3 + q.S_4}{100}; F = \frac{x.F_1 + y.F_2 + z.F_3 + q.F_4}{100}.$$

Thể các giá trị trên vào công thức của các hệ số:

$$KH = \frac{C - 1,65.A - 0,35.F}{2,80.S} \text{ và } n = \frac{S}{A + F}; x + y + z + q = 100$$

Xác định các giá trị:

$$a_1 = 2,8.KH.S_1 + 1,65.A_1 + 0,35.F_1 - C_1;$$

$$b_1 = 2,8.KH.S_2 + 1,65.A_2 + 0,35.F_2 - C_2;$$

$$c_1 = 2,8.KH.S_3 + 1,65.A_3 + 0,35.F_3 - C_3;$$

$$d_1 = q(C_4 - 2,8.KH.S_4 - 1,65.A_4 - 0,35.F_4);$$

$$a_2 = n(A_1 + F_1) - S_1; a_3 = 1;$$

$$b_2 = n(A_2 + F_2) - S_2; b_2 = 1;$$

$$c_2 = n(A_3 + F_3) - S_3; c_3 = 1;$$

$$d_2 = q[S_4 - n(A_3 + F_4)]; d_3 = 100 - q.$$

Thế các giá trị trên vào hệ phương trình (IV) ta sẽ giải được các ẩn số x, y và z kết hợp với q trong clanhke xi măng. Từ đó ta được bảng thành phần hoá của clanhke và phối liệu, sau đó tính kiểm tra lại các hệ số.

*. Ví dụ tính toán hệ 3 cầu từ có lanh tro nhiên liệu:

Tính phối liệu cho lò nung xi măng để đạt được các hệ số KH = 0,90 và n = 2,5. Thành phần hoá của nguyên liệu đá vôi, đất sét, quặng trêpen phân tích được theo như bảng 3.4.

Hàm lượng tro than trong clanhke tính được theo công thức (I) là:

$$q = 2,44(\%)$$

Thành phần hoá của tro than đã qui về 100% theo như bảng 3.8.

Bảng 3.8. Bảng thành phần hoá của tro than.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Chất khác	Tổng
42,90	27,74	18,97	5,04	1,41	2,01	1,93	100

Theo số liệu của bảng 3.4 và bảng 3.8 ta tính được thành phần hoá của nguyên liệu sau khi nung theo bảng 3.9.

Bảng 3.9. Bảng thành phần hoá của nguyên liệu sau nung.

Thành phần hoá (%)	Cầu từ 1 đá vôi	Cầu từ 2 đất sét	Cầu từ 3 trêpen	Tro than
SiO ₂	1,56	58,82	86,83	42,90
Al ₂ O ₃	0,33	26,64	7,57	27,74
Fe ₂ O ₃	0,33	8,54	2,95	18,97
CaO	94,47	3,01	1,16	5,04
MgO	2,64	1,62	0,98	1,41
SO ₃	0,67	0,66	0,17	2,01
Chất khác	0,00	0,71	0,34	1,93
Tổng	100	100	100	100

Thế các số liệu trên để xác định các trị số:

$$a_1 = 2,8 \cdot 0,90 \cdot 1,56 + 1,56 \cdot 0,33 + 0,35 \cdot 0,33 - 94,47 = -89,879;$$

$$b_1 = 2,8 \cdot 0,90 \cdot 58,82 + 1,65 \cdot 26,64 + 0,35 \cdot 8,54 - 3,01 = 192,161;$$

$$c_1 = 2,8 \cdot 0,90 \cdot 86,83 + 1,65 \cdot 7,57 + 0,35 \cdot 2,95 - 1,16 = -231,175;$$

$$d_1 = 2,44 \cdot (5,04 - 2,8 \cdot 0,90 \cdot 42,90 - 1,65 \cdot 27,74 - 0,35 \cdot 18,97) = -379,368;$$

$$a_2 = 2,50 \cdot (0,33 + 0,33) - 1,56 = 0,09;$$

$$b_2 = 2,50 \cdot (26,64 + 8,54) - 58,82 = 29,130;$$

$$c_2 = 2,50.(7,57 + 2,95) - 86,83 = -60,530;$$

$$d_2 = 2,44.[42,90 - 2,50.(27,74 + 18,97)] = -180,255;$$

$$a_3 = 1; b_3 = 1; c_3 = 1; d_3 = 100 - q = 97,56.$$

Với các trị số trên, sử dụng hệ phương trình (IV) ta giải được x, y và z như sau:

$$x = 69,37; y = 16,95; z = 11,24.$$

Như vậy trong clanhke (phối liệu đã nung) sẽ có 69,37% cấu tử 1 (đá vôi), 16,95% cấu tử 2 (đất sét) và 11,24% cấu tử 3 (trêpen) kết hợp với 2,44% tro than;

$$x + y + z + q = 69,37 + 16,95 + 11,24 + 2,44 = 100(%)$$

Quy về phối liệu chưa nung (hàm lượng nguyên liệu trong phối liệu) ta phải nhân i với hệ K_i (K_i = 100 / 100 - MKN). Ta có:

$$x_0 = \frac{69,37.100}{100 - 45,05} = 126,24; \quad y_0 = \frac{16,95.100}{100 - 7,60} = 18,34; \quad z_0 = \frac{11,24.100}{100 - 3,44} = 11,64.$$

Tổng hàm lượng nguyên liệu trong phối liệu bằng 100%: (x₀ + y₀ + z₀) = 100%.

Hàm lượng % của các cấu tử trong phối liệu sẽ bằng:

$$X_0 = \frac{126,24.100}{126,24 + 18,34 + 11,64} = 80,81\%;$$

$$Y_0 = \frac{18,34.100}{126,24 + 18,34 + 11,64} = 11,74\%;$$

$$Z_0 = \frac{11,64.100}{126,24 + 18,34 + 11,64} = 7,45\%.$$

Từ kết quả trên ta lập được bảng thành phần của phối liệu và clanhke như bảng 3.10.

Bảng 3.10. Bảng thành phần hóa của phối liệu và clanhke.

Thành phần hoa	80,81% cấu tử 1 Đá vôi	11,74% cấu tử 2 Đất sét	7,45% cấu tử 3 Trêpen	Của phối liệu (%)	Của clanhke (%)
SiO ₂	0,69	6,38	6,25	13,32	21,84
Al ₂ O ₃	0,15	2,89	0,55	3,60	6,30
Fe ₂ O ₃	0,15	0,96	0,22	1,30	2,49
CaO	41,95	0,33	0,08	42,36	66,28
MgO	1,17	0,18	0,07	1,42	2,25
SO ₃	0,30	0,07	0,01	0,38	0,65
Chất khác	0,00	0,07	0,02	0,09	0,20
MKN	36,40	0,89	0,24	37,53	0,00
Tổng (%)	80,81	11,74	7,44	100	100

Vì trong clanhke có lắn q% tro than nhiên liệu nên hàm lượng clanhke do nguyên liệu tạo thành là: $(100 - q)$.

Hệ số tiêu hao nguyên liệu để nung 1 đơn vị khối lượng clanhke sẽ bằng:

$$\frac{100 - q}{100 - MKN} = \frac{100 - 2,44}{100 - 37,53} = 1,562.$$

Khi tính thành phần hoá của clanhke trong bài toán này cần chú ý đến các điểm sau:

- Chuyển thành phần hoá của clanhke về thành phần hoá của nguyên liệu phải nhân với hệ số K_i như những bài toán trên nhưng khi tính phải trừ hàm lượng % của tro than lắn vào clanhke [$K_i = (100 - 2,44)/(100 - MKN)$].

- Kết quả tính được phải cộng thêm thành phần hoá của hàm lượng tro than.

Thí dụ tính hàm lượng SiO_2 trong clanhke:

- Phối liệu sau khi nung trong clanhke chiếm: $100 - q = 100 - 2,44 = 97,56\%$

- SiO_2 trong phối liệu đã nung = 13,32%;

- SiO_2 của phối liệu sau khi nung (97,56% clanhke):

$$\frac{13,32 \times 97,56}{100 - MKN} = \frac{13,32 \times 97,56}{100 - 37,53} = 20,80\%$$

SiO_2 trong tro than ($q = 2,44\%$) = $2,44 \times 42,90/100 = 1,04\%$.

SiO_2 của phối liệu sau khi nung (100% clanhke) = $20,80 + 1,04 = 21,84\%$.

Các thành phần ôxít khác cũng tính tương tự như trên.

Chương 4

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT XI MĂNG POÓC LĂNG

4.1. NGUYÊN LIỆU VÀ NHIÊN LIỆU SẢN XUẤT XI MĂNG POÓC LĂNG

4.1.1. Nguyên liệu sản xuất xi măng poóc lăng

Để sản xuất xi măng poóc lăng cần phải sử dụng nhiều loại nguyên liệu và được chia thành nguyên liệu trực tiếp và nguyên liệu gián tiếp.

Nguyên liệu trực tiếp sản xuất clanhke xi măng bao gồm đá vôi, đất và các phụ gia điều chỉnh thành phần phối liệu như quặng sắt, nguyên liệu giàu silíc...

Nguyên liệu gián tiếp dùng trong sản xuất xi măng poóc lăng bao gồm các phụ gia đưa vào khi nghiền clanhke xi măng poóc lăng nhằm mục đích kinh tế và cải thiện một số tính chất của xi măng poóc lăng như thạch cao, phụ gia khoáng hoạt tính, phụ gia đầy, phụ gia công nghệ...

Để sản xuất xi măng có thể sử dụng các hợp chất thiên nhiên hay các thải phẩm công nghiệp. Các hợp chất có chứa các thành phần chính của xi măng như CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ được sử dụng làm nguyên liệu ban đầu, nhưng các cấu tử này không đảm bảo tỉ lệ cần thiết các ôxít như trong clanhke xi măng poóc lăng, do đó cần phải tính toán để phối hợp các nguyên liệu với nhau. Trong thực tế sản xuất, người ta sử dụng đá vôi để cung cấp CaO và đất sét để cung cấp SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ cho phối liệu sản xuất sản xuất clanhke xi măng poóc lăng. Vì vậy đá cacbonát và đất sét là hai nguyên liệu chính dùng trong sản xuất clanhke xi măng poóc lăng.

4.1.1.1. Đá cacbonát

Hàm lượng cấu tử cacbonát trong hỗn hợp nguyên liệu sản xuất xi măng poóc lăng thường từ 76÷80%. Vì vậy tính chất hóa học và lý học của đá ảnh hưởng quyết định đến việc lựa chọn công nghệ sản xuất xi măng. Đá cacbonát dùng sản xuất clanhke xi măng poóc lăng thường là đá vôi, đá phấn, đá mác nơ... Thành phần chính trong đá cacbonát là CaCO₃ và một lượng nhỏ các ôxít khác. Đá dùng để sản xuất xi măng poóc lăng phải đảm bảo yêu cầu về hàm lượng các ôxít như sau:

$$\begin{array}{lll} \text{CaCO}_3 \geq 90\% & \text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 1\% & \text{SiO}_2 < 8\% \\ \text{MgO} \leq 2\% & \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 2\% & \text{SO}_3 \leq 1\% \end{array}$$

Đá vôi là loại đá có cường độ cao, màu xanh hay trắng đục rất phổ biến trong thiên nhiên. Hai dạng phổ biến nhất của đá vôi là canxit và aragônhít có khối lượng riêng tương ứng là 2,7 và 2,95 g/cm³. Đá vôi sạch có màu trắng, nhưng trong đá vôi thường chứa các hợp chất khác như sắt, đất sét nên có màu sắc khác nhau. Độ rắn của đá vôi theo thang Moóc từ 1,8 đến 3, khối lượng riêng nằm trong khoảng từ 2,6÷2,8 g/cm³, độ ẩm W < 6%.

Đá phấn là đá có cường độ thấp hơn đá vôi, khối lượng thể tích nhỏ hơn đá vôi. Đá vôi có khối lượng thể tích đạt 2400÷2700 kg/m³, còn đá phấn thì chỉ khoảng 1500÷2000 kg/m³. Độ ẩm của đá phấn đạt tới 15÷30%. Do đá phấn mềm không cần gia công đập nên khi sử dụng để sản xuất clanhke xi măng sẽ làm giảm đáng kể giá thành sản phẩm. Hàm lượng CaCO₃ trong đá phấn đạt 98÷99%, hàm lượng các tạp chất như SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ không đáng kể.

Thành phần hóa học của một số loại đá vôi ở miền Bắc nước ta có thể sử dụng để sản xuất xi măng đưa ra ở bảng 4.1.

Bảng 4.1. Thành phần hóa học của các mỏ đá ở miền Bắc Việt Nam

Địa điểm mỏ đá	Thành phần hóa học %					
	MKN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Kiên Khê	43,4	0,20	0,20	-	54,4	0,80
Hệ Dưỡng	42,9	0,32	0,48	0,61	52,5	0,94
Nho Quan	43,5	0,76	0,14	0,18	53,9	0,90
Thanh Hóa	43,0	0,37	0,20	0,12	53,9	1,00
Hải Phòng	43,0	0,43	0,92	0,11	54,3	0,60
Quảng Ninh	42,8	1,00	0,20	0,20	54,3	0,75
Hòa Bình	42,8	0,18	0,30	0,12	54,2	0,62
Hà Tây	43,1	0,20	0,16	0,14	54,2	0,70
Nghệ Tĩnh	43,4	0,60	0,30	0,10	53,9	1,60
Hà Tiên	42,8	2,93	0,20	0,10	53,0	1,60
Hải Hưng	43,1	0,20	0,18	0,18	53,7	1,40
Cao Bằng	42,8	-	0,24	0,10	54,0	2,60
Bắc Thái	43,2	0,21	0,12	0,10	52,2	1,20
Vĩnh Phú	42,6	0,62	0,30	0,12	53,0	3,00
Sơn La	42,8	1,70	0,26	0,15	52,9	1,30

Ngoài đá vôi và đá phấn, một số dạng đá khác có thể sử dụng làm nguyên liệu sản xuất xi măng. Ở một số nước, người ta sử dụng đá mác nơ là dạng đá kết tủa của hỗn hợp giàu hạt nhỏ đá vôi và đất sét. Đá mác nơ có độ cứng nhỏ hơn đá vôi, khi hàm lượng

đất sét trong đá càng lớn thì độ cứng càng nhỏ. Đá mác nơ mềm, xốp có khối lượng thể tích từ $2200\div2500$ kg/m³, độ ẩm W= 5÷20%. Phụ thuộc vào hàm lượng CaCO₃, đất sét và tạp chất mà đá mác nơ có màu sắc khác nhau và được chia thành ba loại:

Đá vôi - mác nơ: CaCO₃ = 90÷95%

Đá mác nơ - cacbonát: CaCO₃ = 70÷90%

Đá mác nơ: CaCO₃ = 50÷70%

Loại đá mác nơ có thành phần gồm 70÷75% CaCO₃ và còn lại là đất sét là nguyên liệu quý để sản xuất clanhke xi măng poóc lăng vì thành phần hóa học của nó sau khi nung gần với thành phần clanhke. Ngoài ra có thể sử dụng đá vôi san hô, đá vỏ sò... làm nguyên liệu sản xuất xi măng poóc lăng.

Ở nước ta hiện nay chủ yếu sử dụng đá vôi để sản xuất xi măng. Theo TCVN 6072:1996, yêu cầu kỹ thuật của đá vôi dùng làm nguyên liệu sản xuất xi măng poóc lăng như sau:

Hàm lượng canxi cacbonát (CaCO₃), % không nhỏ hơn: 85

Hàm lượng magiê cacbonát (MgCO₃), % không lớn hơn: 5

4.1.1.2. Đất

Đất sử dụng để sản xuất clanhke xi măng poóc lăng chủ yếu cung cấp SiO₂, Al₂O₃ và Fe₂O₃ bao gồm đất sét, đất hoàng thổ, phiến thạch sét.

Đất sét là khoáng kết tủa giàu hạt nhỏ, dễ tạo thành huyền phù khi khuấy trộn với nước. Tuỳ từng mỏ, từng khu vực của mỏ mà thành phần của đất sét sẽ khác nhau, nhưng thành phần khoáng chính của các loại đất sét là khoáng alumô silicát ngậm nước tồn tại ở dạng Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O. Ngoài ra trong đất sét còn có lẫn các hợp chất khác như cát, tạp chất hữu cơ, Fe₂O₃ và các ôxít kiềm... Đất sét sử dụng để sản xuất xi măng poóc lăng thuộc loại đất sét dễ chảy, thành phần hóa học dao động như sau:

SiO₂ = 56÷80% Al₂O₃ = 5÷20% Fe₂O₃ = 3÷15%

Tùy loại đất và lượng tạp chất lẫn trong đất mà chúng có màu sắc khác nhau. Khối lượng thể tích của đất đạt tới 1800÷2000 kg/m³, độ ẩm W= 15÷25%.

Phiến thạch sét, hoàng thổ là loại đất cứng hơn đất sét, có màu sắc khác nhau phụ thuộc vào dạng tạp chất chứa trong nó. Các loại đất này tạo thành thanh, bản và có hàm lượng SiO₂ cao hơn đất sét. Thành phần hóa học của một số mỏ đất sét ở nước ta được dùng để sản xuất xi măng poóc lăng đưa ra ở bảng 4.2.

Bảng 4.2. Thành phần hóa học của các mỏ sét ở Việt Nam

Loại đất	Hàm lượng các ôxít %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	MKN
Núi vôi (Bắc Thái)	62,54	16,85	7,60	1,10	1,80	8,10
Hữu Lũng (Lạng Sơn)	64,26	15,50	6,67	-	-	7,10
Bố Hạ (Hà Bắc)	63,40	16,50	7,30	1,40	-	6,70
Sông Cầu (Hải Phòng)	60,20	15,90	6,80	2,70	1,60	8,10
Bình Sơn (Thanh Hóa)	64,10	16,20	5,80	-	-	7,20
Cầu Đước (Nghệ Tĩnh)	62,30	19,20	7,50	2,50	0,60	7,00
Sài Sơn (Hà Sơn Bình)	59,70	19,50	5,90	-	-	12,60
Mộc Châu (Sơn La)	61,10	16,20	7,60	-	-	6,80
Ninh Bình	56,80	18,95	8,35	0,91	1,86	9,57
Hòn Gai (Quảng Ninh)	64,40	19,40	2,80	0,10	0,70	9,60

Các thải phẩm công nghiệp hay còn gọi là nguyên liệu nhân tạo được dùng làm nguyên liệu sản xuất clanhke xi măng poóc lăng là bùn nhêphêlin và xi lò cao. Bùn nhêphêlin là phế liệu của công nghiệp sản xuất ôxít nhôm và thường có thành phần hóa học như sau:

$$\text{SiO}_2 = 25 \div 30 \% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 \div 5 \% \quad (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) = 1,5 \div 3 \%$$

$$\text{CaO} = 50 \div 58 \% \quad \text{Fe}_2\text{O}_3 = 3 \div 5 \% \quad \text{Các ôxít khác} = 3 \div 8 \%$$

Khi pha thêm từ 15÷20 % đá vôi vào bùn nhêphêlin ta có hỗn hợp nguyên liệu sản xuất clanhke xi măng poóc lăng và cho phép tăng năng suất lò từ 20÷30%, giảm tiêu tốn năng lượng đến 25 %.

Theo TCVN 6071: 1995, hỗn hợp sét dùng làm nguyên liệu sản xuất xi măng poóc lăng như sau:

Hàm lượng silic ôxít SiO₂ từ 55 đến 70%.

Hàm lượng nhôm ôxít Al₂O₃ từ 10 đến 24%.

Hàm lượng kiềm ôxít (R₂O) không lớn hơn 3%.

Hàm lượng sỏi sạn dạng quắc tự do không lớn hơn 5%.

Sét không lẫn dị vật sắt thép và các vật có hại.

4.1.1.3. Phụ gia điều chỉnh

Phụ gia điều chỉnh đưa vào hỗn hợp nguyên liệu sản xuất xi măng khi thành phần hóa học của nó không đảm bảo yêu cầu đã định. Để làm tăng hàm lượng SiO₂ trong phối liệu thường dùng phụ gia điều chỉnh là cát, trêpen, diatomít. Khi hàm lượng ôxít sắt trong phối liệu thấp thì dùng quặng sắt làm phụ gia điều chỉnh.

Thành phần hóa học của một số phụ gia điều chỉnh ở nước ta đưa ra ở bảng 4.3.

Bảng 4.3. Thành phần hóa học của các phụ gia điều chỉnh

Phụ gia điều chỉnh	Hàm lượng của các ôxít %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	MKN
Diatomit	77,0	6,6	3,0	0,3	0,9	-	1,5	6,2
Tro bay	26÷36	6,5÷9,5	5÷8	42÷50	3÷4	2,5 - 3	0,8÷3,5	0,2-4
Cát	77,8	3,2	5,7	2,5	2,7	-	-	5,6
Quặng sắt	13,2	5,1	73,8	1,5	3,2	-	-	-
Đất Pháp cổ	91,8	3,26	1,3	0,7	0,16	-	-	-
Quarcit phong hoá	89,7	3,20	2,0	0,8	0,3	-	-	-
Bôxít Cao Bằng	0,4	50,0	24,4	0,5	0,78	-	-	13,8
Bôxít Lạng Sơn	4,2	59	25,4	0,4	0,23	-	-	10,1

4.1.1.4. Phụ gia pha vào xi măng

Các loại phụ gia pha vào khi nghiên clanhke xi măng poóc lăng để cải thiện một số tính chất của xi măng và hạ giá thành sản phẩm là thạch cao, phụ gia trơ, phụ gia khoáng hoạt tính như xỉ lò cao, xỉ nhiệt điện, puzolan...

Đối với xi măng poóc lăng, khi nghiên clanhke xi măng phải đưa thạch cao vào để điều chỉnh tốc độ đông kết và đóng rắn của xi măng. Thạch cao có thành phần khoáng chủ yếu là CaSO₄.2H₂O, ngoài ra còn có các khoáng khác với hàm lượng nhỏ. Màu sắc của đá thạch cao tùy thuộc vào lượng tạp chất lẫn trong đá, thông thường đá thạch cao thường có màu trắng đục có ố vàng, mềm hơn đá vôi.

Thạch cao sử dụng trong công nghiệp xi măng có thể là thạch cao thiên nhiên hay nhân tạo. Yêu cầu kỹ thuật của thạch cao dùng để sản xuất xi măng đưa ra theo TCXD 168: 1989.

Các phụ gia khoáng hoạt tính pha vào khi nghiên clanhke xi măng poóc lăng để cải thiện một số đặc tính của xi măng và hạ giá thành sản phẩm. Thành phần hóa học và độ hoạt tính của một số phụ gia đưa ra ở bảng 4.4.

Bảng 4.4. Thành phần hóa học và độ hoạt tính của các phụ gia khoáng

Loại	Thành phần hóa học				Độ hoạt tính mg CaO/1g phụ gia
	MNK	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
Đất dồi Sơn Tây	5,8	58,1	22,7	4,2	150
Đất dồi Tiên Kiên	8	62,4	19,1	6,7	150
Đất dồi Đào Giā	10,2	52,9	23,4	9,8	150
Đất Pháp cổ	1,43	89,9	5,0	2,2	30÷70
Đá bazan xốp Bà Rịa	5,4	43,7	13,2	14,5	50
Đất Xuân Lộc	12,7	31,0	25,1	23,6	50
Xỉ hoạt hóa Thái Nguyên		29,9	22,8	0,47	-

Ngoài các phụ gia trên, khi nghiên xi măng poóc lăng thường sử dụng các loại phụ gia công nghệ khác như phụ gia trợ nghiên, phụ gia bảo quản... Mục đích của việc đưa các loại phụ gia này vào khi nghiên xi măng để tăng năng suất máy nghiên, giảm điện năng tiêu tốn, giảm nhiệt độ và các sự cố xảy ra trong máy nghiên, tăng thời gian lưu giữ xi măng. Hàm lượng phụ gia công nghệ đưa vào thường nhỏ hơn 1,5% tùy thuộc vào loại phụ gia và nồng độ phụ gia.

4.1.2. Nhiên liệu sản xuất clanhke xi măng poóc lăng

Để nung clanhke xi măng poóc lăng có thể sử dụng các loại nhiên liệu rắn, lỏng và khí, trong đó nhiên liệu khí và lỏng là tốt nhất vì chúng có nhiệt trị cao, không có tro và dễ điều chỉnh chế độ nung.

Nhiên liệu lỏng thường sử dụng là dầu ma đút có nhiệt trị $Q_H^P = 8.000 \div 11.000$ kcal/kg. Khi sử dụng để nung clanhke xi măng thường dùng vòi phun có áp lực từ 15÷20 at và dầu được đốt nóng sơ bộ đến nhiệt độ $70 \div 75^{\circ}\text{C}$ để giảm độ nhớt.

Nhiên liệu khí sử dụng để nung luyện clanhke xi măng poóc lăng là khí thiên nhiên có $Q_H^P = 8.000 \div 9.000$ kcal/kg. Do nhiên liệu khí và lỏng có nhiệt trị cao, không có tro nên chất lượng clanhke cao.

Hiện nay công nghiệp sản xuất xi măng trên thế giới và đặc biệt ở nước ta chủ yếu sử dụng nhiên liệu rắn là than. Do nhiên liệu rắn có hàm lượng tro lớn, nhiệt trị thấp hơn nhiên liệu lỏng và khí, chủng loại than cũng khác nhau nên tùy thuộc vào dạng lò nung mà sử dụng loại than cho hợp lý. Khi nung clanhke trong lò đứng thường sử dụng than ngắn lửa, chất bốc thấp từ 3÷6%, nhiệt trị của than $Q_H^P \geq 5.500 \div 6.000$ kcal/kg. Nếu nung trong lò quay thường sử dụng than có hàm lượng chất bốc 15÷20% và nhiệt trị $Q_H^P \geq 5.500$ kcal/kg, hàm lượng tro than từ 10÷20%. Khi nung luyện xi măng sử dụng than có nhiệt trị càng cao, hàm lượng tro càng thấp thì chất lượng clanhke càng cao. Với việc áp dụng tiến bộ kỹ thuật trong sản xuất xi măng theo phương pháp khô, hiện nay có thể sử dụng than có chất bốc thấp trong nung luyện clanhke.

Ở nước ta hiện nay chủ yếu sử dụng than Quảng Ninh để nung luyện clanhke xi măng. Đối với các nhà máy xi măng lò quay, phụ thuộc vào phương pháp sản xuất, loại lò nung mà sử dụng than có yêu cầu kỹ thuật khác nhau. Để tăng quá trình cháy của than và giảm hàm lượng tro lắn vào clanhke khi nung luyện trong lò quay, than được đưa vào lò ở dạng nghiên mịn. Mức độ nghiên mịn của than phụ thuộc vào loại than và dạng lò nung mà yêu cầu lượng sot sàng № 008 $\leq 8 \div 12\%$. Để tăng quá trình cháy của than trong lò quay khi sử dụng than ngắn lửa, có thể sử dụng than kết hợp với dầu.

Thành phần một số loại than ở nước ta được dùng để sản xuất clanhke xi măng và thành phần tro than của chúng được dẫn ra ở bảng 4.5 và bảng 4.6.

Bảng 4.5. Thành phần của một số loại than dùng để sản xuất xi măng

Loại than	Tro than, A%	Chất bốc, V%	Q_H^P (kcal/kg)
Na Dương	36,0	30	4.200
Fin A	7,5	8	7.850
Cám 3	13,0	7	6.600
Cám 4	19,0	8	6.100
Cám 5	29,0	9	6.140

Bảng 4.6. Thành phần hóa học của tro than

Loại than	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3
Cám 5	61,4	28	4,8	3,8	1,4	
Cám 3	61,0	28,4	4,4	1,3		0,8
Cám 4	67,8	25	4,8	1,0		0,7
Na Dương	47,3	27,9	17,5	2,8		4,9
Fin A	58,8	25,6	2,8	2,3	1,2	0,8

4.2. SẢN XUẤT XI MĂNG POÓC LĂNG

Quá trình sản xuất xi măng poóc lăng gồm hai giai đoạn chính là sản xuất clanhke xi măng poóc lăng và nghiên clanhke xi măng poóc lăng với thạch cao và có thể với các phụ gia khác.

Sản xuất clanhke xi măng poóc lăng là quá trình phức tạp nhất, chiếm 70÷80% giá thành xi măng phụ thuộc vào thành phần và chất lượng của nguyên liệu, tỉ lệ giữa các cấu tử ban đầu, độ phân tán mịn và độ đồng nhất của hỗn hợp phôi liệu, chế độ nung và làm lạnh clanhke. Để sản xuất clanhke xi măng poóc lăng có thể sử dụng phương pháp ướt, phương pháp khô và phương pháp liên hợp. Ngày nay phương pháp khô sản xuất clanhke xi măng poóc lăng được sử dụng rộng rãi nhất. Các phương pháp sản xuất xi măng poóc lăng đều bao gồm các giai đoạn sau:

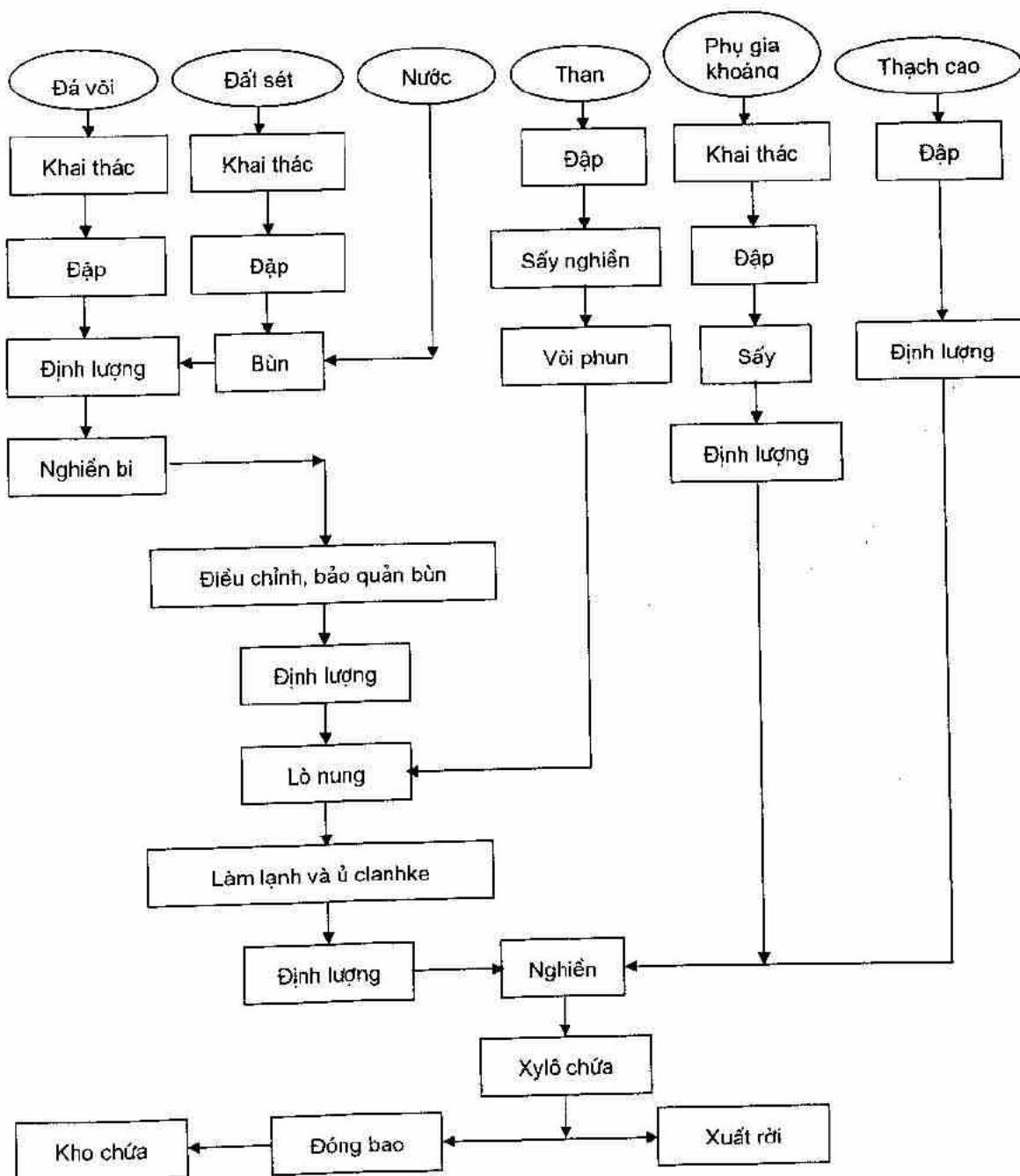
- Khai thác nguyên vật liệu và nhiên liệu.
- Chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu.
- Nung hỗn hợp nguyên liệu điều chế clanhke.
- Nghiền clanhke xi măng poóc lăng và thạch cao hoặc có thêm các phụ gia khác.

Phương pháp ướt sản xuất xi măng poóc lăng là phương pháp nghiên và trộn nguyên vật liệu trong nước. Phương pháp này có ưu điểm là dễ nghiên, độ đồng nhất của phôi liệu cao nhưng tiêu tốn nhiên liệu khi nung lớn (1400÷1700 kcal/kg clanhke), kích thước lò nung dài và diện tích xây dựng lớn.

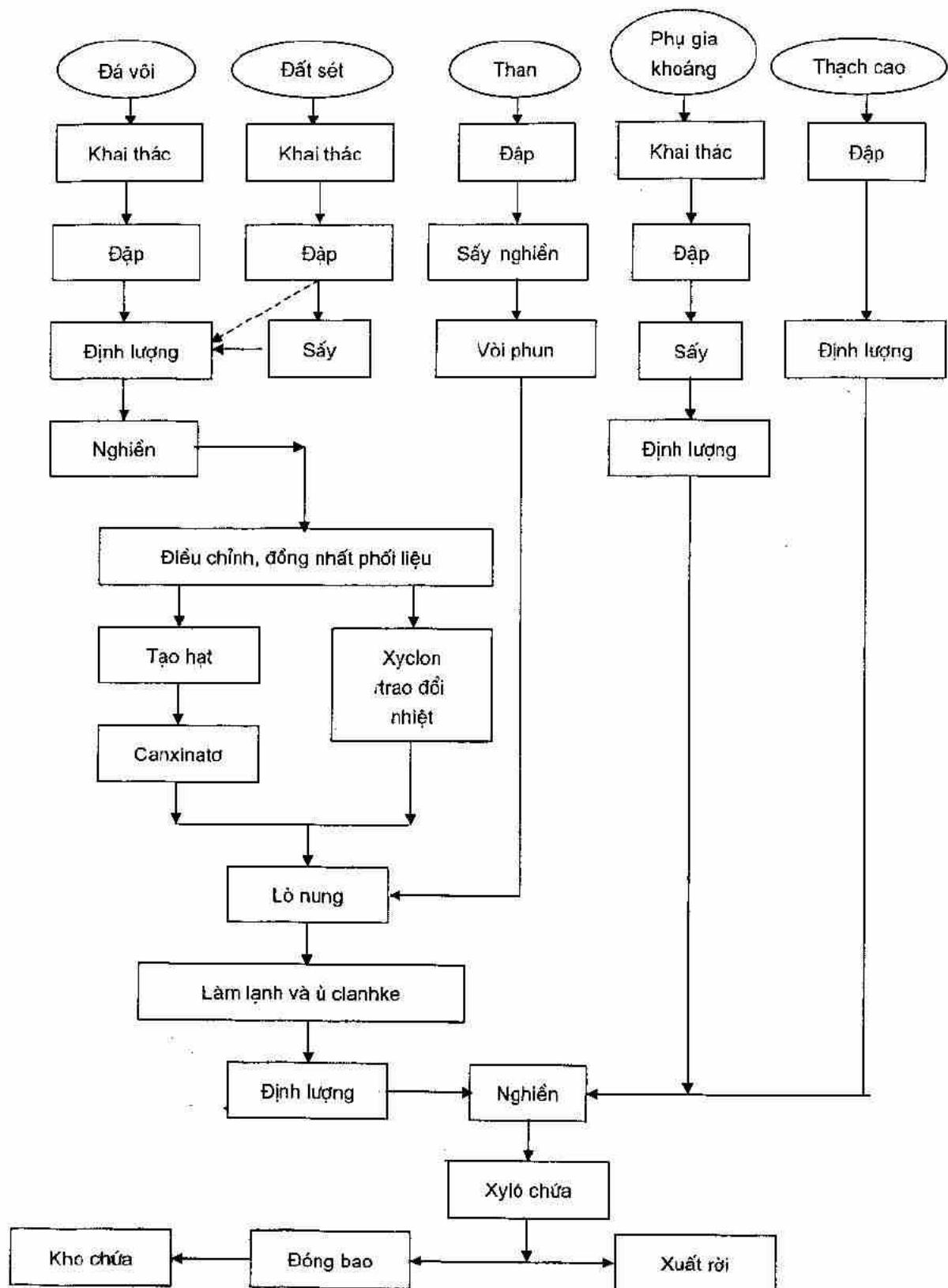
Phương pháp khô sản xuất xi măng poóc lăng là phương pháp nghiên và trộn nguyên liệu ở dạng khô, vì vậy nguyên vật liệu khó nghiên mịn, độ đồng nhất của hỗn hợp phôi liệu kém hơn phương pháp ướt nhưng tiêu tốn nhiên liệu khi nung thấp (750÷1200

kcal/kg clanhke), kích thước lò nung ngắn, mức độ tự động hóa cao. Khi sản xuất xi măng theo phương pháp khô, thể tích khí cháy nhỏ hơn từ 35÷40% so với phương pháp ướt khi năng suất lò như nhau, do đó giá thành làm sạch khói lò giảm, khả năng sử dụng nhiệt của khí thải để sấy nguyên liệu lớn hơn, làm giảm tiêu tốn nhiệt dùng để sản xuất clanhke.

Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng theo phương pháp ướt và phương pháp khô đưa ra ở hình 4.1 và hình 4.2.



Hình 4.1: Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng
theo phương pháp ướt sử dụng nhiên liệu rắn



Hình 4.2: Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng theo phương pháp khô sử dụng nhiên liệu rắn.

Ngoài hai phương pháp chủ yếu trên, trong công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng còn sử dụng phương pháp liên hợp dựa trên cơ sở phương pháp ướt hay phương pháp khô. Khi sử dụng phương pháp ướt thì bùn phôi liệu (có độ ẩm 30÷50%) được khử nước trong thiết bị lọc chân không hay máy ép lọc đến khi đạt độ ẩm 12÷15%, sau đó đưa vào tạo hạt trong thiết bị tạo hạt. Nếu hỗn hợp nguyên liệu sản xuất theo phương pháp khô thì phải làm ẩm phôi liệu đến độ ẩm 12÷15% khi tạo hạt. Lò nung phương pháp liên hợp là lò đứng, lò quay có xích canxit và phôi liệu vào lò ở dạng hạt.

Việc lựa chọn phương pháp sản xuất xi măng phải căn cứ vào tính chất của nguyên liệu, vào khả năng kinh tế kỹ thuật của đất nước và công suất yêu cầu của nhà máy. Trong mức độ nào đó việc tăng công suất nhà máy làm giảm tiêu tốn năng lượng cho một đơn vị sản phẩm, tăng năng suất lao động. Hiệu quả kinh tế lớn nhất của việc tăng công suất nhà máy là trong trường hợp số tuyến công nghệ ít nhất (hai hay ba tuyến), có nghĩa là các thiết bị gia công có công suất lớn.

Phương pháp khô có hiệu quả kinh tế lớn khi nguyên vật liệu có độ ẩm nhỏ ($W = 10 \div 15\%$), độ đồng nhất cao, điều kiện kỹ thuật tiên tiến và yêu cầu công suất nhà máy lớn.

4.2.1. Khai thác và vận chuyển đá vôi, đất sét và các nguyên liệu khác

Trong sản xuất xi măng poóc lăng, hai loại nguyên liệu chủ yếu được sử dụng là đá vôi và đất sét. Các nhà máy xi măng có công suất lớn, số lượng đá vôi và đất sét phải vận chuyển lớn, vì vậy các nhà máy sản xuất xi măng thường được xây dựng ở gần các nguồn nguyên liệu đá vôi và đất sét nhằm mục đích giảm chi phí vận chuyển nguyên liệu, giảm giá thành xi măng.

Đá vôi ở mỏ lộ thiên hay dưới lớp đất đá xốp, trước khi khai thác phải tiến hành khảo sát địa chất, xác định thành phần hóa học và thành phần khoáng, chủng loại đá, quy hoạch vùng khai thác và xác định trữ lượng đá trong mỏ. Để khai thác đá, đầu tiên dùng máy xúc và máy ủi để tách lớp đất và đá xốp trên mặt, sau đó dùng phương pháp nổ mìn để khai thác. Nếu trên bề mặt mỏ đá là đất thì có thể sử dụng phương pháp thủy lực. Đá khai thác bằng cách nổ mìn thường có kích thước lớn đến 1000÷1200 mm và được vận chuyển về nhà máy nhờ ô tô, tàu hỏa, xe goòng. Ở một số mỏ đá, đá được gia công đến kích thước yêu cầu vào máy nghiền rồi mới vận chuyển về nhà máy. Phương pháp này cho phép tăng năng suất lao động, giảm giá thành sản phẩm.

Đất sét được sử dụng để sản xuất xi măng poóc lăng là đất mỏ hay đất ruộng, đất dưới lòng sông. Đất sét ở mỏ hay đất ruộng có thể khai thác bằng máy xúc một gầu hay nhiều gầu, sau đó vận chuyển về nhà máy bằng ô tô, xà lan, xe goòng. Độ ẩm của đất dồi, đất mỏ thường từ 10÷16% còn đất ruộng thường có độ ẩm từ 16÷20%. Ngoài ra để khai thác đất sét ở mỏ hay ở sông có thể sử dụng phương pháp thủy lực. Với phương pháp này, nước có áp suất từ 15÷20 at được phun vào đất tạo thành bùn sét, sau đó chúng được vận chuyển về nhà máy bằng cách bơm theo đường ống. Phương pháp thủy

lực để khai thác bùn đất sét phù hợp với sản xuất xi măng theo phương pháp ướt. Trong đất sét thường có lẫn các tạp chất hữu cơ, sỏi đá, vì vậy tốt nhất là phải loại bỏ và làm giàu đất sét. Để đảm bảo độ đồng nhất của nguyên liệu và yêu cầu kỹ thuật đề ra cần phải phân vùng khai thác trong từng mỏ theo khu vực và theo tầng.

Ngoài hai loại nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét, các phụ gia khác cũng được đập đến kích thước yêu cầu để vận chuyển vào kho hay bunker chứa.

4.2.2. Chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu

Hỗn hợp nguyên liệu hay phối liệu gồm nhiều cấu tử là đá vôi, đất sét và các phụ gia khác, vì vậy việc chuẩn bị hỗn hợp phối liệu là một quá trình phức tạp, tiêu tốn nhiều điện năng. Để sản xuất một tấn xi măng pooc lăng phải nghiên từ 2,5÷3 tấn nguyên liệu, nhiên liệu và clanhke, tiêu tốn 60÷80% tổng lượng năng lượng để sản xuất xi măng. Yêu cầu hỗn hợp nguyên liệu phải đảm bảo độ mịn, độ đồng nhất của phối liệu và thành phần hóa học đặt ra.

Công đoạn chuẩn bị hỗn hợp phối liệu là một công đoạn rất quan trọng và quyết định phương pháp sản xuất xi măng pooc lăng. Công đoạn chuẩn bị hỗn hợp phối liệu theo phương pháp ướt có nhiều ưu điểm như khả năng nghiền mịn lớn, độ đồng nhất phối liệu cao nhưng tiêu tốn nhiệt khi nung clanhke lớn, năng suất thấp. Với sự phát triển của khoa học kỹ thuật, ngày nay phương pháp khô chuẩn bị phối liệu được sử dụng rộng rãi trong công nghệ sản xuất xi măng pooc lăng và đem lại hiệu quả kinh tế lớn.

4.2.2.1. Chuẩn bị hỗn hợp phối liệu theo phương pháp khô

a) Gia công đá vôi

Đá vôi vận chuyển về nhà máy thường có kích thước lớn, do đó phải đập đến kích thước phù hợp với yêu cầu của máy nghiên. Căn cứ vào kích thước sản phẩm nhận được sau khi đập có thể chia quá trình đập đá vôi thành 3 loại là đập thô, đập trung bình, đập nhỏ.

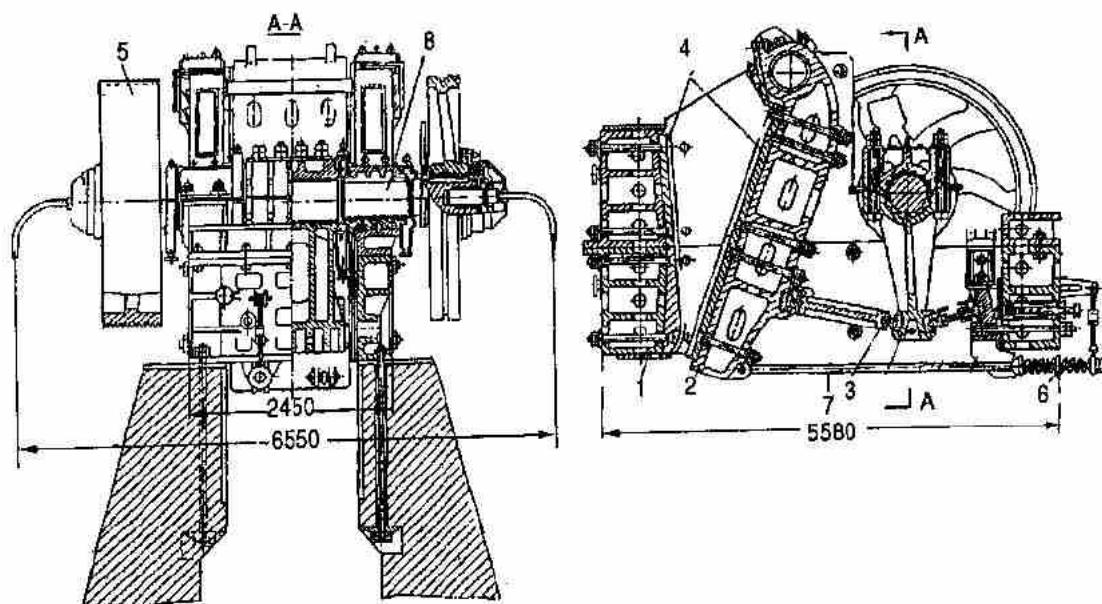
Đập thô (hay đập lần I) là quá trình đập đầu tiên sau khi đá được vận chuyển về nhà máy. Với kích thước đá đưa về nhà máy đạt tới 1000÷1200 mm, sau khi đập thô kích thước đá thường ≤ 100 mm. Để đập thô đá vôi, trong các nhà máy thường dùng máy đập hàm hay đập nón. Khi năng suất nhà máy càng lớn thì sử dụng máy đập có năng suất càng cao, kích thước đá nạp vào máy càng lớn.

Trong công nghiệp sản xuất xi măng, máy đập hàm được sử dụng rộng rãi do kết cấu tương đối đơn giản, dễ chế tạo và có năng suất cao (hình 4.3 và hình 4.4). Khi máy làm việc, vật liệu bị ép giữa hai hàm được lót bằng các tấm lót có khía làm bằng thép cứng. Một hàm cố định, một hàm chuyển động tịnh tiến qua lại nhờ trục khuỷu. Tần số dao động qua lại của hàm di động phụ thuộc vào tốc độ quay của trục khuỷu. Bằng cách điều chỉnh chiều rộng khe tháo liệu có thể thay đổi cỡ hạt lớn nhất của sản phẩm.

Điều cần chú ý khi chọn máy đập hàm là độ lớn của đá nạp vào máy kẹp hàm không lớn hơn 85% chiều rộng cửa nạp của máy. Năng suất của máy đập hàm và đập nón có thể đạt $300 \div 500$ tấn/giờ. Năng suất của máy đập hàm phụ thuộc vào chiều rộng cửa nạp liệu, chiều rộng khe tháo liệu, độ ẩm của vật liệu, sự đồng đều khi nạp liệu và kích thước của vật liệu nạp. Hệ số đập của máy kẹp hàm thường từ $4 \div 7$ lần. Khi sử dụng các máy kẹp hàm công suất nhỏ thì kích thước đá sau khi đập có thể đạt $25 \div 40$ mm. Đối với máy đập hàm, tùy theo tính chất của vật liệu mà có tốc độ quay trực khuỷu tối ưu (n). Mỗi quan hệ giữa tốc độ quay, biên độ dao động của hàm di động (S) và góc kẹp vật liệu (α) theo công thức sau:

$$n = 665 \cdot (\tan \alpha / S)^{1/2}$$

Trị số biên độ dao động của hàm di động S được chọn tuỳ theo khả năng vỡ của vật liệu. Đối với vật liệu dòn và cứng, S được lấy giá trị nhỏ hơn. Vật liệu có khả năng biến dạng dẻo, S phải chọn giá trị cực đại. Góc kẹp α tạo thành giữa hai hàm của máy thường $20 \div 24^\circ$, nhưng với các loại đá thông thường, góc kẹp lớn nhất có thể đến 32° .



Hình 4.3. Máy nghiền má chuyển động đơn giản

1. Hàm cố định; 2. Hàm di động; 3. Cơ cấu tạo chuyển động;
4. Tấm lót; 5. Bánh đà; 6. Lò xo; 7. Thanh điều chỉnh; 8. Trục quay.

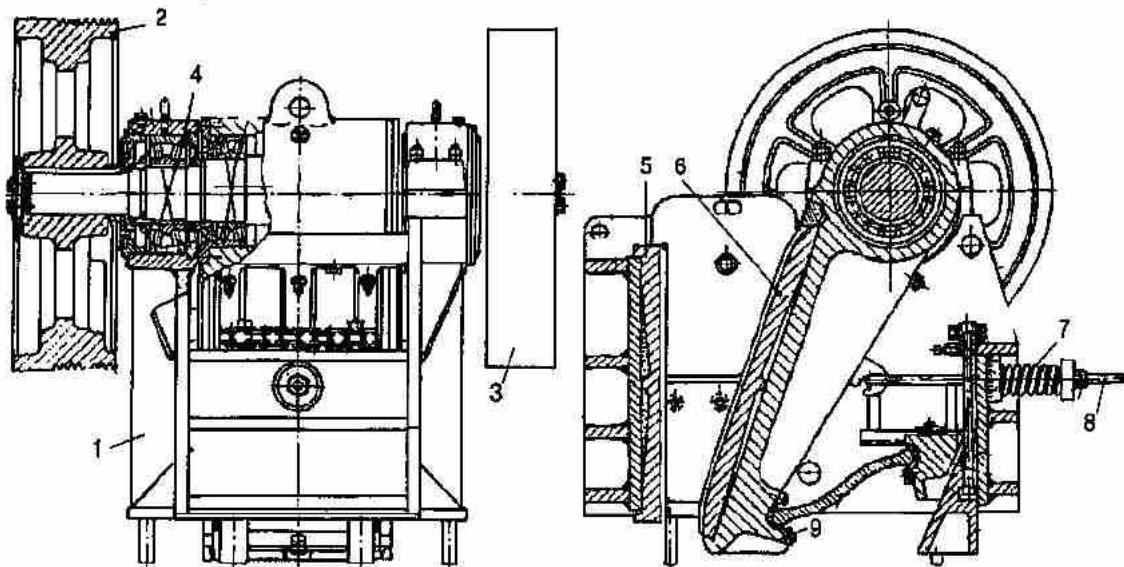
Trong quá trình đập, các tấm lót của máy bị mòn dần, đặc biệt là các tấm lót của má cố định. Để kéo dài tuổi thọ, các tấm lót thường được thiết kế để có thể đổi chiều khi một phần bị mòn và được chế tạo bằng thép hợp kim mangan. Tuổi thọ của các tấm lót này khoảng $800 \div 1000$ giờ tuỳ thuộc vào độ cứng của vật liệu đập. Chi phí năng lượng cần thiết để đập 1 m^3 vật liệu phụ thuộc vào kích thước của vật liệu đập và kích thước của máy đập dao động trong khoảng sau:

Máy đập hàm cỡ nhỏ: $1,10 \div 2,20 \text{ kW.giờ}$.

Máy đập hàm cỡ trung bình: 0,75- 1,10 kW.giờ.

Máy đập hàm cỡ lớn: 0,35- 0,75 kW.giờ.

Đặc tính kỹ thuật của một số máy đập hàm sản xuất tại Liên xô cũ đưa ra trong bảng 4.7.



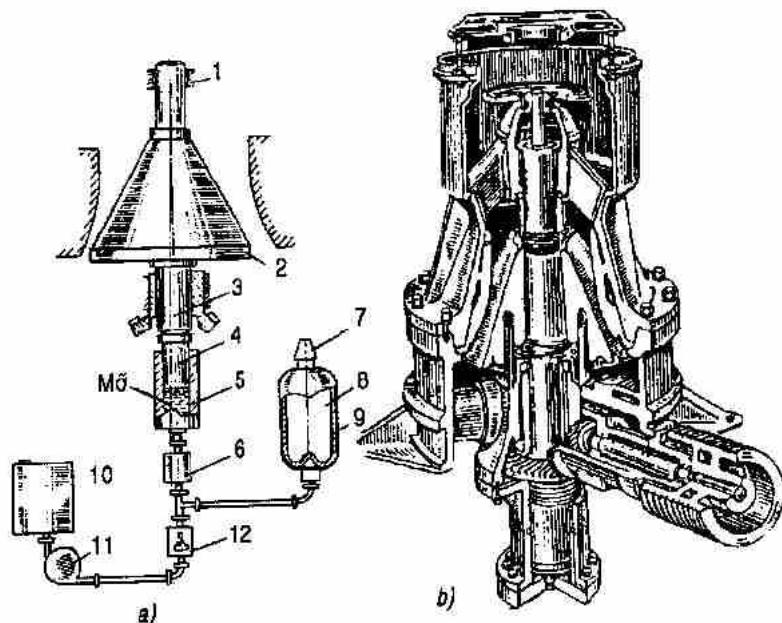
Hình 4.4. Máy nghiền má chuyển động phức tạp.

1. Khung máy; 2. Bánh đai; 3. Bánh đà; 4. Trục quay; 5. Má cố định;
6. Má di động; 7. Lò xo; 8. Vít điều chỉnh; 9. Tấm thép đàn hồi.

Bảng 4.7. Đặc tính kỹ thuật của máy đập hàm

Thông số kỹ thuật	Kích thước cửa nạp, mm		
	1200×900	1500×1200	2500×2100
Cỡ hạt lớn nhất của vật liệu nạp, mm	650	800-850	1000
Đường kính bánh đà, mm	2100	3000	3200
Chiều rộng bánh đà, mm	544	720	1020
Tốc độ quay của trục dẫn động, v/ph	170	135	100
Công suất động cơ, mã lực	150	235	360
Chiều rộng khe tháo liệu, mm	150-200	200-250	250-300
Năng suất, tấn/giờ	175-200	255-350	400-500
Khối lượng máy, tấn	68	120	210
- Chiều rộng	3764	4450	5730
- Chiều cao	2260	3840	4300
- Chiều dài	4480	5580	6810

Máy đập nón sử dụng để đập lần một thường là máy đập nón trực treo (hay còn gọi là máy đập Gates - hình 4.5). Máy đập nón gồm có nón cố định (buồng đập) và nón di động (nón đập). Nón đập được gắn với trục thẳng đứng quay quanh nó và đầu dưới của trục được liên kết với bánh lệch tâm. Khi trục quay, nón đập sẽ quay theo, vật liệu bị đập nhỏ chủ yếu do bị nén và một phần do lực uốn. Nguyên tắc làm việc của máy đập nón không khác nhiều so với máy đập hàm. Công suất của máy đập nón này cao gấp 2-3 lần so với máy đập hàm khi khe nạp và khe tháo liệu của hai máy như nhau. Tiêu tốn năng lượng của máy đập nón thấp hơn máy đập hàm, tuy nhiên tuổi thọ của tấm lót của máy đập nón lại thấp hơn.



Hình 4.5. Máy đập nón Gates.

1. Trụ trên; 2. Nón đập; 3. Trục nón; 4. Pít tông; 5. Xy lanh;
6. Bộ điều chỉnh; 7, 8, 9. Bộ tích áp; 10. Thùng dầu; 11, 12. Hệ thống cung cấp dầu.

Đập trung bình (hay *đập lần 2*) thường sử dụng máy đập nón hay đập búa. Kích thước vật liệu sau khi đập từ 10÷100 mm. Máy đập búa (hình 4.6) sử dụng để đập đá có năng suất cao tiêu tốn điện năng thấp. Phụ thuộc vào dạng vật liệu đập mà mức độ đập nghiên trong máy đập búa khác nhau. Máy đập búa dùng để đập đá vôi gồm có loại 1 trục và loại 2 trục. Đối với máy đập búa 1 trục hệ số đập từ 10÷15 lần, tiêu tốn điện năng từ 0,9÷2,1kW cho 1 tấn sản phẩm. Với máy đập búa 2 trục, hệ số đập từ 20÷25 lần, tiêu tốn điện năng 1,6 kW cho 1 tấn sản phẩm. Đây là loại máy đập rất phổ biến trong công nghiệp xi măng.

Trong máy đập búa, vật liệu đầu tiên được đập sơ bộ nhờ các cánh búa. Các hạt nhỏ lọt qua ghi rơi xuống hệ thống vận chuyển, các hạt lớn nằm lại trên ghi được đập tiếp lần hai. Kích thước của vật liệu sau khi đập phụ thuộc vào khoảng cách giữa các ghi. Thông thường khoảng cách giữa các ghi từ 25-30 mm. Khoảng cách giữa các ghi có thể đạt đến 200 mm.

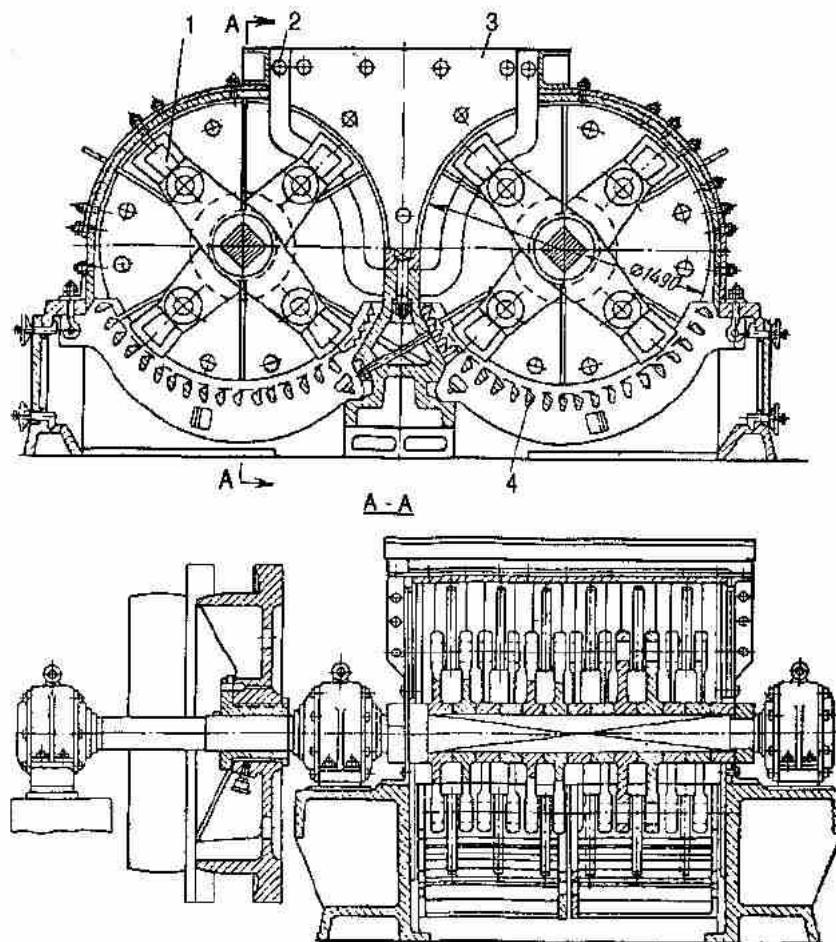
Lực đập P trong máy đập búa được xác định bởi công thức:

$$P = mv^2/2$$

Trong đó: m - khối lượng của búa đập;

v - tốc độ của búa đập.

Để tăng lực đập, giảm hao mòn của búa đập cần phải tăng tốc độ và giảm khối lượng của búa đập. Tuỳ theo độ cứng của vật liệu mà độ hao mòn của búa đập dao động từ 1,5 gam đến 3 gam cho 1 tấn sản phẩm.



Hình 4.6. Sơ đồ cấu tạo của máy đập búa

1. Cánh búa; 2. Ghi; 3. Buồng nạp liệu; 4. Lưới ghi.

Năng suất của máy đập búa sử dụng để đập đá vôi xác định theo công thức:

$$Q = (30 \div 45) \cdot D \cdot L \text{ (m}^3\text{/giờ)}$$

Trong đó: D - đường kính trục quay (m)

L - chiều dài cánh búa (m)

Công suất động cơ yêu cầu xác định theo công thức:

$$N = (0,1 \div 0,15) \cdot i \cdot Q \text{ (kW)}$$

Trong đó: i - mức độ nghiền;

Q - năng suất của máy đập (tấn/giờ).

Công suất động cơ cũng có thể xác định theo công thức sau:

$$N = \frac{G \cdot R^2 \cdot n^3 \cdot e \cdot f}{8.100.000 \eta} \cdot 0,745$$

Trong đó: G - khối lượng cánh búa (kg)

R - đường kính trục (m)

n - tần số quay của roto (vòng/phút)

e - số cánh búa

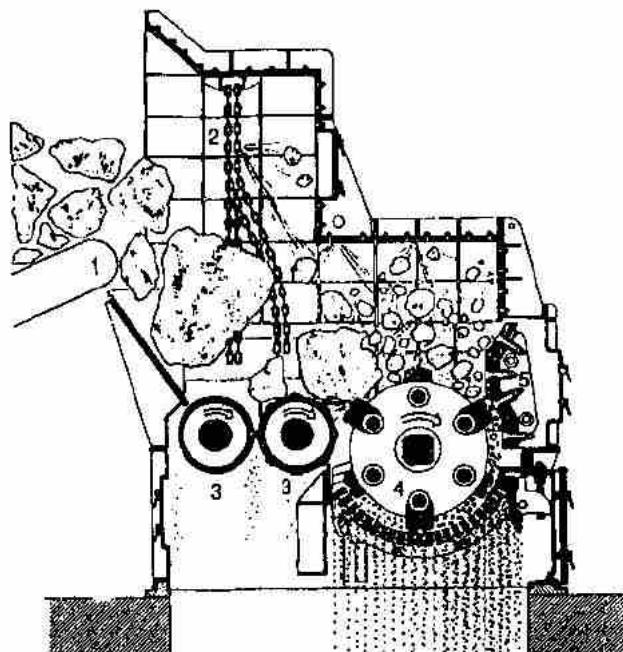
η - hệ số truyền lực có tính đến mất mát khi truyền động

f - hệ số phụ thuộc của tốc độ quay tròn v của búa như sau :

$V = \frac{2\pi \cdot R \cdot n}{60}$ (m/s)	17	20	23	26	30	40
Hệ số f	0,022	0,016	0,01	0,008	0,003	0,0015

Hiện nay máy đập búa phản kích của F.L. Smidth (hình 4.7) đã được sử dụng trong công nghiệp sản xuất xi măng. Trong máy đập búa phản kích, quá trình đập nhỏ vật liệu trải qua ba quá trình tác động là tác động đập xảy ra giữa các búa gắn trên roto với vật liệu, tác động va đập của vật liệu với tấm chắn và tác động va đập giữa các cục vật liệu với nhau. Với loại máy đập này, va đập là lực chủ yếu phá vỡ vật liệu, vì vậy máy đập búa phản kích chỉ thích hợp với các vật liệu dòn có độ cứng trung bình.

Máy đập nón sử dụng để đập lần hai thường sử dụng là máy đập nón trục công xon hay còn



Hình 4.7. Cấu tạo máy đập búa phản kích (F.L Smidth).

1. Cấp liệu; 2. Màn xích;
3. Trục nạp liệu;
4. Rotor của máy đập.

gọi là máy đập nón Simons (hình 4.8). Sự khác nhau chủ yếu của máy đập nón Simons với máy đập nón trục treo là trục chính của nó không phải là cấu trúc treo mà có dạng công xon với đầu dưới tựa lên hệ thống quay lệch tâm. Đầu trên của trục chính được gắn với cơ cấu tiếp liệu. Từ cơ cấu này vật liệu được đưa vào buồng đập và được đập vỡ dưới tác động của áp suất tạo thành giữa bề mặt của hai nón. Vật liệu đã đập di chuyển xuống cửa thoát liệu.

Đập nhỏ (hay đập lần 3) thường sử dụng máy đập búa, đập trực và đập nón. Khi đập nhỏ, năng suất của máy thấp, vì vậy thông thường máy đập trong giai đoạn 3 thường có kết hợp với thiết bị phân loại và làm việc theo chu trình kín. Kích thước đá sau khi đập lần 3 thường từ $0,5 \div 10$ mm.

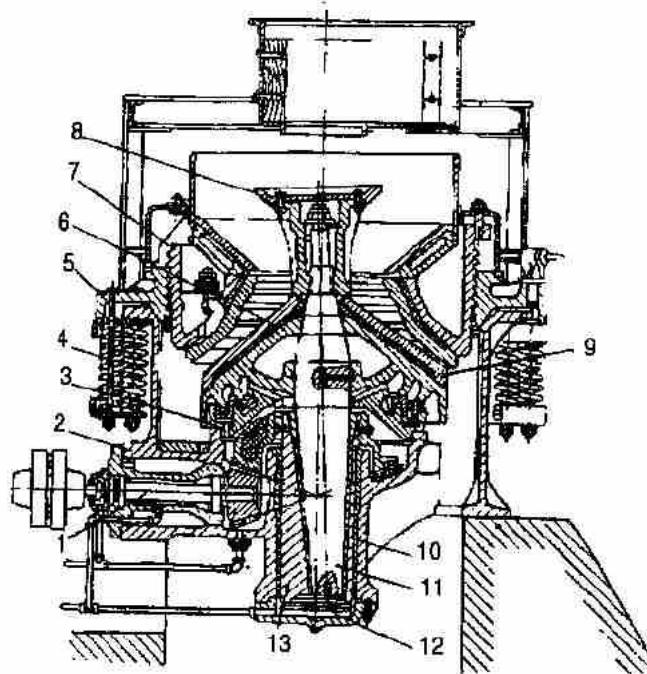
Để đảm bảo cho các máy làm việc liên tục và đạt năng suất yêu cầu thì cần phải tiếp liệu cho máy với năng suất tương ứng năng suất của nó. Khi đập thô thường sử dụng tiếp liệu phẳng hay tiếp liệu gạt, khi đập trung bình và nhỏ thường sử dụng tiếp liệu băng, tiếp liệu gạt... Phụ thuộc vào tốc độ cung cấp vật liệu, mức độ tự động hóa quá trình đập của máy mà ảnh hưởng đến năng suất và chất lượng của máy đập.

$$\text{Mức độ đập nghiền của máy đập trung bằng} \frac{D}{d}$$

D, d : là kích thước vật liệu trước và sau khi đập (mm).

Trong công nghệ sản xuất xi măng, đá đưa về nhà máy tuỳ thuộc vào công suất nhà máy, phương pháp khai thác mà có thể có kích thước đạt tới $1000 \div 1200$ mm. Yêu cầu kích thước đá sau khi đập đến 10 mm, vì vậy hệ số đập đá sẽ là $i = 100 \div 120$. Do vậy để đập đá trong các nhà máy sản xuất xi măng thường sử dụng sơ đồ đập 2 hay 3 giai đoạn.

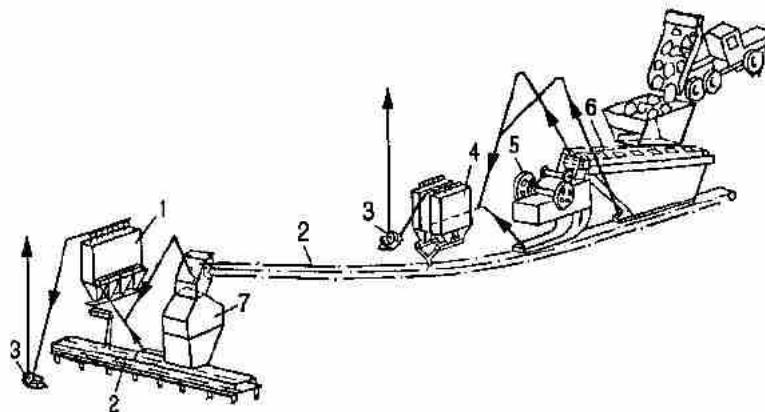
Sơ đồ đập đá 3 giai đoạn thường được sử dụng rộng rãi. Với sơ đồ này, đá được qua kẹp hàm có kích thước đến 250 mm, sau đó được đưa vào đập lần 2 ở máy đập búa. Đá sau khi đập lần 2 tiếp tục được đưa vào đập lần 3 trong máy đập búa, đập nón... đến kích



Hình 4.8. Cấu tạo máy đập nón Simon.

- 1. Trục nằm ngang; 2. Khung máy; 3. Đệm lò xo;
- 4. Lò xo điều chỉnh; 5. Vành đỡ; 6. Nón đập;
- 7. Vòng ren; 8. Vành đĩa; 9. Vỏ bọc; 10. Ống lót;
- 11. Trục nón; 12. Ổ chặn; 13. Ống bọc.

thước ≤ 25 mm. Khi đá đập lần 2 mà có kích thước từ $0\div 25$ mm thì ta không cần phải đập lần 3, sơ đồ đập đá khi đó là sơ đồ 2 giai đoạn (hình 4.9).



Hình 4.9. Sơ đồ công nghệ đập đá với sử dụng máy đập hàm và đập búa

1, 4. Thiết bị lọc bụi; 2. Băng tải; 3. Quạt hút; 5. Đập hàm; 6. Tiếp liệu phẳng; 7. Đập búa

b. Gia công đất sét và các nguyên liệu khác

Đất sét khi khai thác dùng cho phương pháp khô chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu thì không khai thác bằng phương pháp thuỷ lực để đảm bảo độ ẩm thấp. Thông thường sau khi khai thác đất có độ ẩm từ $12\div 18\%$ được đem đến đập trực hay máy cắt thái làm nhỏ tuỳ theo loại đất, sau đó được đưa vào thiết bị sấy đến độ ẩm $\leq 1\div 2\%$. Độ lớn của cục đất sét đưa vào nghiên phối liệu thường ≤ 25 mm. Trong các nhà máy xi măng sử dụng công nghệ hiện đại, người ta không sử dụng thiết bị sấy riêng đất sét mà sử dụng phương pháp sấy nghiên đồng thời. Khi sử dụng thiết bị sấy nghiên đồng thời cho phép sử dụng đất sét có độ ẩm thường từ 10- 12%, đặc biệt có thể đạt đến 18%. Đất sét trước khi đưa vào thiết bị sấy cần phải gia công sơ bộ bằng máy đập trực, máy đập nón.

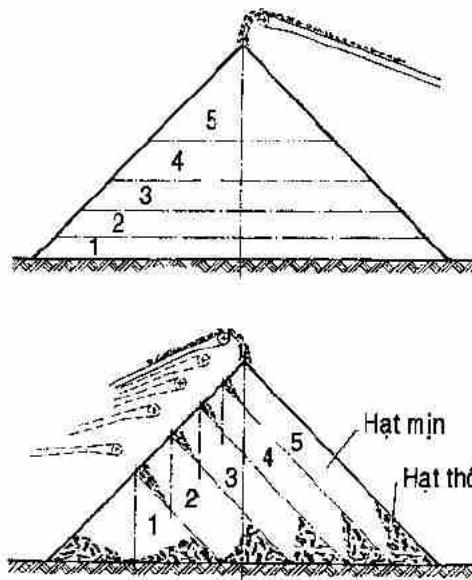
c. Kho chứa và đóng nhái sơ bộ vật liệu

Để khắc phục nhược điểm cơ bản của phương pháp khô chuẩn bị phối liệu sản xuất xi măng và sự dao động thành phân hoá học của nguyên vật liệu trong mỏ, giải pháp làm đồng đều các cấu tử của hỗn hợp nguyên liệu đã được sử dụng. Trong giai đoạn gia công nguyên vật liệu, thông thường việc đồng nhất được thực hiện cho các cấu tử chính là đá vôi và đất sét. Từng cấu tử nguyên liệu được đưa vào hệ thống kho chứa kiểu đồng dài hay đồng tròn (hình 4.10).

Phương pháp rải liệu thành đồng dài tương đối đơn giản và có chi phí thấp nên được sử dụng rộng rãi hơn. Phương pháp rải liệu hay được sử dụng nhất là phương pháp rải kiểu mái nhà (phương pháp Chevron). Để rải liệu theo phương pháp này, thiết bị rải liệu lắp trên hệ thống xe lăn di chuyển trên ray dọc đồng liệu. Mỗi lớp liệu được rải nằm chồng

lên lớp kia dưới dạng chữ V ngược, chiều dài của mỗi lớp phụ thuộc vào tốc độ băng tải. Phương pháp này tuy đơn giản nhưng dễ xảy ra sự phân tầng nếu thành phần hạt của vật liệu không đồng đều. Để tránh hiện tượng phân tầng có thể sử dụng phương pháp rải theo luống. Theo phương pháp này, vật liệu được rải thành nhiều luống, luống nọ bên cạnh luống kia hay luống nọ nằm trên luống kia. Số luống càng nhiều thì sự đồng nhất về thành phần hạt càng cao. Tuy nhiên phương pháp này đòi hỏi thiết bị rải liệu phức tạp và giá thành cao. Cần chú ý là trong kho đồng nhất kiểu đóng dài phải có ít nhất hai đóng liệu cho mỗi loại vật liệu để một đóng liệu được dỡ liệu đưa đi sử dụng, còn một đóng đang được rải để làm đồng nhất. Kích thước và số lượng đóng liệu phụ thuộc vào công suất của nhà máy. Thông thường mỗi đóng liệu được hình thành và sử dụng hết trong thời gian 7-10 ngày. Chiều cao của đóng liệu phụ thuộc vào góc chày của vật liệu và chiều rộng được chọn tùy thuộc vào chiều cao. Thông thường tỷ lệ giữa chiều dài và chiều rộng đóng liệu nhỏ nhất là 4:1.

Đá vôi, đất, phụ gia từ hệ thống kho đồng nhất được đưa vào hệ thống bunker, nhờ thiết bị định lượng theo tỷ lệ hỗn hợp nguyên liệu yêu cầu đưa vào nghiên khô trong máy nghiên đến độ mịn yêu cầu là $5 \div 10\%$ lượng sót sàng № 008. Máy nghiên sử dụng rộng rãi để nghiên phối liệu là máy nghiên bi. Khi sử dụng loại máy nghiên bi thông thường, đất cần phải sấy đến độ ẩm $< 2\%$. Hiện nay trong các nhà máy lớn sản xuất xi măng theo phương pháp khô thường sử dụng máy nghiên sấy đồng thời để nghiên hỗn hợp phối liệu. Khi đó nguyên liệu không cần sấy trước, độ ẩm cho phép của nguyên liệu đưa vào máy nghiên bi tới $10 \div 12\%$, trường hợp đặc biệt lên tới $15 \div 18\%$. Sản phẩm đã nghiên được tách ra khỏi dòng khí nhờ hệ thống cyclon, lọc bụi tay áo... Nhiệt độ của khí vào máy nghiên $\geq 300 \div 400^{\circ}\text{C}$ và tiêu tốn điện năng để nghiên vật liệu (không kể tiêu tốn do vận chuyển, quạt...) là $12 \div 16 \text{ kW/tấn sản phẩm}$. Năng suất của máy nghiên loại này có thể đạt $50 \div 100 \text{ tấn/giờ}$. Đặc tính kỹ thuật của một số máy sấy nghiên bi liên hợp đưa ra ở bảng 4.7.



Hình 4.10. Hệ thống rải liệu trong kho đồng nhất phối liệu.

**Bảng 4.7. Đặc tính kỹ thuật của máy sấy nghiền liên hợp
để nghiên phối liệu**

Kích thước D _L (m)	Năng suất (T/g)	Công suất động cơ (kW)	Độ mịn (%)	Số vòng quay (v/phút)	Loại máy phân ly và kích thước cơ bản
2,78x4,7	17	570	10	21,6	Phân ly loại đi qua
3x8	32	1900	10	19	Phân ly ly tâm
3x7,1	33				Phân ly đi qua
3,2x8,5	35÷50	1240÷1570	9÷12	16÷17	Phân ly ly tâm
2,8x7,5	55	605	12		Phân ly ly tâm
3x6,6	56	1200	10		Phân ly ly tâm
3x7	60	980	10	19	Phân ly ly tâm
3x9	50	795	8		Phân ly đi qua
3,2x6	65	1180	12	18	Phân ly ly tâm
3,2x8,5	58	920	8	16,5	Phân ly ly tâm
3,2x9,5	66	1060	12	16,5	Phân ly ly tâm d = 5,5
3,5x5,2	7	970	14÷17	17,5	Phân ly ly tâm d = 4,3
3,65x8,5	80	1100	13÷15	17	Hai máy phân ly d = 4,9
3,65x10,4	150	1840	13	17,6	Hai máy phân ly d = 4,9
3,65x5,8	80	920	17÷19		Phân ly ly tâm

Bảng 4.8. Đặc tính kỹ thuật của máy nghiền khô theo chu trình kín

Nước SX	Kích thước LxD (m)	Số ngăn	Tốc độ quay vòng/phút	Trọng lượng bi đạn	CS động cơ (kW)	Thiết bị phân loại	Năng suất (T/h)
Liên Xô	2,4x10,5	3	19	51	650	Phân ly tâm	
	3x14	2	18	-	1000	Phân ly ly tâm d = 4-5	53
	3,2x15	2	16	140	2000	Phân ly ly tâm d = 5	52
	4x13,5	2	1	224	3200	Phân ly ly tâm d = 5	55-60
Mỹ	3,35x9,8	2	18	128	1470	Phân ly ly tâm d = 4,9	45-50
	3,65x11	2	16	200	1840	Phân ly ly tâm d = 4,9	75
Canada	3,59x9,95	2	18	75-120	1470	Phân ly ly tâm d = 4,9	55-60
CHLB Đức	3x14	2	18		1000	Phân ly ly tâm d = 4,9	60
	3,2x12	2	17		1600	Phân ly ly tâm d = 4,9	45
	3,2x8,5	2			1250	Phân ly ly tâm d = 4,9	40
Pháp	3,2x14	3		170	2500	Phân ly ly tâm d = 4,9	45
	4x12	2	15	245	2600	Phân ly ly tâm d = 4,9	100

Bảng 4.9. Đặc tính kỹ thuật của máy nghiền khô theo chu trình hở

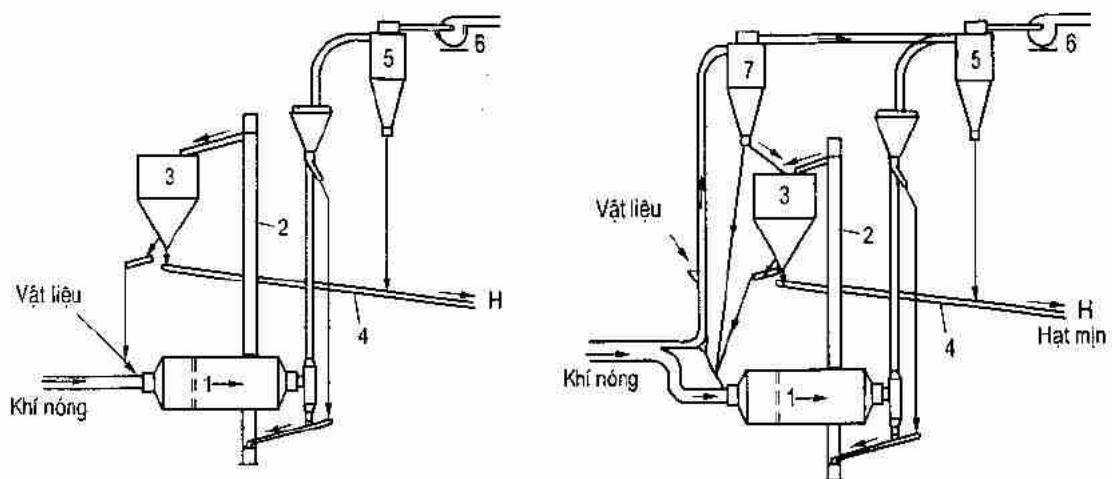
Nước sản xuất	Kích thước DxL	Số ngăn	Tốc độ quay (v/phút)	T/lượng bi đạn (T)	Năng suất (T)	Công suất ĐC (kW)
Cơ khí Xiberi (Liên Xô)	2×10,5	2	21	32	12	540
	2,2×13	2	22	55	19-22	600
	2,6×13	2	20	80	30-35	1000
	3,2×15	2	16	140	50	2000
Cơ khí chế tạo von ga (LX)	3,2×15	12	16	140	50	2000
CHDC Đức	2,4×13	3	20	56	22	600
LaHenban	3×14	2	17	110	52	1000
	2,6×13	3	19	80	26	1000
Cơ khí Tenlooman	3×14	2	17	108	50	1600
Cơ khí An Biên (Hải Phòng)	1,55×5	2			2	95
Cơ khí Hà Sơn Bình	0,75×3	3			0,5	20
Cơ khí phân đạm (Hà Bắc)	1,55×5	2			2	95
	1×4	2			1,2	33
Cơ khí Hà Nam Ninh	1×4	2			1,2	33

Ghi chú: Năng suất nghiên với độ mịn tương ứng lượng sót trên sàng $N^0008 \leq 10\%$.

Để nghiên phôi liệu theo phương pháp khô có thể sử dụng chu trình nghiên kín hay nghiên hở, tuy nhiên chu trình nghiên kín hỗn hợp phôi liệu có năng suất cao, chất lượng tốt hơn. Đặc tính kỹ thuật của máy nghiên phôi liệu khô theo chu trình kín và hở đưa ra ở bảng 4.8 và 4.9.

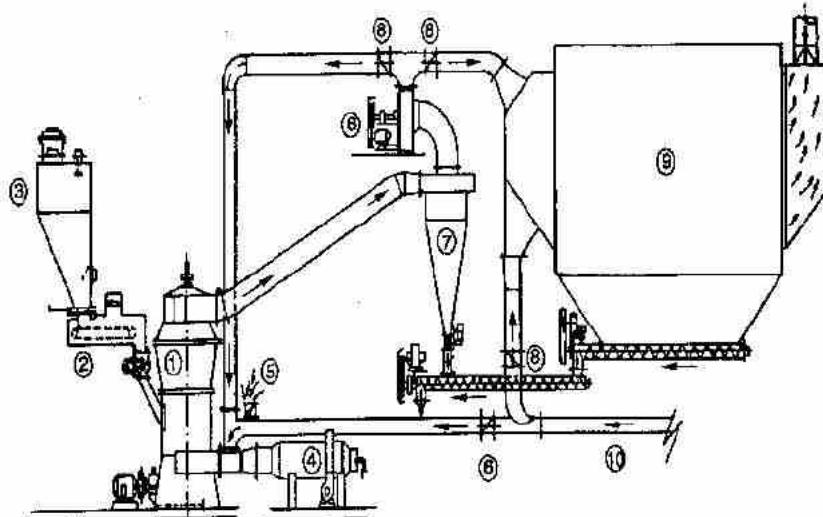
Quá trình nghiên phôi liệu trong máy sấy và nghiên đồng thời là quá trình nghiên có nhiều ưu điểm và được sử dụng nhiều trên thế giới. Sơ đồ sấy nghiên đồng thời nguyên liệu trong máy nghiên bi đưa ra ở hình 4.11. Hiện nay đối với các nhà máy xi măng dùng nhiên liệu rắn để nung clanhke, máy sấy nghiên đồng thời cũng được sử dụng để sấy và nghiên than.

Hiện nay máy nghiên đứng công suất lớn được sử dụng rộng rãi để gia công nguyên liệu trong công nghiệp sản xuất xi măng. Giới hạn thông thường của công suất sấy trong máy nghiên đứng từ 15 đến 20%. Sơ đồ công nghệ hệ thống nghiên mịn phôi liệu trong máy nghiên đứng đưa ra ở hình 4.12. Sơ đồ nghiên phôi liệu sử dụng máy nghiên trực cán áp lực cao để nghiên sơ bộ đưa ra trong hình 4.13. Sơ đồ mặt cắt phân xưởng nghiên phôi liệu theo phương pháp khô sử dụng máy nghiên bi đưa ra ở hình 4.14.



Hình 4.11: Sơ đồ sấy nghiên liên hợp trong máy nghiền bi.

1. Máy nghiền;
2. Gầu nâng;
3. Phân loại;
4. Vận chuyển;
5. Cyclon;
6. Quạt đẩy;
7. Cyclon lắng sơ bộ.



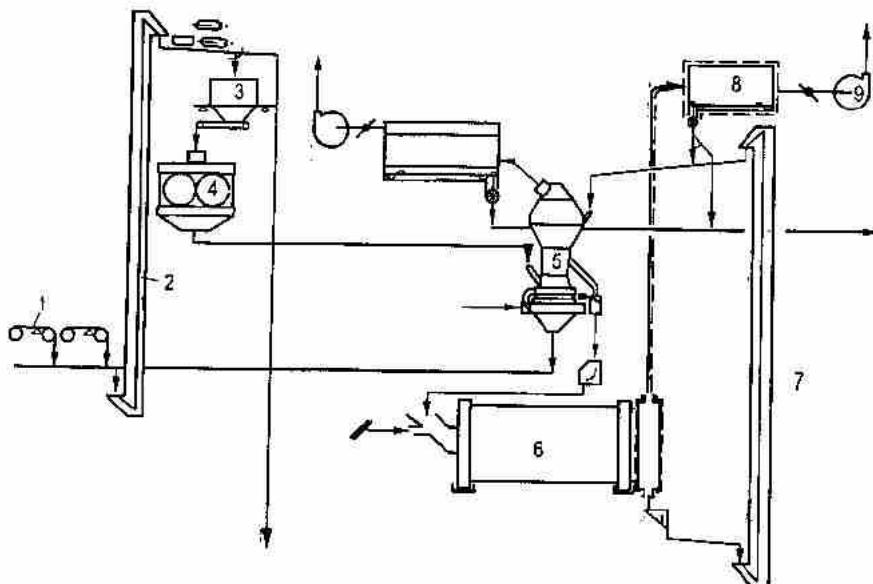
Hình 4.12. Sơ đồ sấy nghiên đồng thời sử dụng máy nghiền đứng.

1. Máy nghiền đứng;
2. Cấp liệu;
3. Bunker chứa liệu;
4. Buồng cấp khí nóng.
5. Không khí;
6. Quạt;
7. Cyclon lọc bụi;
8. Van;
9. Lọc bụi;
10. Ống dẫn khí.

c. Điều chỉnh và bảo quản bột phổi liệu:

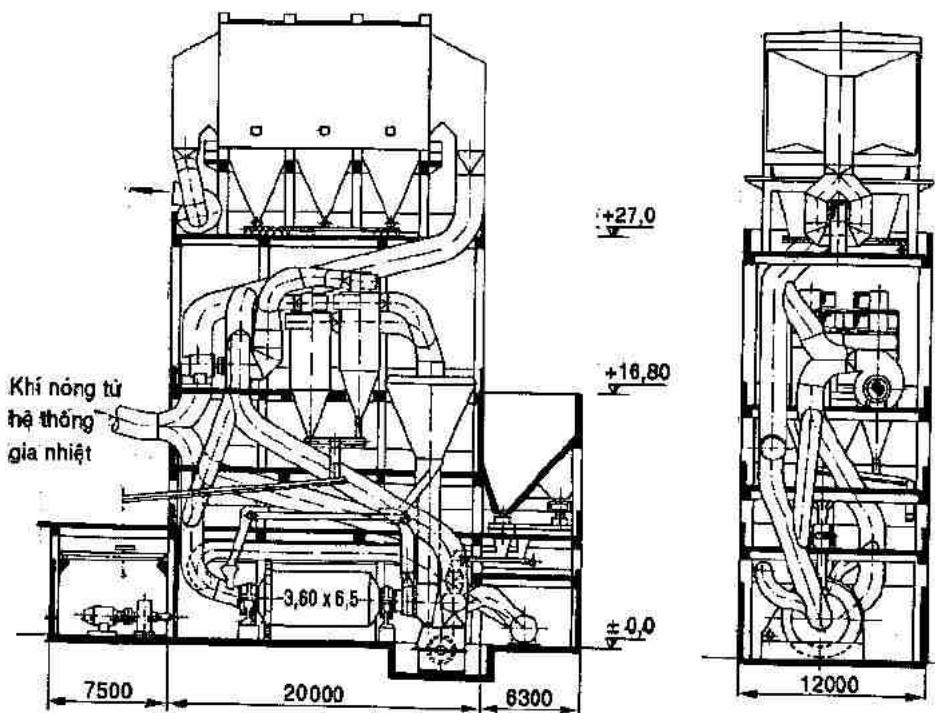
Bột phổi liệu sau khi nghiền được đưa đi điều chỉnh và bảo quản trong hệ thống xy lô. Để điều chỉnh, làm đồng đều và bảo quản bột phổi liệu có thể sử dụng sơ đồ công nghệ khác nhau. Đối với sơ đồ hai giai đoạn (hình 4.15), ở tầng trên, bột phổi liệu được đưa từ máy nghiền bi vào xy lô được khuấy trộn kỹ bằng không khí có áp lực từ $2 \div 3$ atm, sau đó kiểm tra các thông số. Sau khi đã xác định được các tỷ lệ pha trộn đảm bảo thành phần hóa học yêu cầu thì tiến hành pha trộn. Từ các xy lô tầng trên, bột phổi liệu được đưa vào tầng dưới theo tỷ lệ tính toán sau đó được đưa vào khuấy trộn kỹ. Thời gian làm

dều phoi liệu từ 1+2 giờ. Đối với các nhà máy công suất lớn, số xylô điều chỉnh, làm dều và bảo quản thường từ 4+8 chiếc, với tổng dung tích từ 2000÷2500 m³. Dung tích 1 xylô khoảng 300m³. Dung tích của các xylô bảo quản và làm đồng nhát bằng khoảng 2÷5 ngày sản xuất của nhà máy.

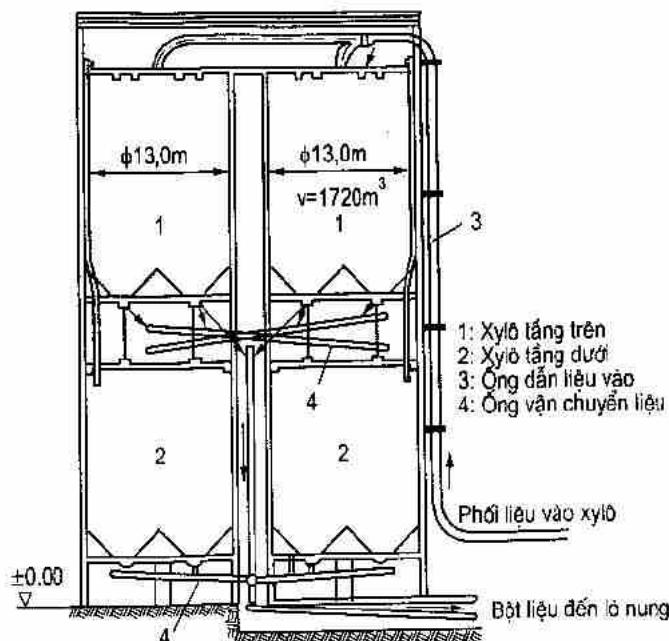


Hình 4.13. Sơ đồ nghiên sử dụng máy nghiền trực cán áp lực cao nghiên sơ bộ phoi liệu.

1. Cáp liệu; 2. Gầu nâng; 3. Bunke; 4. Nghiền trực cán; 5. Phân loại;
6. Máy nghiên; 7. Gầu nâng; 8. Lọc bụi; 9. Quạt khí thải.



Hình 4.14. Sơ đồ mặt cắt phân xưởng sấy nghiên phoi liệu.



Hình 4.15. Sơ đồ điều chỉnh, làm đồng nhái phối liệu làm việc hai giai đoạn

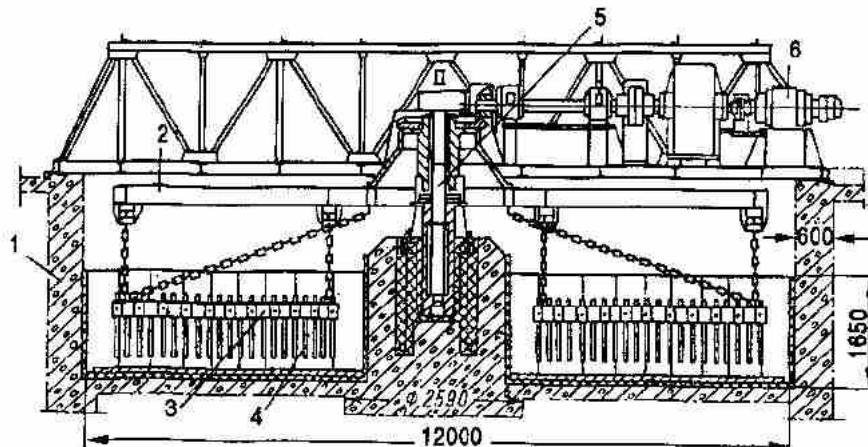
4.2.2.2. Chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu theo phương pháp ướt

Trong phương pháp ướt sản xuất xi măng poóc lăng, các loại nguyên liệu sử dụng cũng giống như phương pháp khô, nhưng yêu cầu về độ ẩm khác nhau do đó công đoạn chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu cũng có những điểm khác biệt.

a) Gia công đá vôi, đất sét và các phụ gia khác

Gia công đá vôi và các phụ gia khác trong phương pháp ướt sản xuất xi măng poóc lăng cũng được chuẩn bị giống như phương pháp khô. Đất sét trong phương pháp ướt sản xuất xi măng poóc lăng có độ ẩm khác nhau phụ thuộc vào phương pháp khai thác đất. Khi khai thác bằng cơ giới, độ ẩm của đất thường từ 12÷20%, nếu khai thác bằng phương pháp thủy lực thì độ ẩm của bùn sét từ 40÷50%. Đất sét khai thác về có độ ẩm từ 10÷20% được đưa qua máy đập trực để đập nhỏ và loại đá, sau đó được đưa vào bể bùn chế tạo bùn sét (hình 4.16).

Bể bùn bùn được cấu tạo bằng bê tông cốt thép 1, đáy và thành được lót bằng các tấm gang. Trên khung ngang 2 có treo tự do máy cào bằng sắt 3 (có răng cào 4) gắn được với trục ở chính giữa bể 5 và quay nhờ động cơ 6. Bể bùn thường có dạng hình tròn hay lục giác, ở đáy có cửa tháo bùn và có lưới để tách các tạp chất hữu cơ, sỏi đá có lẫn trong đất sét. Lượng nước được đưa vào bể tương ứng với độ ẩm của bùn phối liệu từ 39÷40%. Định kỳ người ta tháo bùn đưa vào bể chứa. Để tăng quá trình phân tán của đất sét thường sử dụng nước nóng để khuấy trộn đất sét. Khi hỗn hợp phối liệu gồm có đá phấn và đất sét thì có thể khuấy trộn cả 2 dạng này trong bể bùn, sau đó bơm vào máy nghiền bi để nghiên phối liệu.



Hình 4.16. Bể khuấy đất sét

1. Thành bể; 2. Khung bừa; 3. Máy cào; 4. Răng cào. 5. Trục quay; 6. Động cơ.

Tùy theo năng suất của nhà máy mà bể bừa bùn có kích thước khác nhau và dung tích bể bừa bùn có thể đạt tới 100 m^3 với công suất động cơ từ $15\div 50\text{ kW}$. Sự phụ thuộc của năng suất bể bừa bùn vào kích thước của nó như sau:

Đường kính bể (m)	5	8	12
Năng suất (tấn/giờ)	8	12	30

Các loại nguyên liệu sau khi gia công được đưa vào hệ thống dự trữ và bảo quản để đảm bảo độ đồng nhất cao và sự hoạt động liên tục của dây chuyền công nghệ. Trong thiết kế các nhà máy xi măng, chỉ tiêu dự trữ nguyên vật liệu (tính cho ngày đêm) như sau: đá vôi: 3- 5; đất sét 2- 3; phụ gia điều chỉnh: 15- 20; than 10- 15... Tuỳ thuộc vào trạng thái của nguyên liệu mà sử dụng hệ thống bảo quản hợp lý. Với phương pháp ướt sản xuất xi măng poóc lăng, đá vôi sau khi đã đập được đưa vào kho dự trữ và đồng nhất, phụ gia điều chỉnh được đưa vào kho dự trữ, còn bùn đất sét được đưa vào hệ thống bể dự trữ và bảo quản.

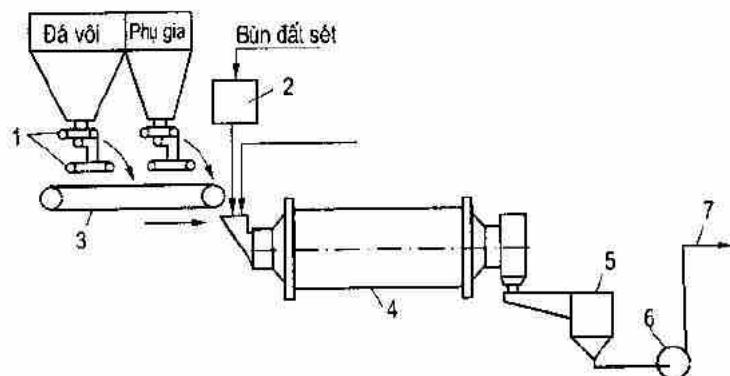
b. Nghiền mịn hỗn hợp nguyên liệu

Đá vôi, đất sét và phụ gia theo tỉ lệ tính toán trong bài toán phối liệu được định lượng để đưa vào máy nghiền mịn. Đây là một khâu quan trọng trong quá trình chuẩn bị hỗn hợp nguyên liệu sản xuất xi măng. Quá trình nghiền mịn hỗn hợp nguyên liệu không những phải đảm bảo độ nghiền mịn tương ứng với lượng sót sàng N⁰008 ≤ 10% mà còn có tác dụng làm đồng đều hỗn hợp nguyên liệu.

Để nghiền mịn phối liệu theo phương pháp ướt thường sử dụng máy nghiền bi có từ 2 đến 4 ngăn, chiều dài máy $L = 13\div 15\text{ m}$, đường kính 2,2; 2,6 và 3,2 m. Năng suất máy

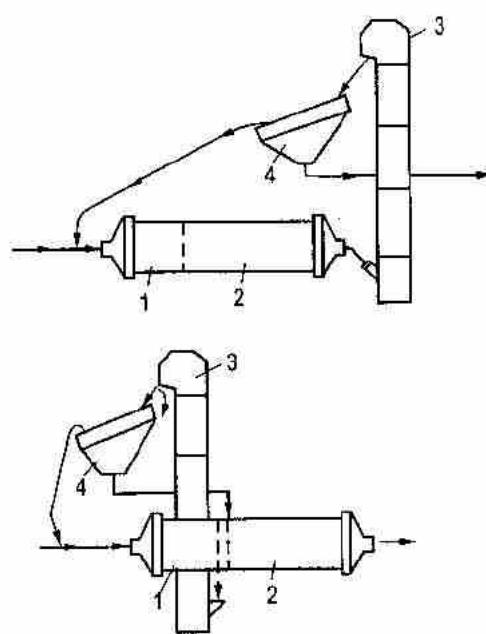
nghiền bì phụ thuộc vào kích thước máy, tốc độ quay của máy, hệ số đổ đầy bì đạn và vật liệu trong các ngăn, độ mịn sản phẩm và chu trình nghiền. Chất lượng của sản phẩm nghiền phụ thuộc vào kích thước nguyên vật liệu ban đầu, lượng nguyên liệu và tỉ lệ của các cấu tử, độ ẩm của nguyên vật liệu. Để đảm bảo cho máy nghiền làm việc đạt hiệu quả cao cần phải tiếp liệu và định lượng cho máy nghiền liên tục và đồng đều.

Để nghiên mịn phoi liệu theo phương pháp ướt có thể thực hiện theo chu trình kín hay chu trình hở. Trong chu trình kín nghiên mịn phoi liệu thường sử dụng sàng rung cho phép tăng năng suất của thiết bị nghiên từ $20\div30\%$ giảm tiêu tốn điện năng từ $15\div20\%$. Sơ đồ nghiên phoi liệu theo chu trình hở và kín sử dụng máy nghiên bì theo phương pháp ướt đưa ra ở hình 4.17 và 4.18.



Hình 4.17. Sơ đồ nghiên phoi liệu theo chu trình hở.

1. Tiếp liệu;
2. Định lượng bùn;
3. Vận chuyển;
4. Nghiền bì;
5. Bình chứa;
6. Bơm;
7. Ống dẫn phoi liệu.



Hình 4.18. Sơ đồ làm việc của máy nghiên bi theo chu trình kín

1. Ngăn 1 máy nghiên;
2. Ngăn 2 máy nghiên;
3. Gầu nâng;
4. Sàng rung.

c. Điều chỉnh thành phần bùn phổi liệu

Sau khi nghiền, bùn phổi liệu có thành phần hóa học không đúng theo yêu cầu do độ đồng nhất khác nhau của nguyên liệu, mức độ làm việc của thiết bị không hoàn hảo. Vì vậy sau khi nghiền mịn cần phải điều chỉnh thành phần của bùn phổi liệu theo tít phổi liệu (theo hàm lượng CaCO_3) hoặc điều chỉnh theo các hệ số KH, n, p nhờ quang phổ ronggen.

Để điều chỉnh tít phổi liệu, bùn phổi liệu sau khi nghiền được bơm vào các bể chứa, khuấy trộn đều và xác định tít phổi liệu trong mỗi bể. Nếu giá trị tít phổi liệu trong các bể khác nhau nhiều so với tít tính toán thì cần phải tiến hành điều chỉnh bằng cách pha trộn các bể với nhau theo tỷ lệ nhất định.

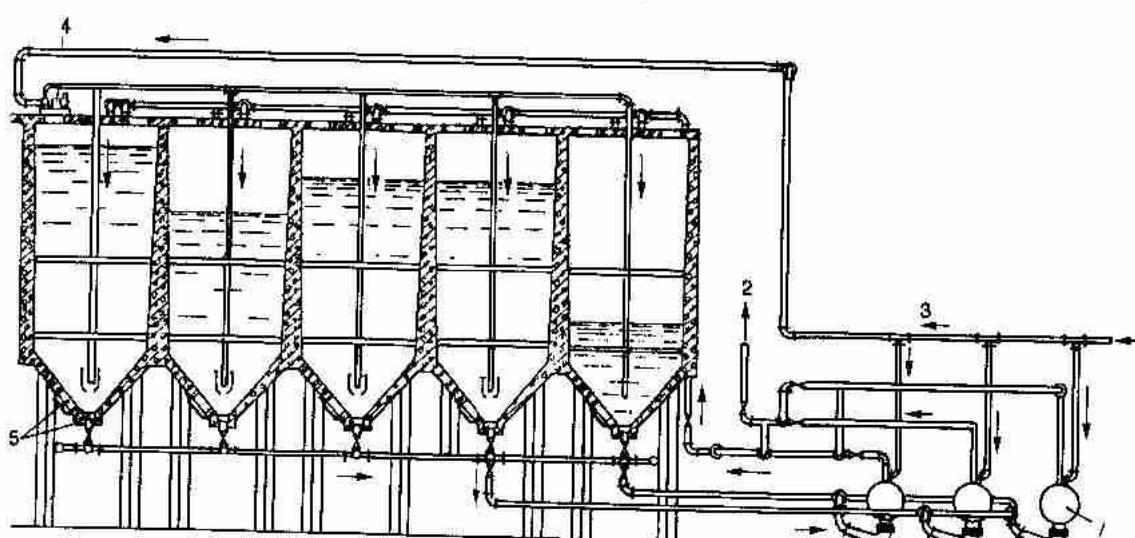
Giả sử bể I có thể tích là V_1 với tít $T_1 > T_0$ là tít đã cho, bể II có thể tích là V_2 , có tít là $T_2 < T_0$. Vậy lượng bùn ở bể I cần pha trộn vào bể II để đảm bảo tít đã cho T_0 là:

$$V_1 = \frac{V_2(T_0 - T_2)}{(T_1 - T_0)}$$

Nếu độ ẩm của hai bể là khác nhau: bể I có khối lượng thể tích là ρ_I , bể II là ρ_{II} thì:

$$V_1 = \frac{V_2(T_0 - T_2) \cdot \rho_{II}}{(T_1 - T_0) \cdot \rho_I}$$

Sau khi bơm bùn từ bể I vào bể II theo tỷ lệ trên, khuấy trộn kỹ, kiểm tra lại tít phổi liệu, nếu sai số của tít so với tít đã cho $>0,1\%$ thì phải điều chỉnh tiếp như vậy. Bùn phổi liệu đã điều chỉnh được dự trữ trong các bể thẳng đứng hay nằm ngang (hình 4.19) có lắp thiết bị khuấy trộn để chống lắng, đảm bảo độ đồng đều của bùn phổi liệu sau đó được bơm đến thiết bị định lượng nạp vào lò nung.



Hình 4.19. Bể điều chỉnh và bảo quản bùn phổi liệu.

1. Bơm bùn; 2. Ống dẫn bùn phổi liệu; 3. Ống dẫn khí; 4. Bộ phận phân phổi khí; 5. Cửa tháo

4.2.3. Nung hỗn hợp nguyên liệu

Để nung hỗn hợp nguyên liệu tạo thành clanhke xi măng, người ta thường sử dụng lò quay, lò đứng. Tốc độ tạo thành clanhke và nhiệt độ cần thiết để thiêu kết hỗn hợp nguyên liệu phụ thuộc vào thành phần hoá học của phôi liệu.

Chất lượng của clanhke xi măng không những phụ thuộc vào thành phần hoá học của nguyên liệu mà còn phụ thuộc vào dạng lò nung, dạng nhiên liệu sử dụng...

4.2.3.1. Chuẩn bị nhiên liệu

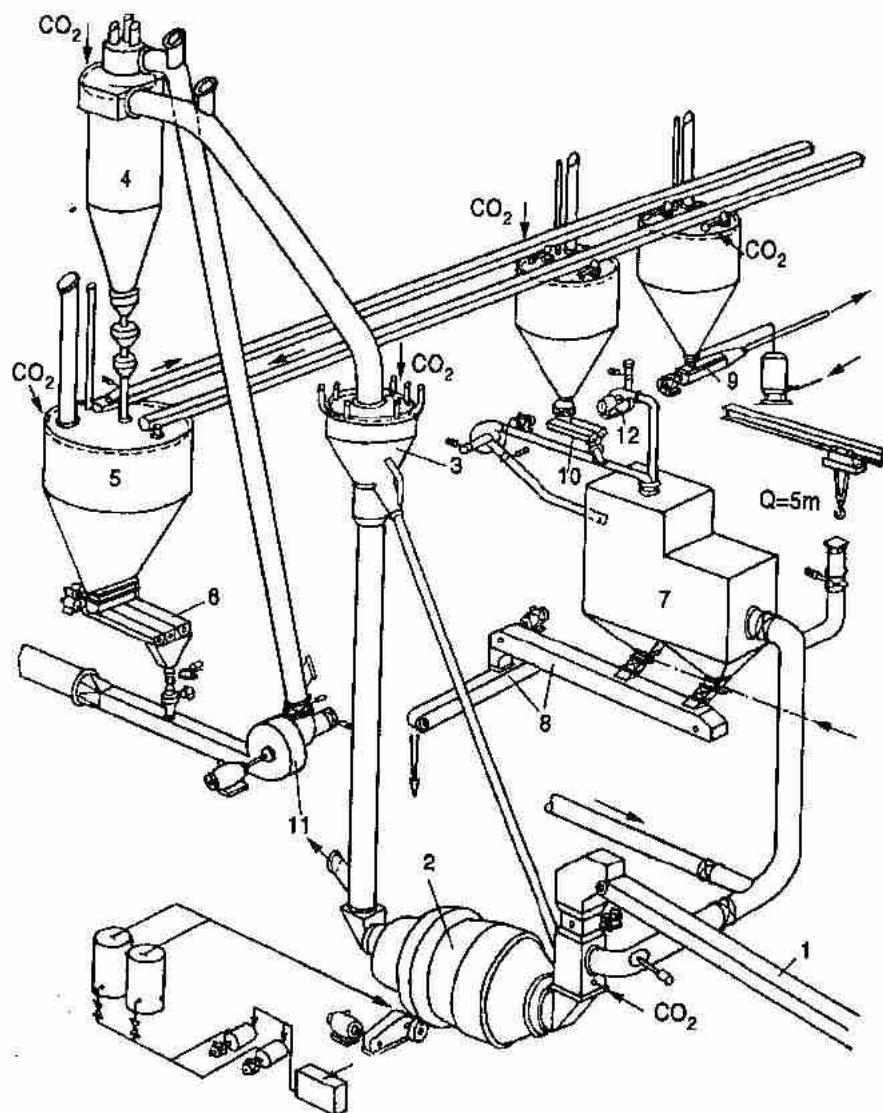
Nhiên liệu sử dụng để nung luyện clanhke xi măng poóc lăng trong lò quay có thể là nhiên liệu lỏng, nhiên liệu rắn và nhiên liệu khí. Khi lựa chọn nhiên liệu phải căn cứ vào nguồn nhiên liệu, số lượng nhiên liệu yêu cầu và nhiệt trị của nó, giá thành nhiên liệu và dạng lò nung.

Hiện nay ở nước ta, nhiên liệu rắn được sử dụng rộng rãi để nung luyện clanhke xi măng poóc lăng. Nhiên liệu rắn thường được sử dụng là than cám Quảng Ninh. Tuỳ thuộc vào dạng lò nung mà yêu cầu về chất lượng than khác nhau.

Khi nung clanhke xi măng poóc lăng trong lò quay, than được nghiền mịn đến lượng sót sàng N⁰008 ≤ 10÷12%. Than yêu cầu có chất bốc lớn đến 30% tùy thuộc vào dạng lò nung và được đưa vào lò nhờ vòi phun ở dạng hỗn hợp than không khí. Năng suất của lò quay và tiêu tốn nhiệt để nung clanhke phụ thuộc vào nhiệt trị và độ nghiền mịn của than. Để nung clanhke trong lò quay, hợp lý nhất là sử dụng than có hàm lượng tro ≤ 18%, hàm lượng chất bốc từ 17÷22%. Than cám 3 Quảng Ninh đảm bảo về nhiệt trị, hàm lượng tro nhưng hàm lượng chất bốc thấp, vì vậy các nhà máy xi măng sản xuất theo phương pháp ướt thường sử dụng kết hợp với than Na Dương có chất bốc cao. Khi than nghiền thô thì quá trình cháy không hoàn toàn làm giảm chất lượng clanhke và tăng lượng nhiên liệu tiêu tốn. Hiện nay các dây chuyền sản xuất theo phương pháp khô hiện đại, nhờ cải tiến hệ thống vòi đốt và công nghệ đốt nên đã cho phép sử dụng hoàn toàn than cám 3 hay cám 4 Quảng Ninh nhưng yêu cầu độ nghiền mịn ≤ 6%.

Để nung clanhke xi măng poóc lăng trong lò đứng cần phải dùng than có nhiệt trị cao, chất bốc nhỏ từ 3÷6%. Than sử dụng để nung clanhke xi măng poóc lăng trong lò đứng có thể được nghiền lắn với bột phôi liệu hay nghiền riêng sau đó trộn lắn với bột phôi liệu khi vê viên. Tuy nhiên, khi sử dụng than có nhiệt trị cao, chất bốc thấp thì tốt nhất là nghiền lắn than với hỗn hợp nguyên liệu, vừa đảm bảo về thành phần hoá học, vừa đảm bảo quá trình cháy trong lò được tốt. Khi dùng than trộn với bột phôi liệu thì yêu cầu độ ẩm than ≤ 6÷7%, kích thước than ≤ 1mm. Hiện nay các nhà máy xi măng lò đứng thường sử dụng than cám 3 và cám 4 Quảng Ninh để nung luyện clanhke xi măng poóc lăng.

Để chuẩn bị than cho lò quay nung clanhke xi măng poóc lâng thường sử dụng các loại máy sấy nghiền đồng thời làm việc theo chu trình kín, nhiệt độ tác nhân sấy đưa vào máy nghiền từ $150\text{--}300^{\circ}\text{C}$. Khi sử dụng các thiết bị sấy riêng biệt để sấy than, tuỳ thuộc vào độ ẩm ban đầu của than, phương pháp sấy mà chọn nhiệt độ tác nhân sấy sẽ khác nhau. Việc lựa chọn sơ đồ nghiền than cần phải căn cứ vào dạng máy nghiền, loại than để đảm bảo có hiệu quả cao. Trong một số nhà máy sản xuất xi măng theo phương pháp khô ở nước ta, máy nghiền đứng đã được sử dụng để nghiền than. Sơ đồ nghiền than theo chu trình kín sử dụng máy nghiền bi đưa ra ở hình 4.20.



Hình 4.20. Sơ đồ công nghệ nghiền than.

1. Vận chuyển lento; 2. Máy nghiền; 3. Phân loại; 4. Xyclon; 5. Bunke; 6. Vận chuyển;
7. Buồng đốt; 8. Vận chuyển; 9. Bơm; 10. Tiếp liệu; 11. Quạt; 12. Quạt của buồng đốt.

Đặc tính kỹ thuật của các máy nghiền bi thường được sử dụng để nghiền than trong các nhà máy xi măng đưa ra ở bảng 4.10.

Bảng 4.10. Đặc tính kỹ thuật của máy nghiền bi nghiên than

Chỉ tiêu	Đang máy			
	278 470	375 600	375 550	370 800
Kích thước của máy (mm):				
- Đường kính trung bình	2870	3400	3750	3700
- Chiều dài	4700	6000	5500	8000
Năng suất tấn/ giờ	16	25	32	50
Số vòng quay của thùng v/ph	19	17,2	18	16,7
Công suất yêu cầu kW	550	800	950	2460
Trọng lượng máy (tấn)	67	143	108	176
Trọng lượng bi nạp (tấn)	35	56	70	105
Đường kính ống nối (mm)	800	1000	1150	1100

4.2.3.2. Các quá trình xảy ra khi nung hỗn hợp nguyên liệu khi điều chế clanhke xi măng poóc lăng

4.2.3.2.1. Quá trình biến đổi của các cấu tử nguyên liệu trong phôi liệu dưới tác dụng của nhiệt độ

Khi nung hỗn hợp phôi liệu đến nhiệt độ cao sẽ xảy ra các quá trình biến đổi phức tạp, kèm theo sự thay đổi thành phần khoáng và các tính chất lý học của hỗn hợp nguyên liệu sản xuất. Các quá trình hoá lý xảy ra trong phôi liệu chuẩn bị theo phương pháp ướt hay phương pháp khô nói chung là giống nhau và có thể phân ra một số quá trình dưới đây.

a. Sự sấy khô phôi liệu

Khi đốt nóng hỗn hợp phôi liệu đến 100°C thì nước tự do bị bốc hơi, trong khoảng nhiệt độ $100\div200^{\circ}\text{C}$ thì nước hấp thụ và một phần nước kết tinh bị tách ra. Ở nhiệt độ $400\div700^{\circ}\text{C}$, nước liên kết hóa học bị tách ra, kèm theo sự thay đổi cấu trúc mạng lưới tinh thể.

Trong phương pháp ướt sản xuất clanhke xi măng poóc lăng bùn phôi liệu tiếp xúc với khí nóng do đó nhiệt độ của bùn tăng nhanh đến $70\div80^{\circ}\text{C}$. Khi bị đốt nóng, độ nhớt của bùn giảm đi do sự giảm độ nhớt của nước và tăng độ linh động của các hạt huyền phù, vì vậy phá vỡ liên kết giữa chúng. Khi đó màng cấu trúc khuyếch tán trên bề mặt các hạt chất rắn co lại và giải phóng một phần nước. Nhiệt độ tăng, độ nhớt của bùn phôi liệu giảm làm tăng tính chảy của bùn. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ của bùn phôi liệu, chuyển động nhiệt của các hạt chất rắn tăng lên làm tăng sự va đập của các hạt dẫn đến tạo thành hợp thể. Khi đó trong cấu trúc của bùn tạo thành các tập hợp lớn, xốp và hút vào trong đó một lượng nước tự do vì vậy làm tăng độ nhớt của hệ. Nhiệt độ từ khi bắt

đầu quá trình đó cũng là khi cung cấp các cấu trúc không gian của bùn phụ thuộc vào thành phần hóa học, thành phần khoáng của các cấu tử hỗn hợp, vào đặc tính kết tinh của các khoáng.

Khi nóng của lò làm tăng độ đặc của bùn do bụi lắng lại trên bề mặt màng bùn. Sự tồn tại ôxít canxi và độ phân tán cao gây nên sự đông tụ của các cấu tử đất sét trong bùn dẫn đến làm tăng cấu trúc keo tụ của hệ. Các ôxít kiềm như Na_2O , K_2O trong bụi có thể gây nên ảnh hưởng pha loãng do sự thay thế các ion hoá trị 2 (Ca^{2+}) bằng ion hoá trị 1 (Na^+ và K^+).

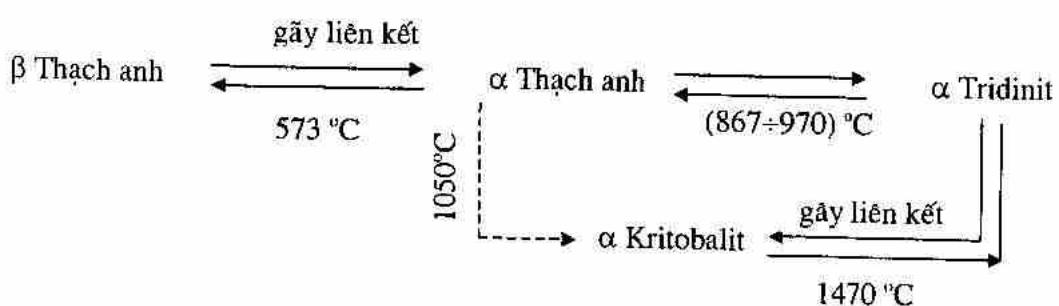
Sự bốc hơi nước của bùn bị đốt nóng tăng lên làm tăng độ nhớt của hệ, sau đó bùn bị vón lại thành các hạt có kích thước khác nhau. Đầu tiên nước bốc hơi từ lớp bề mặt của các hạt sau đó đến nước ở giữa các hạt do sự dịch chuyển của chúng từ giữa hạt ra bề mặt hạt. Tốc độ quá trình chuyển nước trong hạt phối liệu phụ thuộc vào dạng liên kết nước trong vật liệu, cấu trúc lý học của chúng. Khi nhiệt độ trong hạt khác nhau thì nước sẽ chuyển từ nơi có nhiệt độ cao đến nơi có nhiệt độ thấp hơn. Do tốc độ chuyển dịch của nước khác nhau nên tốc độ sấy của các hạt sẽ khác nhau khi thay đổi độ ẩm.

Khi chuẩn bị hỗn hợp phối liệu theo phương pháp khô, độ ẩm của phối liệu thường từ 0,5 đến 1,5%, vì vậy quá trình bay hơi nước tự do xảy ra nhanh, nhiệt độ vật liệu tăng rất nhanh và tiêu tốn nhiệt cho quá trình bốc ẩm rất nhỏ. Các quá trình mất nước liên kết hóa học của nguyên liệu, sự thay đổi của các cấu tử riêng biệt trong phối liệu là giống nhau cho cả phương pháp ướt và phương pháp khô chuẩn bị phối liệu.

b. Sự thay đổi của các cấu tử riêng biệt khi nung.

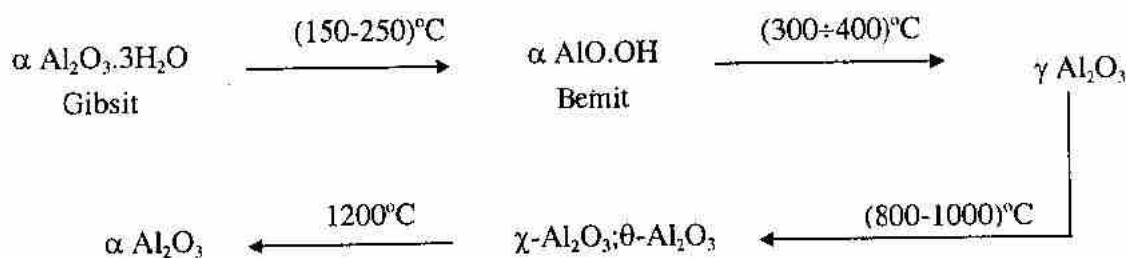
Trong phối liệu nung luyện chế tạo clanhke xi măng poóc lăng có hai loại nguyên liệu chính là đá vôi và đất sét. Thành phần chính của đất sét là khoáng caolinhardt, ngoài ra còn có thể có lẫn một số thành phần khác như quarc, ôxít sắt. Trong phối liệu cũng có thể có hydrotxit nhôm ở các dạng khác nhau. Trong quá trình nung, các thành phần trong phối liệu bị biến đổi, phản hủy sau đó phản ứng với nhau tạo thành các khoáng chính của clanhke xi măng poóc lăng.

Ôxít silic tự do SiO_2 có trong thành phần của các hỗn hợp nguyên liệu chủ yếu ở dạng thạch anh, khi nung nóng có sự biến đổi thù hình. Sơ đồ biến đổi thù hình của SiO_2 trong hỗn hợp nguyên liệu và giới hạn nhiệt độ biến đổi thù hình như sau:



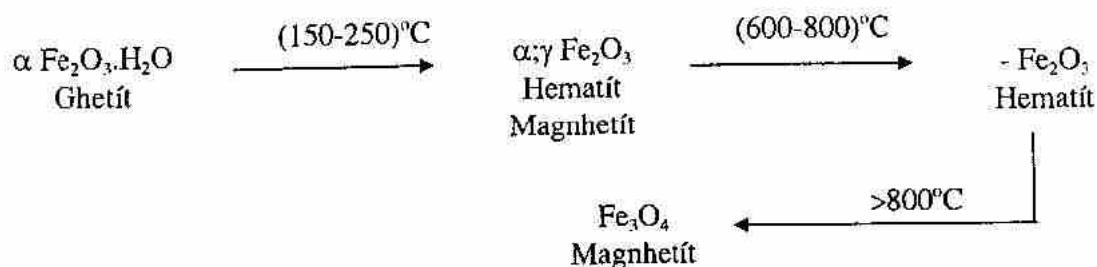
Công tiêu tốn làm đứt mối liên kết -Si-O-Si-O- và xây dựng lại cấu trúc mạng lưới thành dạng thù hình nhiệt độ cao làm tăng độ hoạt tính hoá học của chúng. Sự biến đổi của thạch anh thành tridimít và cristobalít tăng lên khi có Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Fe^{2+} , F và các cation cũng như các anion khác. Khi tồn tại các hợp chất của flo như CaF_2 , NaF ... thì thạch anh chuyển trực tiếp thành cristobalít ở $800\div1100^\circ\text{C}$. Các chất CaO tự do, MgO tự do, Al_2O_3 tự do có tác dụng chuyển thạch anh thành chủ yếu là cristobalít.

Hydrôxít nhôm ở dạng gibeit, baierít, bemít, diaxpor là các thành phần của đất sét, bôxít và các vật liệu thiêng nhiên hay các thải phẩm công nghiệp, khi đốt nóng bị thay đổi theo sơ đồ sau:



Dạng và số lượng biến đổi thù hình của Al_2O_3 phụ thuộc vào nhiệt độ và thời gian nung, đặc tính của môi trường khí và sự tồn tại của các hợp chất thù hình. Sự thay đổi cấu trúc xảy ra khi biến đổi thù hình trong mạng lưới tinh thể (sự tăng số khuyết tật) kèm theo sự thay đổi độ hoạt tính hóa học của nó. Bề mặt riêng của bột khi nung nóng tăng lên và đạt cực đại ở $400\div450^\circ\text{C}$ sau đó giảm đi do quá trình tái kết tinh và thiêu kết.

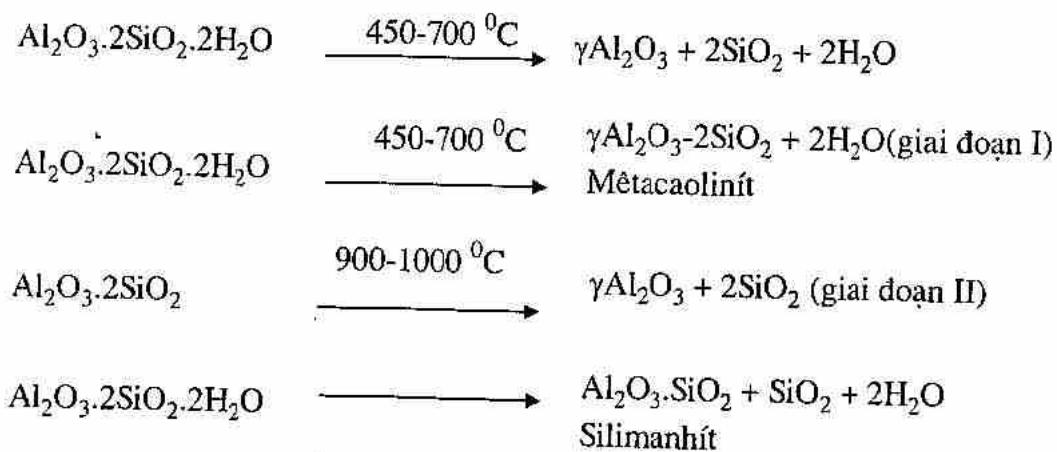
Hydrôxít sắt như ghetít, lepiđocrokít tham gia vào thành phần của quặng sắt, khi nung nóng có quá trình biến đổi như sau:



Ôxít sắt thiêng nhiên FeO (biostít) ở 300°C bị ôxy hóa thành hematít. Ở nhiệt độ cao hơn 500°C , tất cả các ôxít sắt bị phân huỷ nhiệt kèm theo mất ôxy không phụ thuộc vào quá trình biến đổi thù hình, do đó trong tinh thể của các ôxít tương ứng xuất hiện một số lượng lớn khuyết tật.

Trong quặng pyrit còn có một phần các hợp chất Fe_2O_3 , Fe_3O_4 và FeS_2 bị biến đổi ở nhiệt độ cao hơn. Hợp chất FeS_2 bị chuyển thành FeS và tách ra S ở $575\div680^\circ\text{C}$, sau đó lưu huỳnh bị ôxy hóa nhanh thành SO_2 , còn FeS bị phân huỷ khi tác dụng với CaO .

Các khoáng của đất sét như caolinít, môngmôrilônhít... khi nung nóng trong khoảng nhiệt độ từ $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$ bị mất ẩm cơ học, ở nhiệt độ $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$ thì bị mất ẩm hấp phụ, các tinh thể hydro alumosilicat bị phân hủy một phần do tách một lượng nước kết tinh từ mạng lưới tinh thể của chúng. Phần nước chủ yếu của mạng lưới tinh thể của các khoáng đất sét được tách ra ở nhiệt độ từ $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$, chỉ còn khoảng 2-3% nước liên kết hóa học tách ra ở $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$. Sự tách nước từ mạng lưới tinh thể các khoáng đất sét trong khoảng nhiệt độ từ $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ kèm theo sự dãn nở và hoạt tính các khoáng đất sét, làm cho chúng có khả năng tác dụng hóa học mạnh lên với các cấu tử khác. Khi mất hoàn toàn nước của khoáng đất sét, thành phần rắn còn lại là $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--nSiO}_2$ và bị phân hủy thành các ôxít riêng biệt khi tăng nhiệt độ. Theo Vernaski.V và Belakin .DC, sơ đồ phân rã của caolinít có thể biểu diễn như sau:

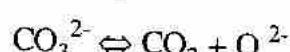


Các tinh thể alumôsilicát ngâm nước khi nung nóng bị thay đổi thể tích, mạng lưới tinh thể bị dãn nở trong khoảng nhiệt độ từ $200\text{--}500^{\circ}\text{C}$, sau đó bị co lại do sự tách các phân tử nước từ cấu trúc của chúng. Bề mặt rỗng của bột đạt giá trị cực đại ở $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ và các tinh thể của khoáng tương ứng có sự biến dạng cấu trúc lớn.

Khi nung nóng đá vôi hay đá phán trong khoảng nhiệt độ từ $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$, phản ứng thu nhiệt không thuận nghịch xảy ra chuyển aragonít thành canxit. Sự phân huỷ canxit bắt đầu ở gần 600°C và biểu diễn theo phương trình:



Giai đoạn đầu của quá trình có sự phân hủy của CO_3^{2-} trong tinh thể theo sơ đồ:



Đầu tiên CO_2 bị hấp phụ bởi pha rắn còn lại, do đó tạo thành phức: $(\text{CaCO}_3)_{\text{rắn}} \Leftrightarrow (\text{CaO}_{\text{rắn}} \cdot \text{CO}_2)$. Khi tiếp tục đốt nóng, phân tử CO_2 dễ dàng bị tách ra khỏi mạng lưới tinh thể CaCO_3 (hình 4.21).

Hệ số khuyếch tán của CO_2 trong tinh thể CaCO_3 ở $700\div 850^\circ\text{C}$ bằng $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm/s}$. Nhiệt động học của quá trình phân hủy CaCO_3 được xác định bởi tốc độ tạo thành CaO và sự khuyếch tán của chúng. Tốc độ phân hủy CaCO_3 được miêu tả bởi phương trình Areniux.

$$K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \text{ hay } \lg K = \lg A - \frac{E}{2,303RT}$$

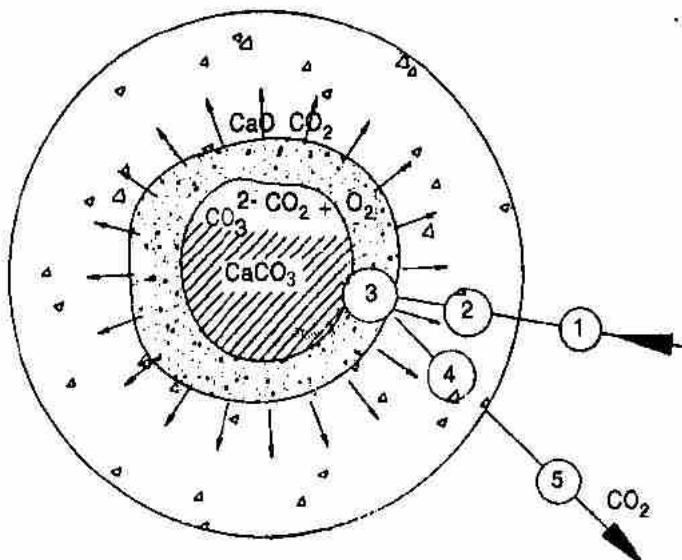
Trong đó: A- hằng số;

E- năng lượng hoạt tính phân huỷ, kJ/mol ;

R- hằng số khí, $\text{kJ/mol} \cdot {}^\circ\text{K}$; T- nhiệt độ tuyệt đối, ${}^\circ\text{K}$.

Hình 4.21. Sơ đồ phân huỷ hạt CaCO_3

- 1- Dòng nhiệt; 2- Truyền nhiệt qua lớp CaO ; 3 - Phản ứng hóa học trên bề mặt (nhiệt tiêu tổn để phân huỷ CaCO_3 , CO_3^{2-} , $\text{CaO}\cdot\text{CO}_2$ và kết tinh CaO). 4- Khuếch tán CO_2 qua lớp CaO . 5- Sự dịch chuyển của CO_2 vào không gian giữa các hạt.



Khi nung nhanh bột CaCO_3 nghiền mịn (tốc độ nâng nhiệt $353 {}^\circ\text{K/phút}$) làm xuất hiện trên bề mặt các tinh thể nhỏ CaO các phức hấp phụ $\text{CaO}\cdot\text{CO}_2$ bền. Để phân hủy chúng trong điều kiện này cần lượng nhiệt lớn. Hiệu ứng nhiệt phản ứng phân hủy CaCO_3 trong trường hợp này là 176kJ/kg . Khi có mặt của ion Fe^{2+} thì quá trình phân huỷ CaCO_3 tăng nhanh do các phức này bị phá huỷ bởi phản ứng giữa Fe^{2+} và CO_2 . Vì vậy các hợp chất chứa sắt hoá trị 2 là chất xúc tác quá trình phân huỷ CaCO_3 .

Độ phân tán khác nhau của bột đá cacbonát và các hợp chất lẩn trong đá gây nên nhiệt độ phân huỷ CaCO_3 khác nhau khi áp suất riêng phần của CO_2 là $0,1 \text{ Mpa}$. Khi giảm kích thước hạt CaCO_3 thì tốc độ phân hủy tăng lên. Các muối florít làm tăng tốc độ phân huỷ và giảm nhiệt độ phân hủy CaCO_3 từ $30\div 120 {}^\circ\text{C}$.

Trong mạng lưới tinh thể $MgCO_3$, anion CO_3^{2-} liên kết yếu hơn so với trong $CaCO_3$, vì vậy $MgCO_3$ bị phân hủy ở nhiệt độ $500\text{--}700^{\circ}\text{C}$ ($Q = 1150\text{J/g}$) khi áp suất riêng phần của CO_2 là $0,1 \text{ MPa}$. Quá trình phân hủy $MgCO_3$ tách ra tinh thể MgO kích thước $\leq 30\text{\AA}$, sau đó tạo thành periclaz có kích thước lớn.

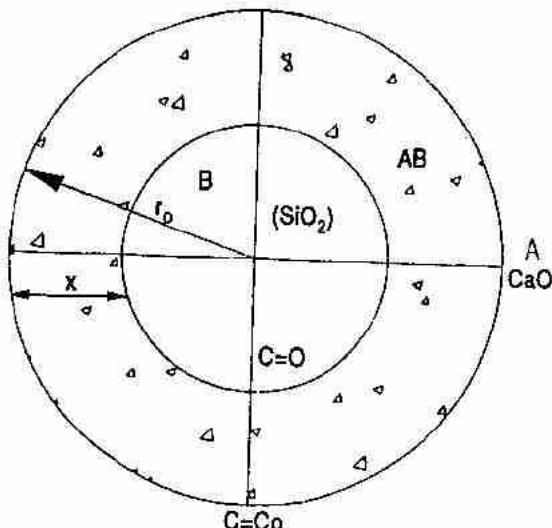
c. Các phản ứng ở trạng thái rắn.

Khi tăng nhiệt độ nung, tần số và biên độ dao động của các nguyên tố cấu trúc của mạng lưới tinh thể rắn cũng bị thay đổi. Ở nhiệt độ xác định nào đó, đối với một mạng lưới tinh thể đã cho, biên độ dao động của hạt đạt giá trị lớn làm xuất hiện khả năng tách các hạt nguyên tố ra khỏi vị trí cân bằng nút đã biết và chuyển chúng đến vị trí bên trong hay bên ngoài mạng lưới tinh thể.

Trong các nguyên liệu xi măng CaO có hoạt tính cao do xuất hiện trong mạng lưới tinh thể của chúng các vị trí lỗ trống ở nhiệt độ tương đối thấp và trước đó các lỗ trống này bị H_2O , OH^- , CO_2 chiếm chỗ. Chuyển động nhiệt mạnh của các nguyên tố cấu trúc mạng như vậy kèm theo sự trao đổi vị trí của cấu trúc tinh thể, do đó làm chặt các tinh thể của pha đó và tạo thành các tinh thể hợp chất hóa học mới. Các ion khác nhau chuyển dịch trong giới hạn mạng lưới tinh thể với tốc độ khác nhau, do đó chúng sẽ khác nhau về kích thước, giá trị trật tự và các tính chất khác. Trong đa số các trường hợp, các anion dịch chuyển chậm hơn các cation, khi tăng nhiệt độ, hệ số khuyếch tán của các cation tăng lên. Nhiệt động học phản ứng vật chất trạng thái rắn được xác định bởi tốc độ khuyếch tán của cấu tử hoạt tính nhất xuyên qua lớp sản phẩm phản ứng. Tác dụng của hai chất A và B ở trạng thái rắn dẫn đến tạo thành lớp sản phẩm AB giữa chúng được biểu diễn ở hình 4.22.

Sự tiếp tục tăng lớp sản phẩm phản ứng AB trong điều kiện đẳng nhiệt có thể miêu tả theo phương trình:

$$\frac{dx}{d\tau} = D \frac{C_0}{x} = K$$



Hình 4.22. Sơ đồ biểu diễn quá trình tác dụng của chất A và B trong trạng thái rắn
A- chất CaO
B- chất SiO_2
AB- hợp chất tạo thành (CS , C_3S_2 , C_2S , C_3S)

Trong đó:

x- chiều dày lớp sản phẩm phản ứng, m;

τ - thời gian xảy ra phản ứng, s;

D- hệ số khuếch tán, cm^2/s ;

C_0 - nồng độ cấu tử bao bọc tại giới hạn phân chia pha A-AB.

Ở điều kiện $x=0$ và $\tau=0$ ta có:

$$x^2 = 2D \cdot C_0 \cdot \tau = 2K\tau \quad (1)$$

Sự phụ thuộc của $x \approx \sqrt{\tau}$ là đặc trưng đối với quá trình khuếch tán giới hạn của các chất. Xác định x rất khó, vì vậy người ta thường biểu diễn nó bằng mức độ biến đổi y của một trong các chất phản ứng:

$$y = \frac{Vx}{Vr_0} = \frac{\frac{4}{3}\Pi r_0^3 - \frac{4}{3}\Pi(r_0 - x)^3}{\frac{4}{3}\Pi r_0^3}$$

Từ đó:

$$x \approx r_0(1 - \sqrt[3]{1-y}) \quad (2)$$

V_x - thể tích của chất đã phản ứng B

Vr_0 - thể tích của chất B ban đầu.

r_0 - bán kính ban đầu của hạt.

Từ 2 phương trình (1) và (2) ta có:

$$(1 - \sqrt[3]{1-y})^2 = \frac{2DC_0\tau}{r_0^2} = K' \cdot \tau$$

Trong đó:

y- là mức độ biến đổi của I trong các cấu tử phản ứng (thường là cấu tử bị bao bọc), %.

K' - hằng số bao gồm hệ số khuếch tán, tính chất của các cấu tử và điều kiện tiến hành quá trình.

τ - thời gian phản ứng, giờ.

y- xác định theo hàm lượng CaO tự do và CaO liên kết:

$$y = (\text{CaO}_{\text{tổng}} - \text{CaO}_{\text{tự do}})/\text{CaO}_{\text{tổng}}$$

Hằng số tốc độ phản ứng K' xác định theo tốc độ trong toạ độ: $(1 - \sqrt[3]{1-y})^2 - \tau$

Đối với các hạt hình cầu, phản ứng pha rắn có thể miêu tả chính xác hơn bằng phương trình:

$$1 - \frac{2}{3}y - (1 - y^{2/3})K\tau$$

Trong điều kiện thực tế nung luyện, sự dịch chuyển của các chất rắn rất phức tạp, nhiệt động học của quá trình trong giai đoạn khác nhau có thể giới hạn bởi các nhân tố khác nhau như tốc độ tác dụng hóa học đặc trưng của các cấu tử, tốc độ tạo thành mầm tinh thể của pha mới, tốc độ khuyếch tán ngược của các ion. Nhiệt động học của sự dịch chuyển các chất trong vùng chuyển dịch có cơ chế phản ứng thay đổi có thể biểu diễn theo phương trình phản ứng gần đúng của Taman-Philibek:

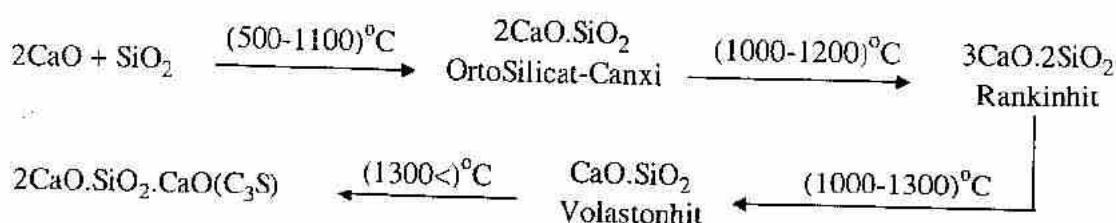
$$(1 - \sqrt[3]{1-y}) = K \ln \tau + e$$

Trong đó: K - hằng số

Tốc độ tác dụng của các cấu tử riêng biệt (ôxít canxi với ôxít axít) theo phản ứng trong pha rắn phụ thuộc vào hàng loạt các nhân tố. Phản ứng xảy ra càng mạnh khi nhiệt độ càng cao, mạng lưới tinh thể của các chất tham gia phản ứng ở nhiệt độ cao càng tối xốp (do sự có mặt của các hợp chất, do sự phân hủy...), độ nghiền mịn của các cấu tử càng cao và trong môi trường chứa càng nhiều các chất xúc tác.

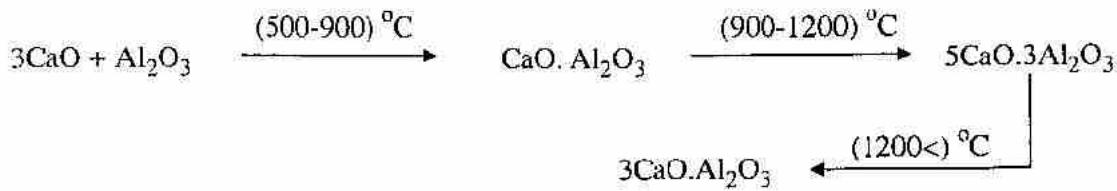
Khi CaO tác dụng với SiO_2 , quá trình tạo thành silicát canxi bắt đầu trên bề mặt tiếp xúc của các tinh thể CaO và SiO_2 . Tốc độ khuyếch tán của Ca^{2+} vào SiO_2 lớn hơn so với Si^{4+} vào CaO. Đầu tiên khi dư ion Ca^{2+} làm đứt liên kết $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ trên lớp bề mặt các tinh thể SiO_2 và tạo thành silicát canxi có cấu trúc không trật tự. Thành phần của các silicát canxi tạo thành phụ thuộc vào tỉ lệ CaO và SiO_2 trong hỗn hợp, vào bản chất và độ phân tán của chúng, vào dạng và số lượng các chất xúc tác...

Quá trình tổng hợp silicát canxi như sau:



Giới hạn nhiệt độ tạo thành các silicát canxi khác nhau khi nung rất rộng, do đó có sự tách đồng thời các pha silicát với số lượng khác nhau. Phản ứng tạo thành hợp chất silicát canxi tăng lên khi có mặt các hợp chất clorít, florít, sunphát của Na, K, Ca và các cation khác. Ví dụ khi có mặt muối florít và clorit của Li, Na, K trong hệ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ tạo thành Spurrit $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2)\text{CaCO}_3$ trong khoảng nhiệt độ $407 \div 647^{\circ}\text{C}$. Khi nhiệt độ tăng chúng bị phân hủy tạo thành C_2S và CaO tinh thể nhỏ và có khả năng phản ứng với CaO.

CaO và Al_2O_3 bắt đầu phản ứng với nhau ở $500 \div 600^{\circ}\text{C}$, đầu tiên tạo thành $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, sau đó khi tăng nhiệt độ sẽ tạo thành các sản phẩm theo sơ đồ sau:

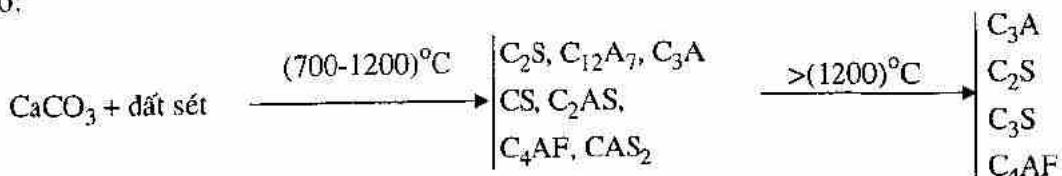


Khi có mặt các chất khoáng như florít, clorít của Na, K, Ca, Mg thì nhiệt độ phản ứng tạo thành CA, C_5A_3 giảm đi từ $100\div 150^\circ\text{C}$, làm tăng quá trình tạo CA và C_5A_3 . Muối florua có mặt trong hỗn hợp nguyên liệu làm cản trở quá trình tạo C_3A và C_3A ở dạng già bền có hướng phân rã.

Trong hỗn hợp có CaSO_4 thì sự tạo thành CA và C_5A_3 tăng lên, nhưng sự tạo thành C_3A lại giảm đi. Trong khoảng nhiệt độ từ $1000\div 1400^\circ\text{C}$ tạo thành hợp chất già bền $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$. Khi nhiệt độ $> 1400^\circ\text{C}$ thì chúng bị phân hủy. Nếu trong hỗn hợp nguyên liệu có các chất xúc tác có thể tạo thành hợp chất trung gian có thành phần $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{CaCO}_3$.

Trong hệ có CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 thì tạo thành dung dịch rắn có công thức $6\text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y)$ được thực hiện qua các giai đoạn trung gian. Đầu tiên tạo thành C_5A_3 và C_2F , sau đó trong khoảng nhiệt độ từ $1100\div 1300^\circ\text{C}$ thì C_5A_3 , CF, CaO phản ứng tạo thành alumôferít canxi có thành phần $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$; $\text{C}_6\text{A}_{1,5}\text{F}_{1,5}$ (C_4AF); C_6AF_2 . Khi có mặt các hợp chất florít, Na, K, CaO thì $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_y$ tăng lên.

Hỗn hợp nguyên liệu sản xuất xi măng thường là đá vôi và đất sét. Vì vậy sự tác dụng của CaO với đất sét tạo thành các hợp chất ở nhiệt độ nung có thể biểu diễn theo sơ đồ:



Các sản phẩm trung gian C_2AS , CAS_2 tạo thành ở nhiệt độ $800\div 1000^\circ\text{C}$, nhưng thực tế trong hỗn hợp nung gần 1200°C . Hàm lượng của chúng phụ thuộc vào hàm lượng CaO trong hỗn hợp. Khi CaO càng lớn, C_2AS và CAS_2 càng nhỏ, C_2S , C_5A_3 và C_3A càng lớn. Sự tạo thành C_3S không cân bằng ở nhiệt độ 1100°C là do ảnh hưởng của các chất xúc tác. Khi nung hỗn hợp phối liệu có chứa CaSO_4 và CaF_2 thì có thể tạo thành C_3S ở nhiệt độ 800°C . Trong hỗn hợp có chứa $> 5\%$ MgO thì ở nhiệt độ $800\div 1200^\circ\text{C}$ tạo thành CMS và $\text{C}_4\text{M}_2\text{AF}$, C_2MF ...

Sự thay đổi hàm lượng $\text{CaO}_{\text{liu} \text{do}}$, SiO_2 liên kết và mất khi nung ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) trong hỗn hợp nung luyện ($\text{KH} = 0,9$; $n = 1,9$; $p = 2,3$) dẫn ra ở hình 4.23.

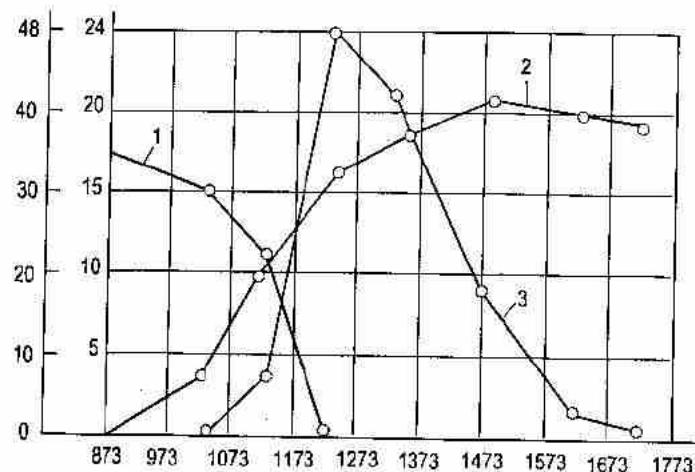
Ở nhiệt độ tương đối thấp, trong phản ứng giữa các cấu tử với nhau bắt đầu có sự tham gia của pha lỏng và khí. Trong hỗn hợp nguyên liệu có chứa một lượng các hợp chất natri, kali, lưu huỳnh, phốt pho... có thể tạo thành trong hỗn hợp khi nung ở nhiệt độ $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ pha lỏng già bền ở dạng chất chảy lỏng hay màng nhỏ trên bề mặt hạt. Pha lỏng này có thành phần khác nhau được tạo thành với số lượng nhỏ có khả năng làm tăng phản ứng pha rắn.

Vai trò của pha khí ở nhiệt độ thấp không lớn vì quá trình bốc hơi của vật thể rắn và sự tác dụng của các hạt với pha khí xảy ra trong thể tích không lớn. Nhưng ở nhiệt độ cao $1400\text{--}1500^{\circ}\text{C}$, vai trò của pha khí tăng lên đáng kể vì nó làm tăng sự truyền dẫn của các cấu tử tham gia phản ứng.

4.2.3.2.2. Các phản ứng xảy ra có sự tham gia của pha lỏng

Khi nung hỗn hợp nguyên liệu ở nhiệt độ cao, trong các hạt xuất hiện pha lỏng ở dạng giọt hay màng có kích thước khác nhau. Các hạt đó là các cuội kết của các tinh thể không hoàn chỉnh CaO , MgO , C_2S , C_3A , C_{12}A_7 , C_4AF . Chất nóng chảy xuất hiện bồi tron các hạt, dịch chuyển chúng lại gần nhau do lực căng bề mặt của chất lỏng. Khi đó đồng thời xảy ra sự tác dụng giữa chất chảy và các tinh thể dẫn đến hoà tan chúng trong pha lỏng và kết tinh các khoáng mới bền vững nhiệt động hơn.

Chất nóng chảy có thể coi là chất lỏng ôtécti của hệ 4 cấu tử $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ có hàm lượng của chúng không nhỏ hơn $95\text{--}98\%$ trong thành phần clanhke. Điểm ôtécti này có thành phần 54,8% CaO , 22,7% Al_2O_3 , 16,5% Fe_2O_3 ; 6% SiO_2 , có nhiệt độ nóng chảy là 1338°C . Do trong vật liệu còn có các ôxít khác như MgO , Na_2O , K_2O nên thực tế nhiệt độ xuất hiện chất nóng chảy ôtécti khi nung clanhke thấp hơn.



Hình 4.23. Sự thay đổi hàm lượng CaO_id , SiO_2LK và MKN trong hỗn hợp nguyên liệu nung phụ thuộc vào nhiệt độ ($^{\circ}\text{K}$)

1. Mật khí nung (MKN), %
2. Khối lượng SiO_2 liên kết (SiO_2LK), %
3. Khối lượng CaO tự do (CaO_id), %

$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$: 1312°C
$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{MgO}$: 1280°C
$\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$: 1300°C .

Vì vậy khi nung hỗn hợp nguyên liệu thành phần khác nhau, sự tạo thành các khoáng với sự tham gia của pha lỏng bắt đầu ở nhiệt độ gần giống nhau nhưng số lượng pha lỏng khác nhau.

Số lượng pha lỏng tạo thành khi nung clanhke có thể tính gần đúng theo công thức đưa ra trên cơ sở hệ 4 cấu tử $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$. Khi tính toán số lượng pha lỏng sẽ phân làm hai trường hợp căn cứ vào môđun alumin (p):

Khi $p > 1,38$: ở nhiệt độ otécti (1338°C) toàn bộ Fe_2O_3 chuyển thành chất nóng chảy, có nghĩa là toàn bộ C_4AF ở trạng thái nóng chảy. Khi đó hàm lượng chất lỏng sẽ tính theo công thức:

$$L(\%) = 6,1y + a + b$$

Trong đó: y - hàm lượng Fe_2O_3 , (%)

b- hàm lượng ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), %

a- hàm lượng MgO ($\leq 2\%$)

Khi $p < 1,38$: thì hàm lượng pha lỏng tạo thành ở 1338°C tính theo công thức:

$$L = 8,5x - 5,22y + a + b \text{ với } x \text{- là hàm lượng ôxít nhôm, \%}$$

Tăng nhiệt độ hỗn hợp nguyên liệu đến $1400-1500^{\circ}\text{C}$ kèm theo sự thay đổi thành phần và số lượng chất chảy otécti. Khi đó trong chất nóng chảy otécti hoà tan CaO , SiO_2 , còn nồng độ Al_2O_3 , Fe_2O_3 bị giảm xuống, chất nóng chảy trong clanhke ở 1450°C và bão hòa CaO có thành phần 57% SiO_2 , 22,6% Al_2O_3 , 12,9% Fe_2O_3 .

Ở nhiệt độ $1400-1450^{\circ}\text{C}$ các ôxít Na_2O , K_2O , SO_3 tập trung chủ yếu trong chất nóng chảy. Số lượng chất chảy tạo thành khi đó có thể xác định gần đúng theo phương trình:

$$L = 2,95x + 2,2y + a + b \quad (t^0 = 1400^{\circ}\text{C})$$

$$L = 3,0x + 2,25y + a + b \quad (t^0 = 1450^{\circ}\text{C})$$

Nếu trong clanhke có các muối sunphát kiềm, Clorit, và Florit Canxi thì chúng cũng có thể tham gia vào thành phần chất nóng chảy. Tuỳ thuộc vào thành phần hỗn hợp nguyên liệu và quá trình công nghệ sản xuất mà hàm lượng chất nóng chảy trong clanhke thường từ 15-35%. Ở 1450°C lượng pha lỏng của clanhke xỉ mangan lăng khoảng 20-30%.

Khi hoà tan các tinh thể trong chất nóng chảy sẽ tạo thành lớp hấp phụ bao hoà các ôxít bị hoà tan. Các tinh thể thành phần khác nhau thì chiều dày của lớp hấp phụ này khác nhau. Tốc độ hoà tan của tinh thể trong chất nóng chảy được xác định bởi hai nhân tố là nhiệt động học tác dụng hóa học của chất nóng chảy với tinh thể trên bề mặt phân chia pha và nhiệt động học khuyếch tán của các ion trong lớp giới hạn vào chất chảy. Theo nhiều nghiên cứu, tốc độ hoà tan của các hạt CaO và C₂S lẫn trong chất nóng chảy clanhke bị giới hạn bởi tốc độ khuyếch tán của các ion qua lớp hấp phụ của chất lỏng vào dung dịch và thường được miêu tả bởi phương trình Hepxta đối với các quá trình dị thể:

$$\frac{\partial m}{\partial \tau} = \frac{D}{S} \cdot A \cdot (C - C_0)$$

Trong đó:

m- khối lượng tinh thể chuyển vào chất nóng chảy sau thời gian τ ;

D- hệ số khuyếch tán;

S- chiều dày lớp giới hạn (lớp hấp phụ) của chất nóng chảy;

A- diện tích bề mặt của tinh thể;

C₀ và C- là nồng độ của cát tử trong chất nóng chảy cơ sở và chất nóng chảy bao hoà.

Tốc độ hoà tan của các hạt thiêu kết CaO trong chất nóng chảy của clanhke bằng 7,2.10⁻⁶ cm/s và các hạt C₂S là 2,36.10⁻⁶ cm/s. Như vậy tốc độ hòa tan của CaO lớn gấp 3 lần tốc độ hoà tan của C₂S. Khi giảm độ nhớt của chất nóng chảy, tốc độ hoà tan tăng lên do sự giảm chiều dày lớp giới hạn của chất lỏng trên các hạt. Khi có mặt Na⁺ và K⁺ trong chất nóng chảy, tốc độ hoà tan tăng lên vài lần. Khi mật độ của các hạt bị hoà tan thấp (độ rỗng ≥ 15÷30%) chất nóng chảy dịch chuyển vào chúng, chui vào lỗ rỗng và mao quản, do đó làm tăng sự hoà tan của các hạt và các tinh thể. Do đó quá trình hoà tan của CaO và C₂S vào chất nóng chảy tạo điều kiện để quá trình phản ứng tạo C₃S xảy ra. Sự kết tinh C₃S từ chất nóng chảy xảy ra qua 3 giai đoạn:

- Tạo pha lỏng quá bao hoà các chất hòa tan tương ứng.
- Tạo thành các trung tâm kết tinh.
- Tạo thành các tinh thể phát triển kích thước.

Sự bao hoà của chất nóng chảy trong clanhke đạt được khi sự hòa tan của các tinh thể C₂S, CaO và các pha khác không thực hiện được nữa. Quá trình tạo thành các trung tâm kết tinh C₃S có thể là tự phát hay cưỡng bức. Trong trường hợp tự kết tinh, trong chất nóng chảy xuất hiện các tập hợp của ion Ca²⁺ và SO₄²⁻ do sự va đập của chúng với nhau. Kích thước của các nhóm ion này là hàm của nhiệt độ. Khi nhiệt độ giảm giá trị

tập hợp tăng lên. Đối với mỗi trường hợp, khi chúng đạt được giá trị và độ bền vững nhất định trong chất nóng chảy thì sự kết tinh C_3S bắt đầu. Trong trường hợp cường bức, quá trình sinh ra các tinh thể C_3S được dễ dàng do sự tồn tại trong chất nóng chảy pha rắn C_2S , CaO và sự xuất hiện của các mầm tinh thể C_3S trên bề mặt các tinh thể nhỏ đã có. Các mầm tinh thể C_3S bền vững dần dần lớn lên.

Khi điều chế clanhke trong khoảng nhiệt độ từ $1450\div1500^{\circ}\text{C}$, pha chủ yếu kết tinh từ chất nóng chảy là C_3S . Sự hình thành C_3S còn xảy ra khi chất nóng chảy còn quá bão hòa đối với CaO. Nhiệt độ kết thúc hoàn toàn quá trình liên kết CaO khi tồn tại pha lỏng ở nhiệt độ $1450\div1500^{\circ}\text{C}$. Hàm lượng CaO tự do trong hỗn hợp đã nung giảm đi khi tăng nhiệt độ và thời gian nung.

Tốc độ liên kết CaO trong pha lỏng của quá trình tạo khoáng phụ thuộc vào nhiệt động học xảy ra các giai đoạn riêng biệt là sự hoà tan của Ca^{2+} và SO_4^{2-} từ các hạt bị hoà tan đến các mầm tinh thể và sự kết tinh của C_3S . Để miêu tả nhiệt động học quá trình liên kết CaO khi nung hỗn hợp nguyên liệu trong khoảng nhiệt độ từ 1000 đến 1500°C có thể sử dụng phương trình Tamman-Philibek:

$$(1 - \sqrt[3]{1 - y}) = K \ln t + e$$

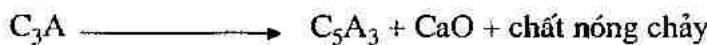
Hàng số tốc độ quá trình tạo khoáng chung có thể tính theo phương trình: $(1 - \sqrt[3]{1 - y})^N = Kt$ ở đây $(1 - \sqrt[3]{1 - y})$ là chiều dày lớp sản phẩm phản ứng trong hạt của hỗn hợp đã nung; y là mức độ biến đổi của chất; $N = \text{tg}\theta = \text{const}$ đặc trưng cho ảnh hưởng của sự thay đổi cơ chế phản ứng, bản chất của nguyên liệu, $\lg(1 - \sqrt[3]{1 - y}) - \lg t$ chế độ nung và thay đổi trong khoảng từ $0,6\div11,7$; θ là góc giữa đường thẳng và trục tung trong đồ thị:

4.2.3.2.3. Ảnh hưởng của các nhân tố công nghệ khác nhau đến quá trình tạo khoáng khi nung clanhke

Thành phần hóa học của hỗn hợp nguyên liệu có ảnh hưởng lớn đến quá trình tạo khoáng của clanhke. Khi tăng hàm lượng ôxít canxi trong clanhke có nghĩa là tăng hệ số bão hòa vôi thì làm tăng hàm lượng C_3S và thời gian nung vật liệu tăng lên, hàm lượng CaO tự do tăng lên. Thực tế trong điều kiện sản xuất, giá trị của KH được chọn trong khoảng $0,88\div0,96$.

Tăng hàm lượng SiO_2 trong clanhke khi KH không đổi có nghĩa là tăng n thì làm tăng C_3S và C_2S , giảm C_3A và C_4AF trong clanhke, hỗn hợp nguyên liệu khó thiêu kết. Khi n càng cao thì quá trình liên kết CaO thành hợp chất xảy ra càng chậm, vì vậy hệ số n trong clanhke thường từ $2\div2,5$.

Tăng môđun alumin từ $1,4 \div 1,8$ thì phản ứng xảy ra nhanh, nhưng nếu tiếp tục tăng p thì làm giảm khả năng phản ứng của hỗn hợp do sự tăng độ nhớt của chất nóng chảy vì Al_2O_3 nhiều. Sự nóng chảy C_3A xảy ra theo phản ứng:



Do quá trình phân hủy này dẫn đến xuất hiện CaO tự do trong clanhke. Sự liên kết tiếp theo của chúng tạo thành hợp chất đòi hỏi thời gian dài. Trong các mô đun, mô đun silicát (n) ảnh hưởng lớn nhất đến tốc độ liên kết CaO.

Bản chất của các cấu tử nguyên liệu có ảnh hưởng lớn đến khả năng phản ứng tạo thành clanhke. Đá vôi có nhiệt độ phản huỷ càng thấp thì tốc độ quá trình liên kết của CaO càng tăng. Khi kích thước tinh thể của đá càng nhỏ thì khả năng phản ứng càng thấp. Dùng CaO hay $\text{Ca}(\text{OH})_2$ trong hỗn hợp nguyên liệu sản xuất clanhke thì khả năng phản ứng tạo khoáng cũng khác nhau. Khả năng tạo khoáng của các cấu tử đá vôi có thể xếp theo thứ tự: $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{đá vôi tinh thể nhỏ} > \text{đá vôi tinh thể lớn} > \text{CaO}$.

Khi sử dụng SiO_2 ở dạng các hợp chất của đất sét hay SiO_2 hoạt tính thì khả năng phản ứng lớn hơn SiO_2 dạng cát. Trong nguyên liệu có lẫn các hợp chất khác Flo, CaSO_4 , hợp chất kiềm... thì khả năng phản ứng tạo khoáng của hỗn hợp nguyên liệu cũng bị thay đổi.

Độ phân tán của các cấu tử có ảnh hưởng rõ rệt đến tốc độ phản ứng tạo khoáng. Khi kích thước của hỗn hợp nguyên liệu càng nhỏ thì khả năng phản ứng tạo khoáng càng lớn. Khả năng phản ứng lớn chỉ gây ra bởi các hạt của cấu tử có kích thước $< 100 \div 120 \mu\text{m}$. Ảnh hưởng của độ mịn các cấu tử nguyên liệu đến khả năng phản ứng tạo khoáng có thể giải thích là khi tăng độ mịn của các hạt làm tăng năng lượng bề mặt của chúng do làm đứt các liên kết hoá học và làm tăng phần ion liên kết yếu. Tăng độ nghiền mịn còn làm tăng số lượng khuyết tật trong tinh thể, làm tăng tổng diện tích tiếp xúc giữa các hạt, đồng thời làm giảm chiều dày lớp sản phẩm phản ứng trên hạt của cấu tử axít. Khi tăng độ nghiền mịn hỗn hợp phối liệu sẽ làm tăng tốc độ hòa tan của các hạt trong chất nóng chảy, làm tăng mức độ đồng nhất của thành phần hỗn hợp nguyên liệu và có thể làm tăng mật độ của các hạt.

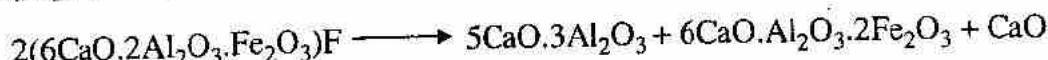
Chế độ nung có ảnh hưởng quan trọng đến tốc độ phản ứng tạo clanhke. Tốc độ liên kết CaO trong hỗn hợp phối liệu tăng lên khi tăng nhiệt độ nung và giảm năng lượng hoạt hóa của chúng. Khi nhiệt độ nung luyện clanhke càng lớn thì tốc độ nung càng tăng, thời gian nung càng ngắn, hàm lượng vôi tự do càng nhỏ. Thời gian nung tăng thì khả năng phản ứng của các cấu tử càng triệt để, hàm lượng vôi tự do càng thấp. Khi hạt phối liệu càng lớn thì khả năng phản ứng càng kém triệt để, vì vậy thời gian nung phải kéo dài.

4.2.3.2.4. Ảnh hưởng của các chất phụ gia khoáng hóa

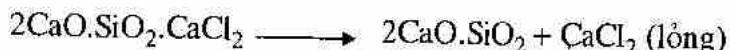
Trong hỗn hợp nguyên liệu nung luyện có chứa các hợp chất như Flo, Clo, lưu huỳnh... hàm lượng khác nhau sẽ gây nên ảnh hưởng khác nhau đến quá trình liên kết CaO. Các hợp chất này được gọi là các chất xúc tác hay chất phụ gia khoáng hóa. Khi chúng có lẫn trong hỗn hợp nguyên liệu với hàm lượng nhỏ có tác dụng làm giảm nhiệt độ nung luyện, tăng quá trình phản ứng tạo các khoáng clanhke, làm giảm thời gian nung luyện và giảm CaO tự do.

Phụ thuộc vào dạng và số lượng của các chất khoáng hóa cũng như điều kiện nung luyện mà chúng có khả năng làm tăng quá trình phân rã của các cấu tử và làm giảm nhiệt độ xảy ra các quá trình này, làm thay đổi tính chất và nhiệt độ của pha lỏng trong clanhke, ảnh hưởng đến quá trình kết tinh chất nóng chảy, làm biến đổi thành phần các khoáng clanhke và cấu trúc các tinh thể, làm tăng sự không cân bằng trong hệ. Ảnh hưởng của chất phụ gia khoáng hóa trong phối liệu với hàm lượng nhỏ 1÷2% rất phức tạp và phụ thuộc nhiều vào nồng độ của chúng.

Các muối florít (CaF_2 , MgF_2 , NaF , KF , BaF_2 ...) và các muối Na_2SiF_6 , CaSiF_6 , MgSiF_6 ... là các chất khoáng hóa có hiệu quả trong quá trình tạo khoáng clanhke. Sự có mặt các muối này làm tăng phản ứng trong pha rắn, tăng độ hoạt tính của hỗn hợp, làm giảm nhiệt độ biến đổi của thạch anh thành crístobalít, làm tăng quá trình tạo khoáng của clanhke. Khi có mặt ion F^- còn giảm nhiệt độ phân huỷ CaCO_3 , đồng thời các muối flo tác dụng với CaO tạo thành muối phức. Ví dụ như NaF tạo với CaO hợp chất phức $3\text{CaO} \cdot \text{NaF}$. Các muối này có nhiệt độ nóng chảy thấp, do đó tạo điều kiện cho quá trình hình thành khoáng clanhke sớm. Vì vậy khi nung clanhke khó thiêu kết thì sử dụng phụ gia khoáng hóa florit là hiệu quả nhất. Phụ thuộc vào thành phần hỗn hợp và đặc tính nguyên liệu mà lượng phụ gia cho vào thay đổi từ 0,5 đến 1% trọng lượng clanhke. Sự có mặt của các hợp chất flo trong hỗn hợp nguyên liệu khi nung luyện sẽ làm bay hơi mạnh ôxít kali và natri, làm tăng quá trình liên kết CaO. Tăng hàm lượng CaF_2 trong hỗn hợp nguyên liệu (kể cả các hợp chất Flo khác) > 1% dẫn đến làm tăng độ nhớt của pha lỏng, làm giảm hiệu quả xúc tác của chúng. Khi nung luyện ion F^- xâm nhập vào mạng lưới tinh thể của các khoáng clanhke, tạo thành dung dịch rắn có nồng độ khác nhau. Các hợp chất của dung dịch rắn bền nhiệt động và bị phân hủy khi làm lạnh chậm clanhke. Ví dụ như dung dịch rắn C_3S có 0,74% CaF_2 bị phân hủy khi làm lạnh chậm ở 1200°C thành C_2S và CaO , còn dung dịch rắn với C_3A bị phân hủy khi làm lạnh chậm thành C_5A_3 và CaO , các alumôferít canxi chứa flo bị phân hủy theo sơ đồ:



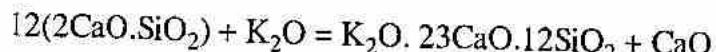
Các muối clorít như LiCl, NaCl, KCl, CaCl₂ làm tăng quá trình phân hủy các hợp chất nguyên liệu ban đầu. Cơ chế và ảnh hưởng của nó tương tự như florít là làm giảm nhiệt độ phân hủy CaCO₃ và tổng hợp các silicát và aluminát canxi có độ bazơ thấp, ở 600÷650°C có thể tạo thành phức CaCO₃.CaCl₂; ở 700÷1000°C tạo thành C₂S, C₃A, C₄AF và ở 1100÷1200°C tạo thành C₃S. Tại nhiệt độ <1000°C tạo thành 2CaO.SiO₂.CaCl₂ và bị phân hủy ở nhiệt độ gần 1100°C theo phản ứng:



Theo B.I.Nudelman, khi nhiệt độ tăng cao hơn tạo thành hợp chất 6(Ca₃.SiO₅).4CaO.2AlOCl, clorít canxi nóng chảy lại tham gia phản ứng. Khi có mặt ion Cl⁻ làm tăng quá trình tạo khoáng trung gian spurrít 2(2CaO.SiO₂).CaCO₃ bị phân hủy ở nhiệt độ > 800°C tách ra C₂S. Các kết quả nghiên cứu cho thấy, ở nhiệt độ 700÷800°C thì các hợp chất clorít có hiệu quả cao nhưng >800°C thì hiệu quả của các hợp chất florít mạnh hơn.

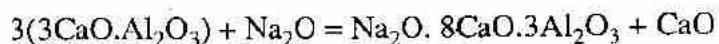
Các hợp chất kiềm trong hỗn hợp nguyên liệu có thể là các hợp chất sunphát, các hợp chất clorít, florít, và các hydrát của Na và K. Khi có mặt NaCl, NaF, Na₂CO₃, Na₂SiF₆, Na₂SO₄, K₂SO₄ trong hỗn hợp nguyên liệu, trong khoảng nhiệt độ từ 400÷800°C tạo thành muối kép thành phần khác nhau Na₂Ca(CO₃)₂, K₂Ca(CO₃)₂, (KNa)₂, Ca(CO₃)₂, Na₂CO₃.2Na₂SO₄; 2Ca₂SO₄.K₂SO₄. Các hợp chất này nóng chảy ở nhiệt độ 780°C đến 830°C tách ra CaO, CO₂, SO₂ và pha lỏng cao kiềm. Chất nóng chảy được tạo thành làm xúc tác cho phản ứng phân hủy CaCO₃ xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn từ 30÷80°C. Khi tiếp tục tăng nhiệt độ và tạo thành chất nóng chảy otecti, quá trình liên kết CaO bị chậm lại do sự có mặt của Na⁺, K⁺ làm giảm tốc độ hòa tan của C₂S và CaO trong chúng, làm giảm tốc độ tạo thành và kết tinh C₃S. Ở nhiệt độ cao hơn 1200°C các hợp chất kiềm tạo thành pha bền vững do tham gia tác dụng với các hợp chất chứa lưu huỳnh tạo thành K₂SO₄, Na₂SO₄. Các hợp chất này có trong các khoáng của clanhke ở dạng độc lập hay là dung dịch rắn của kali – natri.

Nếu lưu huỳnh không đủ liên kết Na₂O và K₂O thành sunphát thì chúng tạo thành dung dịch rắn với C₂S, C₃S, C₃A, và C₆A_xF_y hay tham gia vào thành phần pha thủy tinh. K₂O tạo dung dịch rắn với C₂S theo phản ứng:



Hợp chất KC₂₃S₁₂ phản ứng chậm với CaO để tạo thành C₃S, do đó trong clanhke có K₂O lớn thì tốc độ quá trình liên kết vôi không lớn. Trong C₃S hòa tan < 1% Na₂O. Khi nồng độ Na₂O > 0,7% thì có thể phân rã C₃S thành C₂S, CaO.

Ôxít natri tạo dung dịch rắn với C₃A theo phản ứng:



Ngoài ra các ôxít kiềm còn tạo dung dịch rắn với C₃A để tạo thành khoáng có thành phần (Na, K)₂O · 8CaO · 3Al₂O₃.

Các hợp chất kiềm là cấu tử dễ bay hơi và số lượng của chúng giảm dần trong quá trình nung. Mức độ bay hơi của các hợp chất kiềm trong lò quay do nhiều nguyên nhân như dạng lò, vật liệu ban đầu, đặc tính của pha khí và các nhân tố khác. Ngoài ra trong hỗn hợp nguyên liệu có lưu huỳnh thì trong quá trình nung luyện clanhke có thể tạo thành các hợp chất sunphát của K, Na và Ca. Khi đó độ nhớt của chất nóng chảy giảm, sức căng bề mặt giảm và tốc độ khuyếch tán của các ion tăng lên làm tăng tốc độ phản ứng liên kết CaO với C₂S tạo C₃S, giảm nhiệt độ nóng chảy từ 30÷50°C, tăng khả năng phản ứng của hỗn hợp phối liệu. Các hợp chất photpho có mặt trong phối liệu tham gia tác dụng với các thành phần phối liệu trong khoảng nhiệt độ từ 700÷1000°C. Nồng độ P₂O₅ tối ưu trong phối liệu từ 0,2÷0,5%. Photpho tham gia vào thành phần của các khoáng clanhke ở dạng dung dịch rắn. Trong các nhà máy xi măng thường dùng thạch cao photphat, photphorít xỉ chứa thạch cao làm chất xúc tác cho quá trình nung luyện. Khi có mặt Cr₂O₃ trong phối liệu từ 0,1÷0,6% thì tốc độ liên kết CaO tăng lên trong khoảng nhiệt độ 500 đến 1450°C. Khi tăng nồng độ Cr₂O₃ lên thì tốc độ liên kết CaO giảm.

4.2.3.2.5. Các quá trình xảy ra khi làm lạnh clanhke

Khi làm lạnh các hạt đã thiêu kết thì trong chúng xảy ra các quá trình gây ảnh hưởng lớn đến tính chất của clanhke và xi măng. Clanhke là hệ không cân bằng, trong quá trình làm lạnh chất nóng chảy xảy ra sự thay đổi tính chất pha lỏng và pha rắn, phụ thuộc vào thành phần xi măng pooc lăng và có đặc tính rất phức tạp. Alit có thể tách ra từ chất nóng chảy khi làm lạnh nhanh trong khoảng nhiệt độ khác nhau với số lượng khác nhau. Khi làm lạnh rất chậm tạo thành C₃S không bền vững và bị phân hủy.

Ảnh hưởng của điều kiện làm lạnh đến thành phần clanhke rất khác nhau. Khi làm lạnh chậm chất nóng chảy trong clanhke hoàn toàn bị kết tinh (quá trình cân bằng), nhưng khi làm lạnh nhanh chất nóng chảy trong clanhke hoàn toàn cứng lại ở dạng thủy tinh và chất nóng chảy bị kết tinh nhiều hay ít phụ thuộc vào điều kiện làm lạnh do đó làm thay đổi thành phần khoáng clanhke tính toán so với thành phần khoáng thực tế, đặc biệt là C₃S; C₃A; C₄AF. Giới hạn thay đổi thành phần khoáng clanhke phụ thuộc vào điều kiện làm lạnh đưa ra ở bảng 4.11.

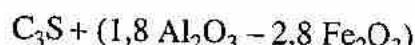
Bảng 4.11. Ảnh hưởng của chế độ làm lạnh đến sự thay đổi thành phần khoáng của clanhke xi măng poóc lăng

Loại khoáng	Kết tinh hoàn toàn	Đóng cứng hoàn toàn chất nóng chảy 1450°C thành thủy tinh	Tinh thể tự kết tinh từ chất nóng chảy ở 1450°C
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	57,5	59,6	59,6
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	22,6	15,6	21,0
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	10,8	0	9,8
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	9,1	0	9,1
CaO tự do	0	0	0
$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0	0,5
Thủy tinh	0	24,8	0

Thành phần clanhke: 68% CaO; 23% SiO₂; 6% Al₂O₃; 3% Fe₂O₃;

$$p = 2; \text{ KH} = 0,89$$

Môđun alumin (p) có ảnh hưởng lớn đến hàm lượng khoáng khi làm lạnh. Khi làm lạnh nhanh hay chậm clanhke có p = 2 thì sự sai lệch hàm lượng C₃S bằng 2,1%, nhưng trong clanhke tương tự có p = 3 thì sự sai lệch hàm lượng C₃S là 6,1% còn clanhke tương tự có p = 3,5 là 7,2%. Khi p > 1,8 trong tính toán thành phần khoáng của clanhke phải sử dụng công thức:



Do đó khi p càng tăng thì chế độ làm lạnh clanhke có ảnh hưởng càng lớn đến hàm lượng của các khoáng và đến tính chất của xi măng.

Khi làm lạnh clanhke thì có sự phân hủy của các hợp chất. Các khoáng clanhke có thể ở trạng thái già bền, khi làm lạnh chậm chuyển về trạng thái bền vững. Trong clanhke xi măng poóc lăng, khoáng chính là C₃S thực tế chỉ bền vững trong khoảng 1250⁰C đến 1900⁰C, thấp hơn hay cao hơn nhiệt độ này chúng đều bị phân huỷ thành C₂S và CaO. Trong hệ 3 cấu tử CaO-Al₂O₃-SiO₂, C₃S bền đến 2073⁰C. Quá trình phân hủy alit xảy ra mạnh nhất khi làm lạnh chậm clanhke trong khoảng nhiệt độ từ 1000÷1200⁰C. Mức độ phân rã của C₃S không chỉ phụ thuộc vào tốc độ làm lạnh mà còn phụ thuộc vào trạng thái cấu trúc của nó như số lượng và dạng các hợp chất hòa tan trong mạng lưới tinh thể, đặc tính môi trường khí. Các dung dịch rắn của C₃S với Fe₂O₃, P₂O₅, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, MgO, Ba₂O₃, CaF₂ bị phân rã nhanh hơn so với C₃S tinh khiết.

Dung dịch rắn C_3S khi nung clanhke trong điều kiện khử yếu bị phân rã mạnh vì khi đó xảy ra sự tách sét ôxít thấp và canxi sunphít là chất xúc tác quá trình phân hủy. Sự phân hủy C_3S khi làm lạnh chậm dẫn đến giảm số lượng của nó trong clanhke và làm xuất hiện CaO tự do. Ngoài ra sự phân rã C_3S còn làm cho các tinh thể của chúng trong clanhke có cấu trúc khuyết tật lớn.

Bélít trong clanhke xi măng có nhiều dạng thù hình và thường ổn định ở dạng βCa_2SiO_4 với các ion Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cr^{3+} , SO_4^{2-} ... Chỉ khi làm lạnh clanhke rất chậm, sự phân rã của các dung dịch rắn belít mới có thể xảy ra theo hướng $\alpha' C_2S \rightarrow \gamma C_2S$. Sự biến đổi thù hình kèm theo sự tạo thành các tinh thể có các khuyết tật như kẽ nứt, sự dãn nở của hạt... Trong clanhke xi măng poóc lăng, Belít có nhiều dạng thù hình và bền vững trong các điều kiện khác nhau: $\alpha' C_2S$ bền vững trong khoảng nhiệt độ từ 1425 đến 2130^0C , khi $t^0 < 1425^0C$ chúng bị chuyển thành $\alpha' C_2S$. Sự chuyển hóa của $\alpha' C_2S$ phụ thuộc vào điều kiện làm lạnh, khi làm lạnh nhanh $\alpha' C_2S$ thì ở nhiệt độ 670^0C chúng chuyển thành βC_2S , nhưng khi làm lạnh chậm thì ở nhiệt độ $< 830^0C$ $\alpha' C_2S$ chuyển thành γC_2S . Dạng βC_2S không bền ở tất cả các nhiệt độ và luôn có hướng chuyển thành dạng γC_2S ở $t^0 \leq 525^0C$. Khi trong dung dịch rắn của C_2S có lắn Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O ... thì chúng tạo điều kiện chuyển nhanh $\alpha' C_2S$ thành βC_2S , làm tăng độ hoạt tính và tính ổn định của βC_2S . Mạng lưới của βC_2S dễ bị biến hình bởi sự có mặt của các ion hợp chất, Ca^{2+} có thể bị thay thế bằng Mg^{2+} , K^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} và nhóm SO_4^{2-} có thể bị thay thế bằng nhóm PO_4^{3-} hay PO_4^{3-} . Trong môi trường khử, Fe^{2+} được tạo thành (từ Fe_2O_3) thay thế Ca^{2+} , đồng thời clanhke bị phân rã. Độ bền vững của dạng βC_2S không chỉ được xác định bởi các hợp chất MgO , K_2S ; SO_4^{2-} ; PO_4^{3-} ... (là chất ổn định) mà còn được xác định bởi kích thước các tinh thể. Tinh thể càng nhỏ độ bền vững càng lớn.

Khoáng aluminát canxi, tồn tại trong clanhke xi măng poóc lăng chủ yếu ở dạng C_3A . Khoáng C_3A sạch khi làm lạnh chậm clanhke ở nhiệt độ nung không bị phân rã trong môi trường ôxy hóa hay môi trường khử. Các dung dịch rắn của C_3A với Fe , Cr , Mn , S có thể bị phân rã trong môi trường khử yếu ở nhiệt độ thấp hơn 1300^0C . Các hợp chất CaF_2 , NaF , KF , $3CaO \cdot P_2O_5$, $CaSO_4$, FeO là chất xúc tác làm tăng quá trình phân rã C_3A tạo thành C_5A_3 và CaO .

Trong khoáng alumôferít canxi, ở nhiệt độ $< 1400^0C$ trong môi trường ôxy hóa hay môi trường trung tính có sự phân ly nhiệt Fe_2O_3 rất chậm. Các khoáng thành phần $C_6A_xF_y$ không bị phân hủy khi làm lạnh trong điều kiện này. Trong môi trường khử alumôferít canxi bị phân hủy thành FeO , C_3A , C_5A_3 , CaO . Các hợp chất florít, clirít,

nitrat, sunphát, Ca, Al₂Na là các chất xúc tác cho quá trình phân rã C₆A_xF_y. Khi sự phân rã có mặt CaSO₄ thì có thể tạo thành hợp chất phức 3CaO·Al₂O₃·CaSO₄. Khi làm lạnh có thể nhận được dung dịch rắn của alumôferít canxi với C₂S và MgO. Số lượng của C₂S trong alumôferít canxi có thể bị thay đổi phụ thuộc vào chế độ làm lạnh.

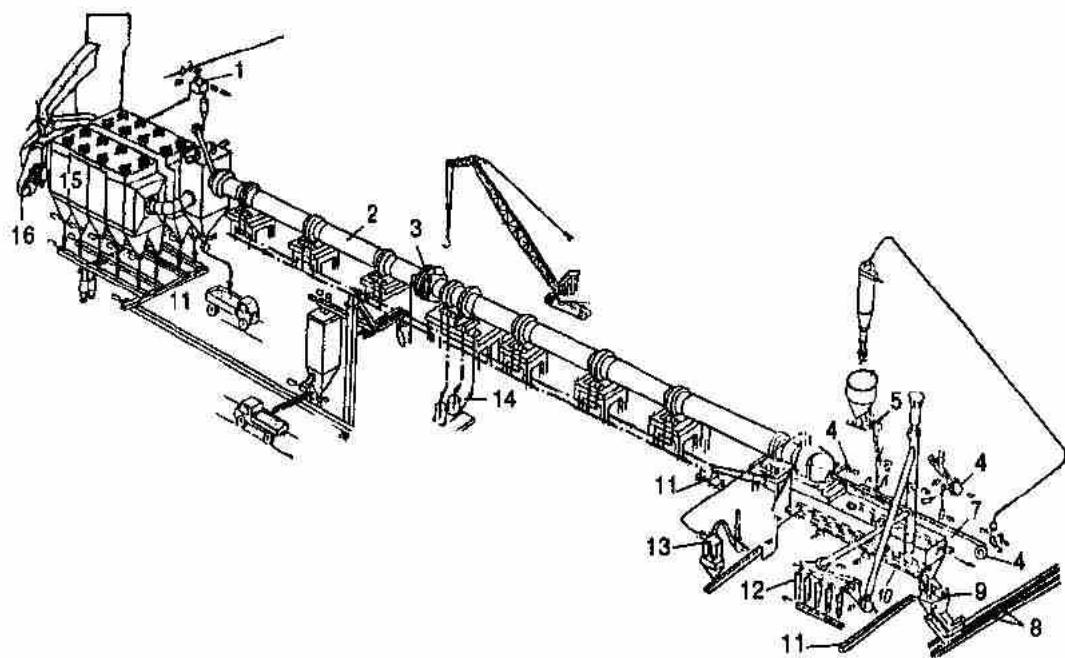
Khi làm lạnh các hạt clanhke đã thiêu kết làm tăng sự thay đổi thể tích pha dẫn đến biến dạng cấu trúc lý học của clanhke. Chất nóng chảy otecti đã làm nguội chuyển thành thủy tinh bị giảm thể tích. Các hợp chất MgO, CaF₂, Na₂O, K₂O, SO₃ có mặt trong chất nóng chảy ở dạng hòa tan dẫn đến làm tăng thể tích pha rắn đã làm lạnh nhiều hay ít. Khi có mặt của hợp chất florít thì sự tăng thể tích là cực đại (khoảng 10%). Sự tăng thể tích riêng của hệ liên quan tới sự kết tinh nhanh của các khoáng và tách ra các khì kèm theo sự tạo thành các lỗ rỗng trong pha rắn. Khi đốt nóng hoặc làm lạnh thì các tinh thể của khoáng clanhke bị dãn nở không giống nhau. Hệ số dãn nở nhiệt dài của chúng ở nhiệt độ thấp hơn 600°C là 13.10⁻⁶/độ đối với C₃S; 19,5.10⁻⁶/độ đối với C₂S; 10.10⁻⁶/độ đối với C₄AF và 10,8.10⁻⁶/độ đối với pha thủy tinh. Như vậy, hệ số dãn nở của C₂S lớn nhất sau đó đến C₃S và nhỏ nhất là của C₄AF.

Sự phân rã dung dịch rắn khi làm lạnh chậm phá hủy sự ổn định hóa học tinh thể βC₂S, dẫn đến βC₂S chuyển thành γC₂S làm tăng thể tích pha 12% vì khối lượng riêng của γC₂S nhỏ hơn khối lượng riêng của βC₂S (γ_a của γC₂S = 2,97; γ_a của βC₂S = 3,28). Sự chuyển hóa của các dạng khác (α' thành α ; α' thành β) kèm theo sự tăng thể tích tinh thể trong phạm vi từ 0,2 đến 1%. Vì vậy khi làm lạnh, sự xuất hiện ứng lực trong cấu trúc tinh thể của hạt clanhke đã thiêu kết có thể dẫn đến làm xuất hiện vết nứt trong tinh thể, trong giới hạn phân chia pha làm giảm cường độ. Sự biến dạng dãn nở khi đó có khả năng dẫn đến làm phân rã các hạt clanhke thành bột mịn (hiện tượng phân rã).

4.2.3.3. Nung hỗn hợp nguyên liệu chuẩn bị theo phương pháp ướt

Sản xuất clanhke xi măng theo phương pháp ướt thường sử dụng lò quay để nung hỗn hợp nguyên liệu (hình 4.24). Lò quay nung clanhke xi măng pooc lăng là hình trụ thép (vỏ lò), bên trong lót vật liệu chịu lửa. Chiều dài của lò từ 150÷185 m, đường kính 3,5÷5 m. Hiện nay, lò nung clanhke thường có dạng 3,6×150; 4×150; 4,5×170; 5×180 m đặc biệt đã có lò 7×230 m có năng suất tới 3000 tấn/ ngày đêm.

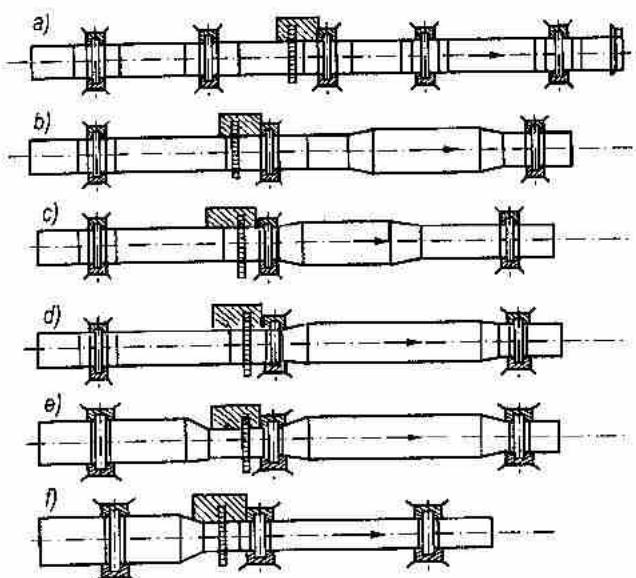
Lò gồm thân lò là hình trụ thép đặt trên bộ đỡ có góc nghiêng theo chiều dài là 3÷4°. Trên thân lò có lắp các vành đai đặt trên ổ đỡ ролít, bánh răng để làm quay lò nhờ hệ thống dẫn động. Tốc độ quay của lò trong giới hạn 0,5 đến 1,2 vòng/ph và có thể thay đổi được. Ngoài ra lò quay còn có các trục đỡ thuỷ lực, đầu nạp liệu và tháo liệu, thiết bị đo kiểm tra nhiệt độ vỏ lò, thiết bị làm nguội vỏ lò...



Hình 4.24. Sơ đồ công nghệ lò quay phương pháp ướt.

1. Tiếp liệu; 2. Lò quay; 3. Thiết bị nạp bụi vào lò; 4. Quạt; 5, 6. Hệ thống vòi đốt;
7. Thiết bị làm lạnh; 8, 11. Vận chuyển; 9. Máy đập; 10. Băng tải xích;
- 12, 13. Xyclon; 14. Bơm dầu bôi trơn; 15. Lọc bụi điện trường; 16. Ống khói.

Vỏ lò (hình 4.25) thường được hàn từ các đoạn ống riêng biệt có bê dày khác nhau phụ thuộc vào đường kính, chiều dài lò, chiều của nhịp, nhiệt độ đốt nóng, tải trọng phân bố và thường có chiều dày nằm trong giới hạn từ 20 đến 40mm. Để đảm bảo độ cứng cần thiết của vỏ lò ở chỗ gối tựa, các đoạn ống dưới vành đai có chiều dày 40- 100mm.



**Hình 4.25. Sơ đồ các loại
vỏ lò quay nung clanhke**

- a) Vỏ lò có đường kính không đổi;
- b) Vỏ lò mở rộng vùng thiêu kết;
- c) Vỏ lò mở rộng vùng phân huỷ cacbonát;
- d) Vỏ lò mở rộng vùng phân huỷ cacbonát và thiêu kết;
- e) Vỏ lò mở rộng vùng sấy, phân huỷ cacbonát và thiêu kết;
- f) Vỏ lò mở rộng vùng sấy (đốt nóng).

Hệ thống dẫn động cho lò quay có thể đặt ở một bên hay hai bên phụ thuộc vào tổng công suất yêu cầu. Hệ thống dẫn động có loại hai chế độ và ba chế độ. Khi lò quay, do lò được đặt nghiêng nên nó có xu hướng trượt xuống phía dưới. Để ngăn cản quá trình này, người ta sử dụng hệ thống trụ đỡ thuỷ lực. Với các lò quay hiện đại, người ta thường lắp thiết bị chuyên dụng để kiểm tra tự động nhiệt độ vỏ lò. Thiết bị này gồm có nhiệt kế quang học gắn trên xe lăn chuyển động trên ray dọc theo vỏ lò.

Để bảo vệ thân lò khỏi tác dụng của nhiệt độ cao và giảm mất mát nhiệt của thân lò, người ta lót gạch chịu lửa bên trong. Tùy thuộc vào điều kiện nhiệt độ của từng vùng trong lò, tính bazơ của vật liệu nung mà người ta sử dụng gạch chịu lửa khác nhau ở vùng khác nhau. Gạch chịu lửa samott, gạch cao alumin hay gạch magiênhii... được sử dụng để lót lò. Vùng thiêu kết là vùng có nhiệt độ cao nhất nên chủ yếu sử dụng gạch chịu lửa crôm magiênhii, magiênhii crôm; vùng làm lạnh và vùng sấy thường sử dụng gạch samott A. Để tăng tính bền của tấm lót trong vùng thiêu kết, người ta sử dụng nước hay khí để làm lạnh thân lò, đồng thời tạo nên màng bảo vệ bền vững từ vật liệu nung bên trên bề mặt của tấm lót trong lò.

Để tăng cường quá trình trao đổi nhiệt giữa khí nóng và bùn phổi liệu, người ta mắc xích trong lò có chiều dài từ $25\div40$ m. Khí lò được lọc qua xích bồi ướt bằng bùn phổi liệu và bùn được đốt nóng lên. Trong đòn xích, nhiệt độ khí lò không vượt quá $700\div800^{\circ}\text{C}$. Chiều dài xích có thể đạt >2 km. Để tăng hiệu quả trao đổi nhiệt, có thể mắc xích trong lò theo kiểu thông, kiểu mắc vông và mắc liên hợp. Đặc tính của một số lò quay phương pháp ướt đưa ra trong bảng 4.12.

Bảng 4.12. Đặc tính kỹ thuật của một số lò quay phương pháp ướt nung clanhke

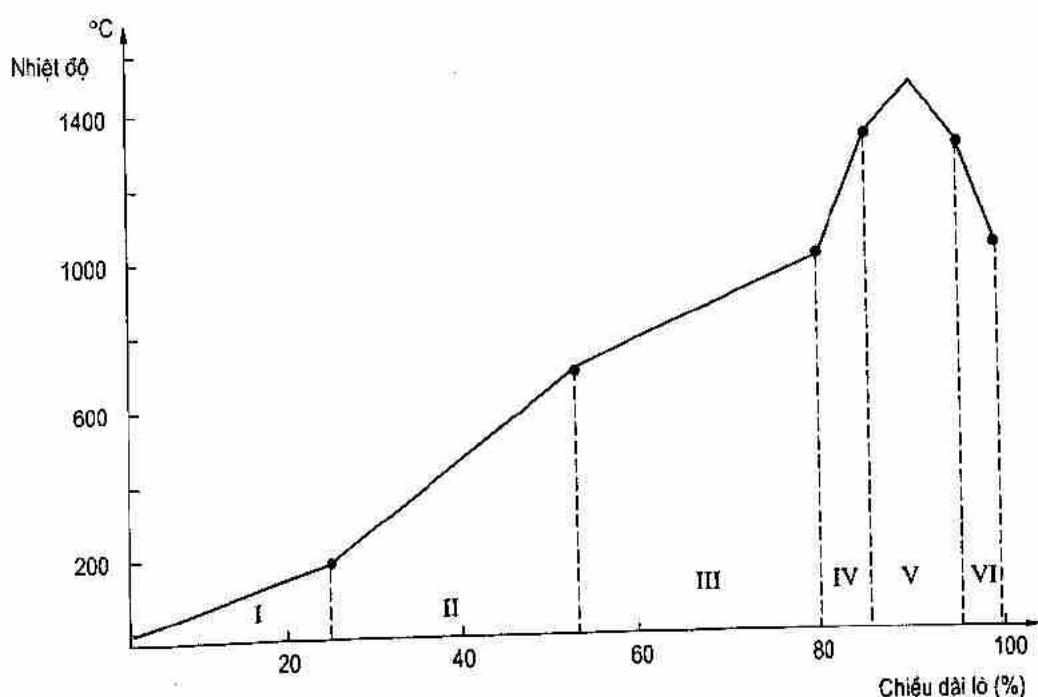
Thông số	Kích thước lò (m)		
	4x150	4,5x170	5x185
Năng suất lò khi độ ẩm bùn W= 36% (tấn/ giờ)	35	50	75
Bề mặt bên trong lò, m^2	1700	2230	2730
Thể tích lò, m^3	1530	2325	3151
Năng suất riêng của lò, kg/m^3	22	22,7	28
Tiêu tốn năng lượng, $\text{kW}/\text{tấn clanhke}$	26,1	25,4	25,5
Tiêu tốn nhiệt, $\text{kcal}/\text{kg clanhke}$	1490	1450	1450
Chi số L/D	37,5	37,5	37
Dạng thiết bị trao đổi nhiệt	Lọc, đốt nóng xích trao đổi nhiệt.		
Chiều dài lò mắc xích, (m)	32	36	40
Trọng lượng lò có trao đổi nhiệt, (tấn)	2140	2950	4230
Góc nghiêng lò, (%)	4	4	3,5
Số vòng quay, vòng/phút	0,55-1,1	0,5-1,1	0,5-1,24
Công suất động cơ chính, kW	320	250/500	410/620

4.2.3.3.1. Nguyên tắc làm việc của lò và các quá trình xảy ra trong lò nung

Bùn phoi liệu từ bể dự trữ được bơm vào hệ thống định lượng đưa vào lò nung và chuyển động từ đầu lò xuống cuối lò. Ngược với chiều bùn phoi liệu chuyển động trong lò, hỗn hợp than mịn và không khí được phun vào từ cuối lò, được đốt cháy và chuyển động từ cuối lò đến đầu lò. Trong quá trình chuyển động từ đầu lò đến cuối lò, vật liệu tiếp xúc với khí nóng, được đốt nóng dần lên đến khi hỗn hợp đạt nhiệt độ thiêu kết (ở nhiệt độ $\approx 1450^{\circ}\text{C}$) tạo thành các hạt clanhke kích thước $15\div20\text{mm}$. Sau khi qua vùng nhiệt độ cao, clanhke được làm lạnh bằng không khí và đưa vào thiết bị làm lạnh nhanh ở nhiệt độ $<1000^{\circ}\text{C}$, sau đó ra khỏi thiết bị làm lạnh ở nhiệt độ $50\div100^{\circ}\text{C}$ và được đưa vào kho chứa. Không khí nóng sau khi làm lạnh clanhke một phần được đưa vào đốt cháy nhiên liệu, còn lại một phần qua hệ thống lọc bụi rồi thải ra ngoài trời. Không khí nóng ra ở phía đầu lò được đưa qua hệ thống lọc bụi rồi thải ra ngoài qua ống khói có nhiệt độ $\approx 100\div150^{\circ}\text{C}$.

Khi nung hỗn hợp nguyên liệu trong lò quay xảy ra các quá trình hoá lý phức tạp, từ hỗn hợp bùn phoi liệu tạo thành các hạt clanhke gồm các khoáng chủ yếu là C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF và pha thủy tinh.

Theo chiều dài của lò nung clanhke xi măng pooc lăng theo phương pháp ướt có thể chia làm 6 vùng tương đối (hình 4.26) như sau.



Hình 4.26. Sơ đồ phân vùng của lò quay theo phương pháp ướt

- *Vùng sấy (I)*: là vùng đầu tiên của lò có nhiệt độ vật liệu từ nhiệt độ thường đến 200°C . Đầu tiên bùn phôi liệu từ thiết bị định lượng được đưa vào lò có nhiệt độ bằng nhiệt độ môi trường, gấp không khí nóng có nhiệt độ từ $300\text{--}600^{\circ}\text{C}$, được đốt nóng dần lên và bay hơi nước, bùn phôi liệu dần đặc lại, nhờ tác dụng khuấy đảo và trao đổi nhiệt của hệ thống xích mác trong đầu lò, bùn phôi liệu bị phân rã thành các cục nhỏ và mất dần tính liên kết. Quá trình bay hơi nước của bùn kéo dài đến khi nhiệt độ vật liệu đạt khoảng 200°C .

- *Vùng đê hydrát (II)*: có nhiệt độ vật liệu từ 200 đến 700°C . Vật liệu từ vùng sấy đi sang tiếp tục được đốt nóng, khi nhiệt độ vật liệu $>200^{\circ}\text{C}$ thì quá trình mất nước hoá học của đất sét xảy ra, làm cho nó mất dần tính dẻo. Khi nhiệt độ đạt 700°C thì phôi liệu mất hết tính dẻo và bị phân rã thành bột. Trong khoảng nhiệt độ từ $200\text{--}700^{\circ}\text{C}$ còn xảy ra quá trình cháy các tạp chất hữu cơ trong phôi liệu, nhưng trong vùng này chủ yếu xảy ra quá trình đê hydrát hóa các khoáng đất sét, do đó vùng này được gọi là vùng đê hydrát hoá.

Hai vùng sấy và đê hydrát chiếm $50\text{--}60\%$ chiều dài của lò nung sản xuất clanhke xi măng theo phương pháp ướt.

- *Vùng phân hủy (III)*: còn gọi là vùng đê cacbonat hoá, có nhiệt độ vật liệu đạt $700\text{--}1000^{\circ}\text{C}$, chủ yếu xảy ra quá trình phân hủy đá vôi tạo thành CaO và CO_2 . Khi nhiệt độ vật liệu đạt 800°C , quá trình phân hủy đá vôi bắt đầu xảy ra, nhưng tốc độ rất chậm. Nhiệt độ càng cao tốc độ phân hủy CaCO_3 càng nhanh và mạnh. Khi nhiệt độ vật liệu đạt 700°C trong phôi liệu bắt đầu xảy ra các phản ứng vật chất trạng thái rắn, sự tạo thành các khoáng C_2S , CA và CF xảy ra ở nhiệt độ khoảng 1000°C nhưng còn chậm. Do quá trình phân giải đá vôi là quá trình thu nhiệt nên nhiệt độ của vật liệu trong vùng này tăng chậm và vùng phân hủy có chiều dài tương đối lớn.

- *Vùng tỏa nhiệt (IV)*: có nhiệt độ vật liệu từ $1000\text{--}1300^{\circ}\text{C}$. Trong vùng này, chủ yếu xảy ra các phản ứng vật chất trạng thái rắn tạo thành C_2S , C_3A , C_4AF từ CA, C⁺ ban đầu và các phản ứng tỏa nhiệt mạnh (đến $100 \text{ kcal/kg clanhke}$) nên vùng này được gọi là vùng tỏa nhiệt. Khi nhiệt độ vật liệu càng cao thì khả năng phản ứng vật chất trạng thái rắn tạo thành các khoáng càng mạnh. Tốc độ phản ứng tạo khoáng ở trạng thái rắn cũng tăng lên khi tăng độ nghiền mịn của phôi liệu, độ đồng đều của phôi liệu và độ hoạt tính của các cấu tử nguyên liệu càng cao. Cuối vùng tỏa nhiệt, khi nhiệt độ phôi liệu đạt đến 1300°C bắt đầu xảy ra hiện tượng nóng chảy các khoáng và thành phần đê nóng chảy.

- *Vùng thiêu kết (V)*: là vùng có nhiệt độ cao nhất của lò nung và nhiệt độ vật liệu đạt từ $1300\div1450^{\circ}\text{C}$. Trong vùng này tiếp tục xảy ra quá trình phản ứng tạo C_2S , đồng thời khi nhiệt độ $\geq 1300^{\circ}\text{C}$ các khoáng C_3A , C_4AF ... bị nóng chảy tạo thành pha lỏng. Khi đó C_2S và CaO sẽ hòa tan vào pha nóng chảy và kết hợp với nhau tạo nên C_3S . Vì vậy ở nhiệt độ $\geq 1300^{\circ}\text{C}$ bắt đầu xảy ra quá trình thiêu kết vật liệu nung. Khi nhiệt độ vùng thiêu kết càng cao, tốc độ tạo khoáng C_3S càng lớn, quá trình thiêu kết của vật liệu xảy ra càng nhanh. Để quá trình liên kết của C_2S với CaO tạo C_3S được triệt để phải lưu vật liệu ở nhiệt độ thiêu kết $1300\div1450^{\circ}\text{C}$ trong một thời gian nhất định. Thời gian lưu càng lâu, sự liên kết của C_2S với CaO xảy ra càng hoàn toàn, kích thước tinh thể C_3S càng lớn. Nhiệt độ thiêu kết tối ưu của vật liệu phụ thuộc vào tính chất của vật liệu ban đầu, sự tồn tại của các hợp chất khác trong nguyên liệu, độ nghiên mịn và độ đồng nhất của hỗn hợp phối liệu, tỉ lệ giữa các cấu tử ban đầu.

Để tăng tốc độ tạo thành clanhke, nhất là clanhke có hàm lượng C_3S lớn người ta thường sử dụng phụ gia khoáng hóa như CaF_2 , Na_2SiF_6 , MgSiF_6 , quặng sắt, thạch cao... Các phụ gia này làm giảm nhiệt độ thiêu kết của vật liệu, giảm độ nhớt của chất nóng chảy, tăng tốc độ phản ứng tạo khoáng và có ảnh hưởng đến hình dạng và kích thước tinh thể của các khoáng tạo thành. Ví dụ khi sử dụng các muối phốt phat với hàm lượng $0,5\div1\%$ trọng lượng clanhke thì sẽ giảm nhiệt độ thiêu kết của hỗn hợp nguyên liệu từ $100\div150^{\circ}\text{C}$, giảm các hợp chất kiềm trong clanhke.

- *Vùng làm lạnh (VI)*: có tác dụng làm nguội clanhke từ 1300°C xuống $1000\div1100^{\circ}\text{C}$ bằng không khí trước khi clanhke đi vào thiết bị làm lạnh để thu hồi nhiệt và làm nguội đến nhiệt độ $60\div100^{\circ}\text{C}$. Khi clanhke có nhiệt độ $\leq 1300^{\circ}\text{C}$ đi vào vùng làm lạnh thì trong clanhke vẫn tồn tại pha lỏng, do đó phản ứng tạo C_3S vẫn xảy ra. Khi nhiệt độ clanhke giảm xuống, pha lỏng của chất nóng chảy dần dần bị cứng lại, một phần ở dạng pha thủy tinh và một phần ở dạng thủy tinh thể C_3A , C_4AF , MgO . Khi đó quá trình tạo C_3S chấm dứt. Mức độ kết tinh của chất nóng chảy phụ thuộc vào tốc độ làm lạnh clanhke. Khi tốc độ làm lạnh càng nhanh, hàm lượng pha tinh thể kết tinh từ pha lỏng càng nhỏ, hàm lượng pha thủy tinh càng lớn, đồng thời một phần MgO nằm trong pha thủy tinh nên không gây nên ảnh hưởng xấu đến chất lượng clanhke. Một khía cạnh khác khi làm lạnh nhanh clanhke xi măng làm giảm sự chuyển hóa của $\beta\text{C}_2\text{S}$ thành $\gamma\text{C}_2\text{S}$, do đó hạn chế hiện tượng tách và tăng cường độ xi măng.

Tóm lại, khi nung clanhke xi măng trong lò quay có sự thay đổi thành phần của hỗn hợp nguyên liệu ban đầu, xảy ra các phản ứng tạo các khoáng cơ bản trong clanhke dưới tác dụng của nhiệt độ (bảng 4.13; 4.14).

Bảng 4.13. Thành phần khoáng trong phối liệu sản xuất xi măng

Hợp chất	Khoáng
Cácarbonát	Cancit (CaCO_3); Argonit (CaCO_3); Dolomit ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$); Ankerit ($\text{CaCO}_3\text{(Mg, Fe)CO}_3$); Magnesit (MgCO_3); Siderit (FeCO_3)
Ôxít đơn	Thạch anh (SiO_2); Cristobalit (SiO_2); Hematit (Fe_2O_3); Quặng sắt từ (Fe_3O_4)
Fenspát	Fenspat kali ($\text{Na, K}\text{Si}_3\text{O}_8$ & các loại plagioclase (Na, K)(Si, Al) $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)
Silicát dạng tấm	Quặng mica & các nhóm clorua: (mica đen, mica trắng, clorua), quặng đất sét (cao lanh, montmorillonit, illit, palygorskite) và các silicat tấm (pyrophyllite)
Hydrôxit	Al-hydrotxit (bemite) Fe-hydrotxit (gơmit, limonite)
Sulfua & sunfát	Pyrit (FeS_2), thạch cao khan (CaSO_4); thạch cao ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
Florua	Canxi Florua (CaF_2)

Bảng 4.14. Quá trình biến đổi hóa học và tạo thành các khoáng trong clanhke

Nhiệt độ, °C	Quy trình	Biến đổi hóa học
< 100	Sấy, bỏ nước tự do	$\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
100-400	Loai bỏ nước hấp thụ	
400-750	Phân huỷ đất sét với sự hình thành metakaolinite	$\text{Al}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10} \rightarrow 2(\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2) + 4\text{H}_2\text{O}$
600-900	Phân huỷ metakaolinite thành hỗn hợp ôxít tự do phản ứng	$\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{SiO}_2$
600-1000	Phân huỷ đá vôi và sự hình thành CS và CA	$\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ $3\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2(\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2) + \text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
800-1300	Liên kết vôi do CS và CA với sự hình thành C_2S , C_3A và C_4AF	$\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
1250-1450	Liên kết vôi nhiều hơn với C_2S để tạo thành C_3S	$2\text{CaO}_2\cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \rightarrow 3\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$

4.2.3.3.2. Các biện pháp làm tăng hiệu quả quá trình sản xuất clanhke xi măng theo phương pháp ướt

Khi sản xuất clanhke xi măng theo phương pháp ướt, nhiệt lượng tiêu tốn thực tế cho 1kg clanhke nằm trong khoảng từ 1400 đến 1800 kcal, nhưng theo lý thuyết thì khi điều chế 1kg clanhke từ đá vôi và đất sét cần tiêu tốn ≈ 400 kcal. Nguyên nhân chính gây nên sự tổn thất nhiệt lớn này là do độ ẩm của bùn phổi liệu cao ($W = 35\div 42\%$). Thực tế cho thấy khi giảm độ ẩm của bùn phổi liệu đi 1% thì năng suất lò tăng 1,5% và tiêu tốn nhiên liệu giảm từ 1÷1,5%. Vì vậy cần phải giảm độ ẩm của bùn phổi liệu càng nhiều càng tốt nhưng phải bảo đảm độ linh động cần thiết của bùn khi vận chuyển. Để tăng hiệu quả quá trình nung luyện clanhke xi măng theo phương pháp ướt có hai biện pháp chính là sử dụng hiệu quả nhiệt khí thải của lò nung và giảm độ ẩm của bùn phổi liệu.

Biện pháp sử dụng hiệu quả nhiệt khí thải được sử dụng rộng rãi trong thực tế sản xuất. Để tăng hiệu quả sử dụng nhiệt khí thải, người ta thường mắc xích trao đổi nhiệt trong lò quay, sử dụng thiết bị lọc- đốt nóng... Khi sử dụng các thiết bị này làm tăng sự truyền nhiệt giữa khí lò và vật liệu, tăng sự tiếp xúc của chúng nên nhiệt khí thải được sử dụng hiệu quả hơn. Ngoài ra để sử dụng hiệu quả hơn nhiệt khí thải, phương pháp bơm bùn vào lò dưới áp suất 4÷8 atm qua vòi phun đặc biệt đã được sử dụng, do đó làm tăng bề mặt tiếp xúc giữa khí nóng và bùn phổi liệu, tăng nhanh quá trình trao đổi nhiệt.

Giảm độ ẩm của bùn phổi liệu cũng là biện pháp được sử dụng để tăng hiệu quả của quá trình sản xuất xi măng theo phương pháp ướt. Để giảm độ ẩm của bùn phổi liệu nhưng vẫn đảm bảo độ linh động cần thiết để vận chuyển, các chất pha loãng như sôđa, thuỷ tinh lỏng, bã rượu sunphít, thái phẩm của sản xuất bitum, $Na_2P_3O_{10}$ đã được sử dụng. Hàm lượng chất pha loãng đưa vào bùn phổi liệu từ 0,15÷0,3% trọng lượng bùn khô có thể làm giảm độ ẩm của bùn từ 4÷8% mà vẫn đảm bảo độ linh động cần thiết.

Ngoài ra người ta còn sử dụng các thiết bị trao đổi nhiệt ngoài lò như máy cô đặc bùn, làm giảm độ ẩm của bùn đến 8÷12% cho phép tăng năng suất lò 20÷25%, giảm đáng kể tiêu tốn nhiên liệu. Khi đó hỗn hợp nguyên liệu sản xuất theo phương pháp ướt nhưng nung ở dạng bán khô nên gọi là phương pháp liên hợp sản xuất xi măng.

4.2.3.4. Nung hỗn hợp nguyên liệu chuẩn bị theo phương pháp khô

Nung hỗn hợp nguyên liệu chuẩn bị theo phương pháp khô có thể sử dụng lò quay hay lò đứng, tuy nhiên lò quay được sử dụng rộng rãi hơn cả. Trong quá trình nung clanhke xi măng poóc lâng, các quá trình hóa lý xảy ra trong hỗn hợp nguyên liệu ở lò quay phương pháp khô cơ bản giống lò quay phương pháp ướt. Trong phương pháp ướt, tất cả các quá trình hóa lý này xảy ra trong lò quay, còn trong phương pháp khô chúng xảy ra cả trong cả hệ thống gia nhiệt ngoài lò và trong lò quay. Thực tế hệ thống gia nhiệt ngoài lò đã đảm nhiệm một phần chức năng của lò quay nung clanhke. Vì vậy lò

quay phương pháp khô ngắn hơn lò quay phương pháp ướt với cùng năng suất do vùng sấy, đêhydrat hóa và có thể cả vùng đêcácbonát được thực hiện trong các thiết bị gia nhiệt ngoài lò. Như vậy khi nung phôi liệu chế tạo clanhke xi măng poóc lăng, trong lò quay phương pháp khô thực chất chỉ đảm nhiệm 3 hay 4 vùng là phân hủy cácbonát, tỏa nhiệt, thiêu kết và làm lạnh.

Hiện nay phương pháp khô sản xuất xi măng poóc lăng được sử dụng rộng rãi do có một số ưu điểm cơ bản như dây chuyền công nghệ ngắn hơn, diện tích xây dựng nhỏ hơn, tận dụng được tối đa nhiệt khí thải, tiêu tốn nhiệt để điều chế lanhke thấp, năng suất cao và lò nung ngắn. Cấu tạo và nguyên tắc làm việc của lò quay nung clanhke theo phương pháp khô cơ bản giống lò quay nung theo phương pháp ướt. Tuy nhiên, tùy theo mức độ gia nhiệt ngoài lò mà chọn vật liệu lót lò cho phù hợp với các vùng mà lò phải đảm nhiệm.

4.2.3.4.1. Lò quay phương pháp khô có hệ thống gia nhiệt ngoài lò

Sự phát triển nhanh của ngành công nghiệp sản xuất xi măng theo phương pháp khô đã phát minh ra hệ thống gia nhiệt ngoài lò. Các lò quay với sự trợ giúp của thiết bị gia nhiệt thường được sử dụng rộng rãi trong các lò nung clanhke hiện đại. Thiết bị gia nhiệt ngoài lò làm tăng năng suất lò đến 30%, có khả năng tận dụng nhiên liệu phế thải, làm tăng tính ổn định của vật liệu chịu lửa, làm giảm khó khăn của quá trình vận hành lò nung, giảm lượng khí thải và nhiệt độ khí thải, sản xuất được xi măng có hàm lượng alkali thấp và giảm tiêu tốn nhiệt. Khi lò nung sử dụng thiết bị gia nhiệt hoàn hảo có thể đạt tiêu tốn nhiệt đến khoảng 725kcal/kg clanhke.

Hệ thống gia nhiệt ngoài lò có nhiệm vụ tận dụng tối đa nhiệt khí thải và đốt nóng phôi liệu đến nhiệt độ cao trước khi đưa vào lò nung. Với mục đích phân huỷ đến hoàn toàn hợp chất cácbonát trong phôi liệu trước khi đưa vào lò, các hệ thống gia nhiệt ngày càng được cải tiến và hoàn thiện. Trong công nghiệp sản xuất xi măng hiện nay sử dụng hai loại hệ thống gia nhiệt chính là hệ thống gia nhiệt xyclon (hệ thống xyclon trao đổi nhiệt) và hệ thống xyclon kết hợp với lò tiên nung. Ngoài ra trong công nghệ sản xuất xi măng theo phương pháp khô còn sử dụng hệ thống trao đổi nhiệt ngoài lò là thiết bị canxinator. Với lò quay sử dụng thiết bị trao đổi nhiệt này, phôi liệu cần phải tạo hạt, tiêu tốn nhiệt cao hơn so với hệ thống lò nung sử dụng xyclon trao đổi nhiệt.

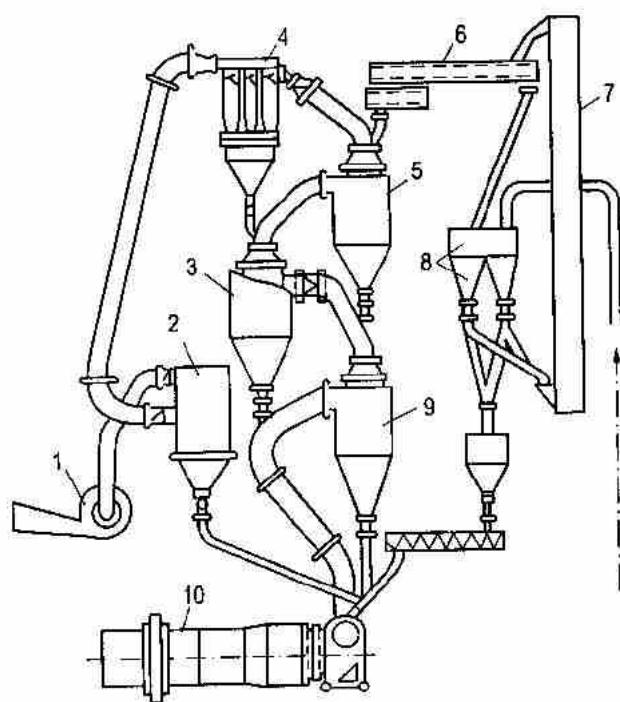
a. Hệ thống xyclon trao đổi nhiệt

Hệ thống xyclon trao đổi nhiệt là loại thiết bị trao đổi nhiệt ngoài lò được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp sản xuất măng. Trong hệ thống xyclon trao đổi nhiệt xảy ra quá trình sấy, đêhydrat hóa và phân hủy một phần đá vôi của bột phôi liệu ở trạng thái lơ lửng. Hệ thống xyclon trao đổi nhiệt thường dùng là hệ thống xyclon 4 bậc hay 5 bậc.

Lò quay với thiết bị đốt nóng cyclon có mức độ phân huỷ đá vôi trung bình 30-35% và đạt được năng suất riêng $1,5 \text{ tấn}/\text{m}^3 \times 24$ giờ của thể tích lò. Nhiệt độ khí thải là khoảng $330-350^\circ\text{C}$ có hàm ẩm thấp (khoảng 8%), tiêu tốn nhiệt từ 800-1000 kcal/kg clanhke phụ thuộc vào đặc tính của nguyên liệu, năng suất của lò nung.

Hiện nay các nhà máy sản xuất xi măng trên thế giới đang sử dụng rộng rãi một số hệ thống gia nhiệt cyclon như hệ thống humboldt, hệ thống gia nhiệt của Liên xô cũ....

Nguyên tắc làm việc của hệ thống đốt nóng cyclon đưa ra trên hình 4.27.



Hình 4.27. Hệ thống cyclon trao đổi nhiệt bốn bậc.

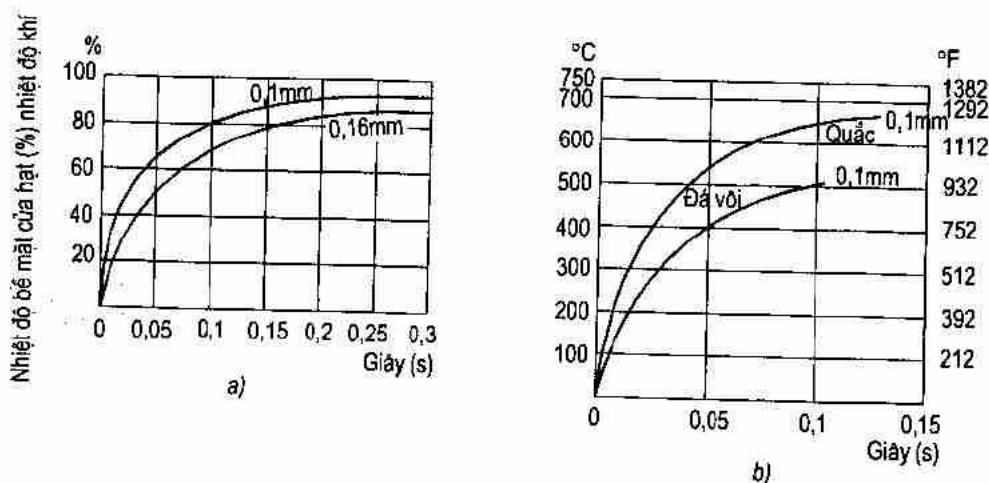
1. Quạt gió;
2. Lọc bụi cyclon;
3. Cyclon bậc II;
4. Cyclon bậc IV;
5. Cyclon bậc III;
6. Vận chuyển;
7. Gầu nâng;
8. Bunke;
9. Cyclon bậc I;
10. Lò quay.

Bột phoi liệu từ phễu chứa được tiếp liệu đưa vào giữa ống dẫn khí từ cyclon bậc III sang cyclon bậc IV, nhờ dòng khí đưa vào cyclon bậc IV. Tại đây xảy ra sự trao đổi nhiệt giữa bột phoi liệu với không khí nóng ở trạng thái lơ lửng, do đó bột phoi liệu bị đốt nóng và bốc ẩm. Nhờ tác dụng của cyclon trao đổi nhiệt, bột phoi liệu được tách ra và lắng xuống đáy cyclon, sau đó lại được đưa vào giữa ống dẫn khí đi từ cyclon bậc II sang cyclon bậc III và được dòng khí đưa vào cyclon bậc III. Tại đây cũng xảy ra quá trình trao đổi nhiệt giữa bột phoi liệu và không khí nóng có nhiệt độ cao hơn, do đó vật liệu tiếp tục tăng nhiệt độ, bốc hơi nước hóa học của hỗn hợp nguyên liệu, sau đó bột phoi liệu lại được tách ra khỏi dòng khí và lắng xuống đáy cyclon III rồi lại được đưa vào giữa ống dẫn khí từ cyclon bậc I sang cyclon bậc II và được đưa vào cyclon bậc II. Như vậy bột phoi liệu lần lượt được đi từ cyclon bậc IV sang cyclon bậc I còn không khí nóng thì ngược lại từ lò nung có nhiệt độ cao $1000-1100^\circ\text{C}$ được đi lần lượt từ cyclon bậc I đến cyclon bậc IV và trao đổi nhiệt với bột phoi liệu ở trạng thái lơ lửng, do đó nhiệt độ giảm dần, đến khi ra khỏi cyclon bậc IV có nhiệt độ khoảng $300-350^\circ\text{C}$ và đi vào hệ thống lọc bụi và thải ra ngoài trời ở nhiệt độ $t \approx 200^\circ\text{C}$. Khi đi từ cyclon bậc IV

đến cyclon bậc I, vật liệu được nung nóng dần lên, đầu tiên bị mất nước lý học, sau đó bị mất nước hóa học đến khi vào cyclon bậc I vật liệu có nhiệt độ khoảng $800\text{--}900^{\circ}\text{C}$ và bắt đầu xảy ra quá trình phân hủy đá vôi nhưng chậm, tiếp theo vật liệu được đưa vào lò. Tiêu hao nhiệt với loại lò nung có hệ thống cyclon trao đổi nhiệt khoảng $800\text{--}950$ kcal/kg clanhke.

Khi đi vào trong các cyclon, bột phoi liệu được hòa trộn với không khí nóng, mỗi cyclon là một thiết bị gia nhiệt. Thông thường cyclon trên cùng thường là cyclon kép.

Trong hệ thống gia nhiệt cyclon, sự trao đổi nhiệt phụ thuộc vào bề mặt của nguyên vật liệu hay phụ thuộc vào kích thước của các hạt nguyên vật liệu. Để quá trình trao đổi nhiệt xảy ra nhanh và đồng đều, yêu cầu các hạt nguyên vật liệu có kích thước nhỏ và đều nhau. Nói chung thời gian đốt nồng nguyên vật liệu trong hệ thống cyclon là tương đối ngắn. Điều này phụ thuộc không những vào kích thước của hạt vật liệu mà còn phụ thuộc vào loại nguyên vật liệu (hình 4.28). Kích thước hạt càng lớn, thời gian gia công nhiệt càng lâu. Khi các hạt được tiếp xúc với không khí nóng ở trạng thái tầng sôi thì hiệu quả trao đổi nhiệt cũng tăng lên. Các hạt có kích thước càng lớn thì khả năng tách ra khỏi dòng khí nóng càng cao.



Hình 4.28. Thời gian gia nhiệt của vật liệu kích thước khác nhau trong dòng khí

- a) Thời gian gia nhiệt của hạt quắc kích thước 0,1 và 0,116mm trong dòng khí;
- b) Thời gian gia nhiệt của hạt quắc và đá vôi kích thước 0,1 mm trong dòng khí nhiệt độ 750°C .

Đối với hệ thống cyclon trao đổi nhiệt, đường kính của các cyclon có thể được xác định theo một nguyên tắc chung. Với hệ thống gia nhiệt cyclon Humboldt, các cyclon I, II, III có kích thước giống nhau. Chiều cao của phần ống trụ của các cyclon này là thấp vì trong các cyclon này mức độ lắng không phải là đòi hỏi quan trọng. Chỉ có cyclon bậc IV là đòi hỏi mức độ tách cao, vì vậy giai đoạn này luôn luôn bao gồm hai cyclon không phụ thuộc vào kích thước của thiết bị đốt trước. Sự giảm áp lực của thiết bị đốt trước nằm trong khoảng 55-60 mbar. Hàm lượng bụi của khí thoát ra từ hệ thống đốt trước là khoảng 80-115 gam/kg clanhke, có nghĩ là khoảng 10% khối lượng clanhke

hay với nguyên liệu là khoảng 6% (hay tương đương với 50-72 gam/kg nguyên liệu). Thể tích khí thoát ra của thiết bị đốt trước là khoảng 1,4 đến 1,5 m³ tiêu chuẩn/kg clanhke.

Trong hệ thống trao đổi nhiệt cyclon, phần lớn quá trình truyền nhiệt thực hiện trong ống dẫn khí (đến 80%), chỉ có khoảng 20% lượng nhiệt trao đổi xảy ra trong các cyclon.

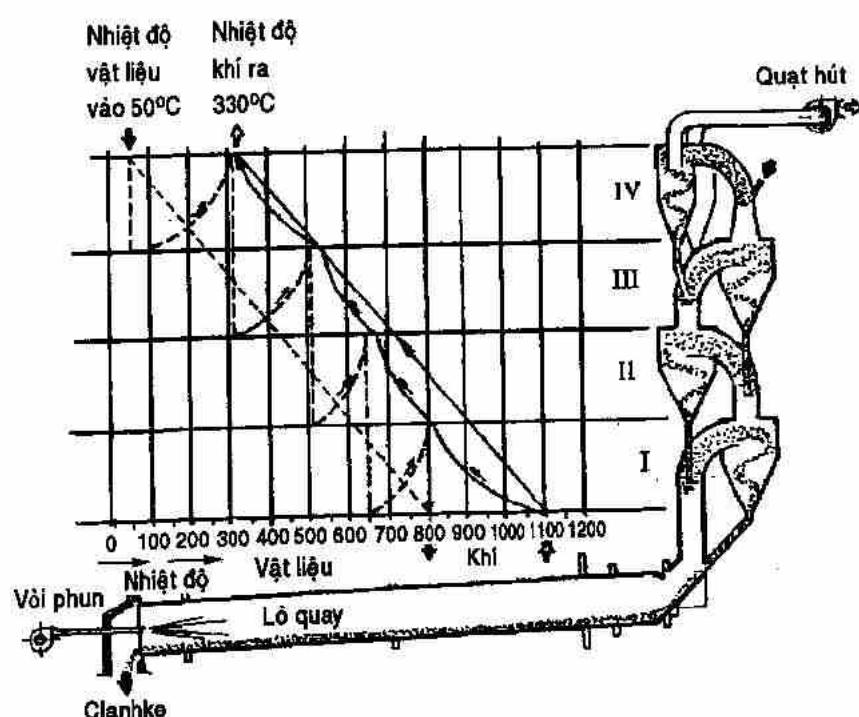
Lượng nhiệt của khí thoát ra ở hệ thống trao đổi nhiệt cyclon có thể sử dụng hợp lý cho quá trình sấy. Thời gian chuyển dịch của hạt vật liệu từ điểm vào đến lò quay khoảng 25 giây. Trong thời gian đó vật liệu được đốt nóng từ 50°C đến khoảng 800°C, trong khi không khí nóng giảm nhiệt độ từ 1100°C đến khoảng 330°C. Tốc độ của khí và vật liệu khoảng 20-22m/s. Thời gian cho lắng vật liệu là cân bằng với thời gian đi qua ống. Kích thước của thiết bị gia nhiệt được xác định dựa trên các nhân tố như thể tích khí và tốc độ khí trong ống dẫn khí. Kích thước của ống dẫn khí và của cyclon xác định theo công thức:

$$Q^2/S^5 = \text{hằng số.}$$

Trong đó: Q - thể tích khí;

S - đường kính bên trong của ống dẫn hay cyclon.

Biểu đồ nhiệt độ của khí và vật liệu trong các giai đoạn của thiết bị gia nhiệt cyclon điển hình đưa ra trong hình 4.29. Nhiệt độ của vật liệu vào lò nung tương đối cao cho phép làm giảm đáng kể kích thước của lò quay. Vì vậy tỷ lệ L/D của lò quay lấy bằng 14.



Hình 4.29. Nhiệt độ của vật liệu và khí trong các cyclon

Với lò quay sử dụng thiết bị gia nhiệt Humboldt, nhiệt độ làm việc của khí, gạch chịu lửa và vật liệu lò quay có thiết bị làm lạnh kiểu hành tinh đưa ra trong hình 4.30. Năng suất riêng của lò quay có thiết bị gia nhiệt là từ 1,75 tấn/m³.24 giờ đến 2,3 tấn/m³.24 giờ. Với nhiệt độ vật liệu vào lò quay đạt tối 800°C, mức độ đécacbonát khoảng 20%. Khi nhiệt độ vật liệu tăng lên, mức độ đécacbonát tăng lên.

Kích thước của cyclon bốn bậc gia nhiệt nguyên liệu xác định theo công thức của viện nghiên cứu xi măng và thạch cao Liên xô như sau:

$$D = 0,536 \cdot \{(V)^2 \cdot Vt \cdot \epsilon / \Delta P\}^{1/4}$$

Trong đó: D - đường kính của cyclon, m;

V - thể tích khí đi qua cyclon, m³/s;

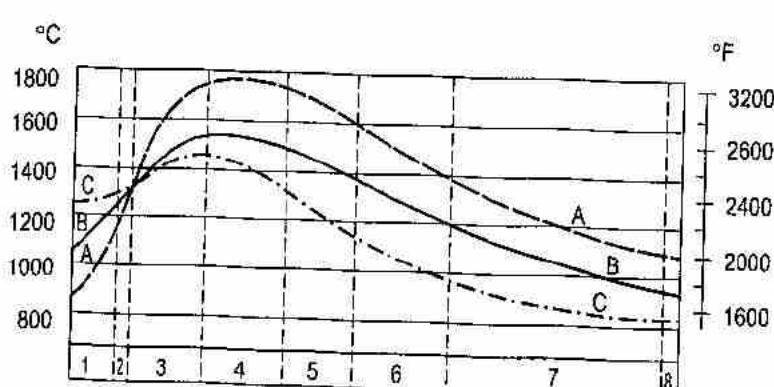
Vt - khối lượng thể tích của khí tại mỗi nhiệt độ, kg/m³.

$$Vt = [V_0 \cdot (273+t) / 273] + K.$$

Trong đó: K - nồng độ của bụi trong khí, gam/m³;

ε - hệ số giảm áp = 110;

ΔP - sự giảm áp trong cyclon, mm cột nước.



Hình 4.30. Nhiệt độ của vật liệu (B), khí (A) và vật liệu chịu lửa (C) trong lò quay có thiết bị gia nhiệt Humboldt

Với thiết bị gia nhiệt cyclon của Liên xô, vận tốc khí trong ống dẫn chọn là 15-20m/s và sự giảm áp là 520 mm.W.Gm, nhiệt độ của khí thải là 200°C đến 250°C, tiêu tốn nhiệt là 950-1000 kcal/kg clanhke, tiêu tốn điện năng là 25 kWh/tấn clanhke, mất mát bụi trong khí thải là 3% khối lượng clanhke. Tiêu tốn nhiệt của các loại thiết bị cyclon bốn bậc gia nhiệt hỗn hợp phối liệu đưa ra ở hình 4.31.

Kích thước thiết bị gia nhiệt càng nhỏ, nhiệt tiêu tốn càng lớn. Hệ thống trao đổi nhiệt Humboldt có năng suất 350 tấn có nhiệt tiêu tốn 920 kcal/kg clanhke, nhưng với lò quay có thiết bị trao đổi nhiệt có năng suất 3500 tấn/ngày chỉ tiêu tốn 740 kcal/kg

clanhke. Tiêu tốn năng lượng riêng của lò nung có hệ thống trao đổi nhiệt xyclon bốn bậc là 20- 22 kWh/tấn clanhke. Cân bằng nhiệt của một số lò quay có hệ thống gia nhiệt đưa ra trong bảng 4.15.

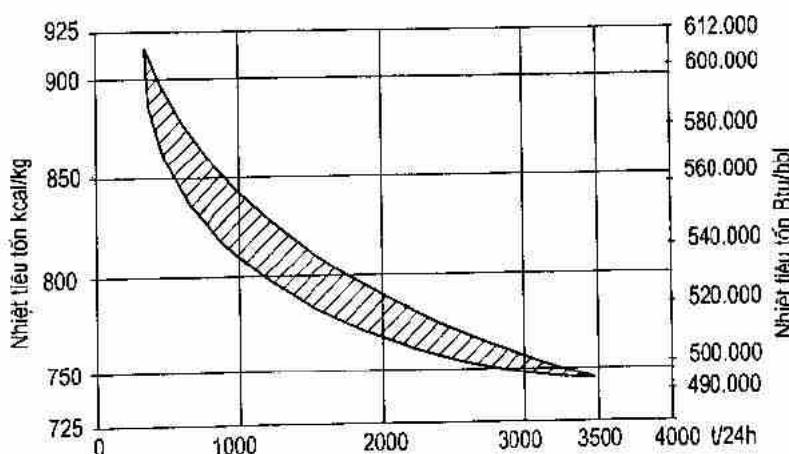
Nhiệt tiêu tốn lí thuyết yêu cầu có thể xác định theo công thức:

$$Q_{lt} = 4,11A + 6,48M + 7,646C - 5,116S - 0,59F$$

Nhiệt tiêu tốn lí thuyết cho nung clanhke có thể tính toán như sau:

$$Q_{cl} = 2,22A + 5,86Hh + 6,48M + 7,646C - 5,116S - 0,59F$$

A, C, S, F, Hh: là hàm lượng % của ôxít nhôm, canxi, silíc, sắt và lượng nước hoá hơi của phôi liệu.



Hình 4.31. Tiêu tốn nhiệt của thiết bị gia nhiệt bốn bậc năng suất khác nhau

Bảng 4.15: Cân bằng nhiệt của một số lò quay có hệ thống gia nhiệt Humboldt

TT	Thành phần	kcal/kg Clanhke	%
1	Lò quay có hệ thống gia nhiệt Humboldt		
	Yêu cầu nhiệt theo lí thuyết	415	55,3
	Nhiệt của bụi trong khí đi ra	3	0,4
	Nhiệt để bốc hơi nước	5	0,7
	Nhiệt do khí mang ra	150	20,0
	Nhiệt đi ra do khí làm lạnh	78	10,4
	Nhiệt mang ra do clanhke đã làm lạnh	34	4,5
	Nhiệt do bức xạ và đối lưu	37	5,0
	Lò quay và thiết bị bao che	25	3,3
	Thiết bị trao đổi nhiệt	3	0,4
	Thiết bị làm lạnh		

Bảng 4.15: (tiếp theo)

TT	Thành phần	kcal/kg Clanhke	%
Cân bằng nhiệt chia thành các nhóm sau			
1	Nhiệt hăng số quasi Yêu cầu nhiệt lý thuyết. Nhiệt của bụi trong khí đi ra. Nhiệt để bốc hơi nước	415 3 5	56,4
2	Mất nhiệt do bức xạ xung quanh lò nung	37	5,0
3	Mất nhiệt xung quanh thiết bị trao đổi nhiệt: Nhiệt bức xạ Nhiệt do khí mang ra	25 150	23,3
4	Mất mát nhiệt do thiết bị làm lạnh Do khí mang ra Do clanck Do bức xạ nhiệt	78 34 3	15,3

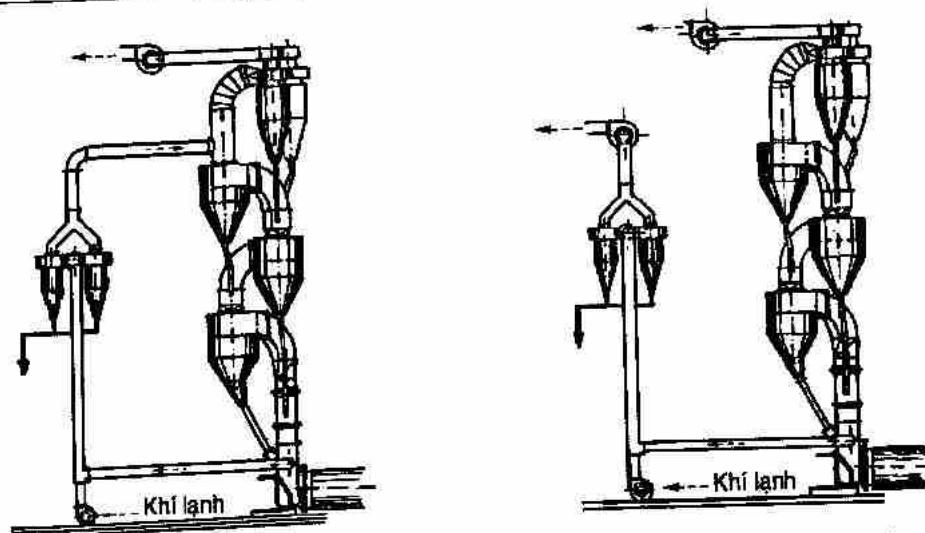
Thực tế cho thấy, khi sử dụng khí thải đi ra từ lò nung đưa vào hệ thống trao đổi nhiệt để đốt nóng phoi liệu thì xảy ra hiện tượng làm tăng hàm lượng alkali trong clanck sản xuất ra. Để điều chế xi măng có hàm lượng alkali thấp, người ta đã đưa ra nhiều mẫu thiết bị gia nhiệt cyclon cho hỗn hợp phoi liệu. Hình 4.32 chỉ ra cách bố trí thiết bị gia nhiệt ở đó bụi chứa alkali của khí thải được tách ra trong các cyclon. Sau đó khí sạch đi vào cùng khí chính. Bụi chứa alkali thường được loại bỏ hay tách ra. Mẫu thiết kế bố trí thiết bị gia nhiệt, trong đó khí đi qua đầu tiên được làm sạch trong cyclon, sau đó được dẫn vào thiết bị tách lắng bằng điện để lắng cuối cùng cũng được sử dụng. Trong trường hợp này, dòng khí chính có khả năng sấy vật liệu lớn hơn so với cách bố trí trong hình 4.32. Việc lựa chọn dạng thiết kế phụ thuộc vào thành phần hóa học của vật liệu cũng như vào thể tích khí thải. Với cách này người ta có thể lựa chọn chính xác hàm lượng alkali của khí thải từ lò quay.

Sơ đồ biểu diễn sự phân chia các vùng trong lò quay nung clanck sử dụng hệ thống cyclon trao đổi nhiệt đưa ra trong hình 4.33.

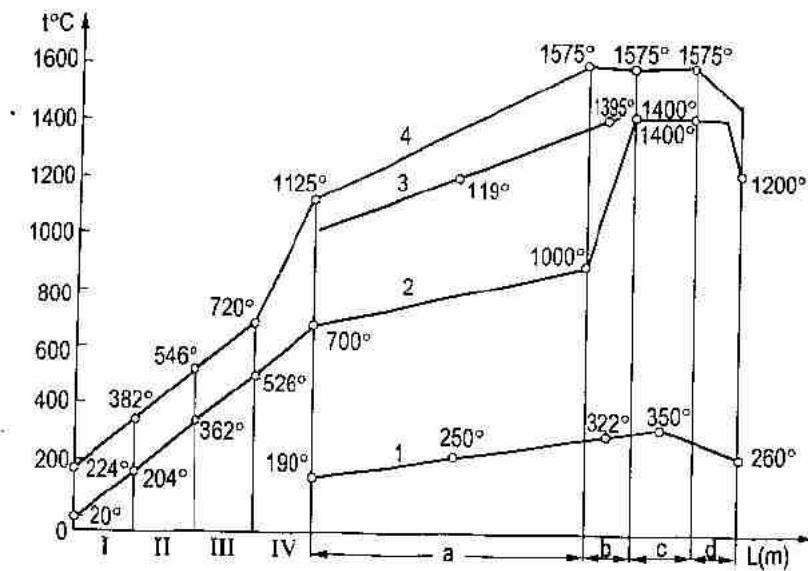
Đặc tính kỹ thuật của một số dạng lò quay có xy clon trao đổi nhiệt đưa ra trong bảng 4.16.

Bảng 4.16. Đặc tính kỹ thuật của lò nung phương pháp khô có cyclon trao đổi nhiệt

Những thông số CB của lò	Liên Xô	CHLB Đức	Nhật Bản	
Kích thước lò, (m)	4×60	3,2×40	5,4×85	5,7×86
Năng suất lò, (tấn/giờ)	35	17	102	125
Nhiệt tiêu tốn riêng, kcal/kg clanhke	800-950	800	750-800	750-800
Số vòng quay, (vòng/ phút)		1,5	1,3	1,3
Động cơ điện, kW	100		270	
Góc nghiêng, độ	3,5		3,5	
Số bệ galê	3	3	4	4
Lượng gió I, (m^3 / giờ)	14.000			
Áp lực gió, mm cột nước	330			
Tốc độ phun, m/s	58-64			
Lượng gió II, m^3 /giờ	17.000	14.400		
Hệ số dư không khí cuối lò	1,15	1,11		
Hệ số dư trước quạt khói	1,64	1,31		
Độ chân không đầu lò (mm cột H_2O)	0,7			1,1
Độ chân không cuối lò, mm cột nước	2-6			5,4
Nhiệt độ khí ra khỏi lò, $^{\circ}C$	960-1050			1004
Nhiệt độ khí ra khỏi cyclon, $^{\circ}C$				
Xyclon bậc 1	810-830			807
Xyclon bậc 2	700-720			660
Xyclon bậc 3	590-610			550
Xyclon bậc 4	370-400			
Nhiệt độ trước quạt khói, $^{\circ}C$	250-280			233
Khí nóng ra khỏi máy làm lạnh, $^{\circ}C$	215			
Nhiệt độ clanhke ra khỏi máy làm lạnh, $^{\circ}C$	100	82		100-130



Hình 4.32: Sơ đồ hệ thống lò nung có thiết bị gia nhiệt sản xuất xi măng thấp alkali.



Hình 4.33: Biểu đồ phân vùng nhiệt của lò quay có cyclon trao đổi nhiệt.

1, I, II, III, IV: Cyclon; a. Phân huỷ các bonát; b. Vùng tỏa nhiệt; c. Vùng thiêu kết; d. Vùng làm lạnh; 1. Nhiệt độ vô lò; 2. Nhiệt độ vật liệu; 3. Nhiệt độ gạch lót lò; 4. Nhiệt độ khí nóng.

b. Hệ thống gia nhiệt sử dụng kết hợp cyclon với thiết bị tiền nung

Hệ thống lò nung với thiết bị gia nhiệt cyclon đã tận dụng được tối đa nhiệt khí thải để đốt nóng vật liệu trước khi đưa vào lò nung, tuy nhiên mức độ phân huỷ đá vôi mới chỉ đạt từ 20- 30%. Để có thể phân huỷ hoàn toàn hợp chất cacbonát trong hệ thống gia nhiệt, người ta đã kết hợp hệ thống trao đổi nhiệt cyclon với tháp tiền nung (hay lò đốt trước). Với hệ thống gia nhiệt này có thể phân huỷ một phần cacbonát hay phân huỷ hoàn toàn cacbonát. Trong trường hợp thứ nhất, mức độ phân huỷ giới hạn khoảng 60- 65% với mức độ tiêu tốn nhiên liệu khoảng 25- 30% trong thiết bị đốt trước. Khi sử dụng thiết bị đốt nóng phân huỷ hoàn toàn, mức độ phân huỷ có thể đạt 90- 95% và tiêu tốn nhiên liệu trong hệ thống này là 60- 65% lượng nhiên liệu sử dụng cho lò quay.

Một số lò nung có thiết bị tiền nung được sử dụng rộng rãi ở Nhật bản, ở Châu Âu như IHI, RSP (Onoda cement), MFC (Mitsubishi), KSV (Kawasaki), Đ (Kobe), F.L Smidh, Humboldt-wedag, Polysius, Fives- Caill Babcock...

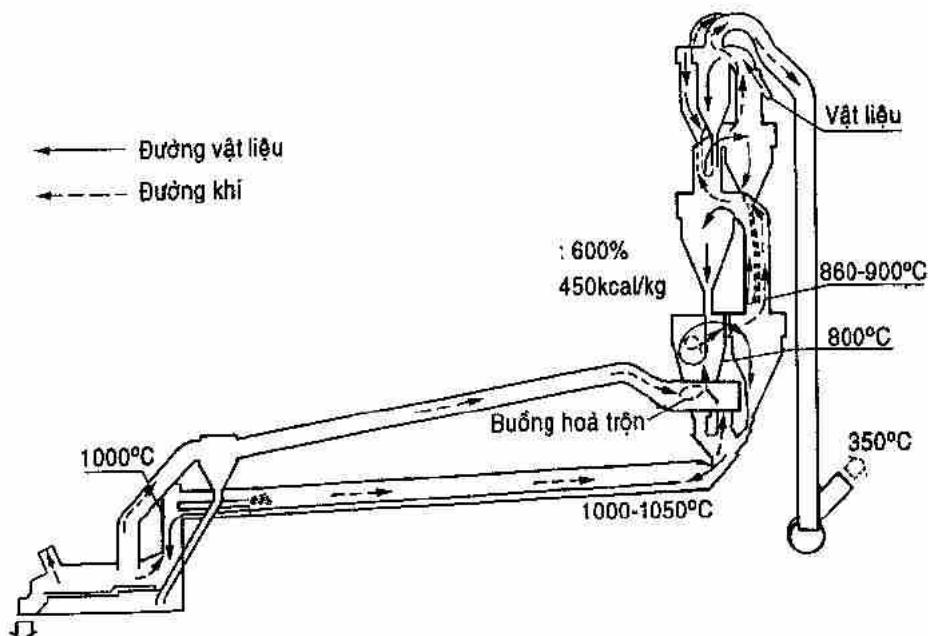
b.1) Hệ thống gia nhiệt SF của IHI (ISHIKAWAJIMA-HARIMA).

Thực chất của hệ thống trao đổi nhiệt mới này hay quá trình gia nhiệt (IHI gọi là quá trình SF) là hầu hết sự đêcanxihoá (phân huỷ đá vôi) của nguyên liệu xảy ra trong lò nung nhanh (Flash furnace) với sự chênh lệch giữa nhiệt độ khí và vật liệu là thấp nhất. Quá trình nung clanhke xảy ra trong lò quay tương đối nhanh với thời gian lưu tương ứng. Trong thiết bị gia nhiệt bình thường, nguyên liệu chỉ được đêcacbonát khoảng 20%, vì vậy hai phần ba chiều dài lò nung là để phân huỷ cacbonát và chỉ có 1/3 sử dụng cho nung clanhke. Trong quá trình nung, sự trao đổi nhiệt hiệu quả trong vùng nung của lò quay hầu như hoàn toàn do bức xạ, nhưng sự trao đổi nhiệt này là không có hiệu quả

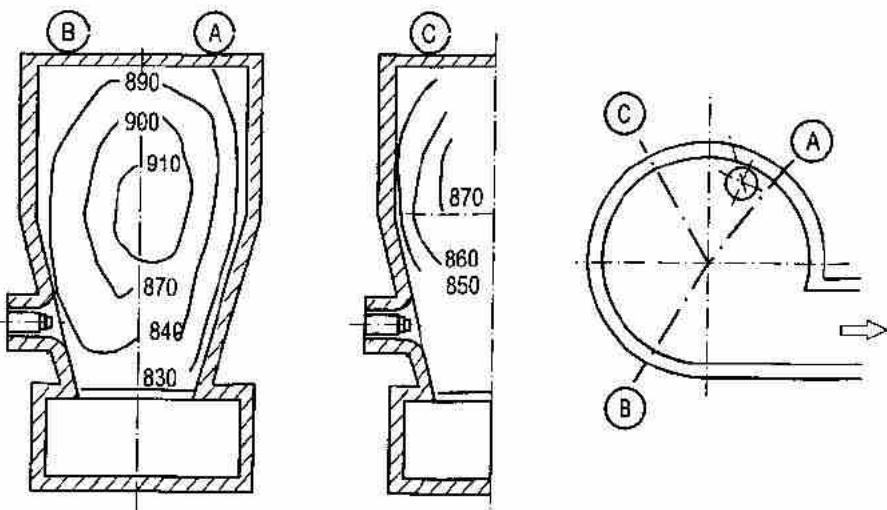
trong vùng lạnh hơn của lò quay. Quá trình trao đổi nhiệt có thể đạt hiệu quả kinh tế lớn hơn khi các hạt vật liệu ở trạng thái lơ lửng trong dòng khí. Quá trình SF giải quyết vấn đề này bằng việc tăng thêm lò nung nhanh (tháp tiền nung). Khi đó vật liệu được phân huỷ đến 90% trước khi đưa vào lò nung. So với các lò nung có thiết bị gia nhiệt thông thường, nhiệt cung cấp cho lò quay có thể giảm đến 50%. Với thiết bị này, chỉ có khoảng 40% nhiên liệu là được đưa vào lò nung, còn lại 60% là đưa vào lò nung nhanh. Sơ đồ lò nung có thiết bị gia nhiệt SF đưa ra ở hình 4.34.

Do sự truyền nhiệt nhanh và mạnh từ khí đến các hạt vật liệu nên tránh được sự dính bết của vật liệu trên thành thiết bị. Mặt khác do khí đi ra từ lò được trộn lẫn với khí đi ra từ làm lạnh社群 và lạnh đi trước khi đi vào nung nhanh, vì vậy các thành phần của khí thoát ra từ lò ngưng tụ trên các hạt vật liệu sau đó quay trở lại lò nung, bởi vậy tránh được sự kết dính trên tường của thiết bị đốt nhanh.

Tháp tiền nung (lò nung nhanh) gồm có buồng xóay trộn (phân thấp) và buồng phản ứng (phân trên). Một phần chủ yếu của khí từ buồng hoả trộn thổi lên dọc theo thành tường của buồng phản ứng cùng với chuyển động xóay của các hạt vật liệu. Hỗn hợp khí và vật liệu này thực hiện nhiều lần trong quá trình đi lên ống dẫn khí ra ngoài. Do việc hoà trộn, vùng áp lực âm tăng lên dọc theo trục của buồng. Hỗn hợp nguyên liệu và nhiên liệu được đưa vào vùng áp lực âm này, vì vậy sự nhào trộn và phân tán của hỗn hợp nguyên liệu và các hạt nhiên liệu với khí xảy ra. Các hạt nhiên liệu được đốt cháy, nhiệt tạo ra được chuyên ngay cho các hạt vật liệu, do đó xảy ra quá trình phân huỷ đá vôi đến 90%. Bởi vậy ngọn lửa phát sáng trong lò quay không nhìn thấy trong thiết bị canxiơ. Thực tế đến 90% nhiệt được truyền bởi lực đối lưu, chỉ khoảng 10% là do bức xạ. Sự phân bố nhiệt của tháp tiền nung SF đưa ra trong hình 4.35.



Hình 4.34. Sơ đồ lò nung có tháp tiền nung SF



Hình 4.35:Sự phân bố nhiệt trong tháp tiễn nung SF

Lò nung nhanh SF năng suất 3500 tấn/ngày đêm có kích thước là 7,4m, với lò 4000 tấn/ngày đêm là 8,2m. Thiết bị gia nhiệt IHI dùng thiết bị canxiner SF có thể sử dụng nhiên liệu là dầu hay than nghiền mịn.

Một số thông số của thiết bị gia nhiệt SF như sau:

STT	Thành phần	Đơn vị	Giá trị
1	- Công suất: + Clanke: + Tiên tốn nhiệt:	tấn/ngày đêm kcal/kg clanke	2000 760
2	- Lò quay: + Kích thước: + Tốc độ quay: + Mô tơ:	m vòng/phút mã lực	$3,8 \times 53,3$ 3,3 - 0,8 300
3	- Tháp trao đổi nhiệt: + Rộng: + Dài: + Cao:	m m	13,4 16,0 85,3
4	- Thiết bị làm lạnh clanke: + Chiều rộng của ghi: + Chiều dài của ghi:	m m	2,4 20,4
5	- Quạt ID: + Công suất: + Áp lực: + Mô tơ:	$m^3/\text{phút}$ mm H ₂ O mã lực	4400 985 1540

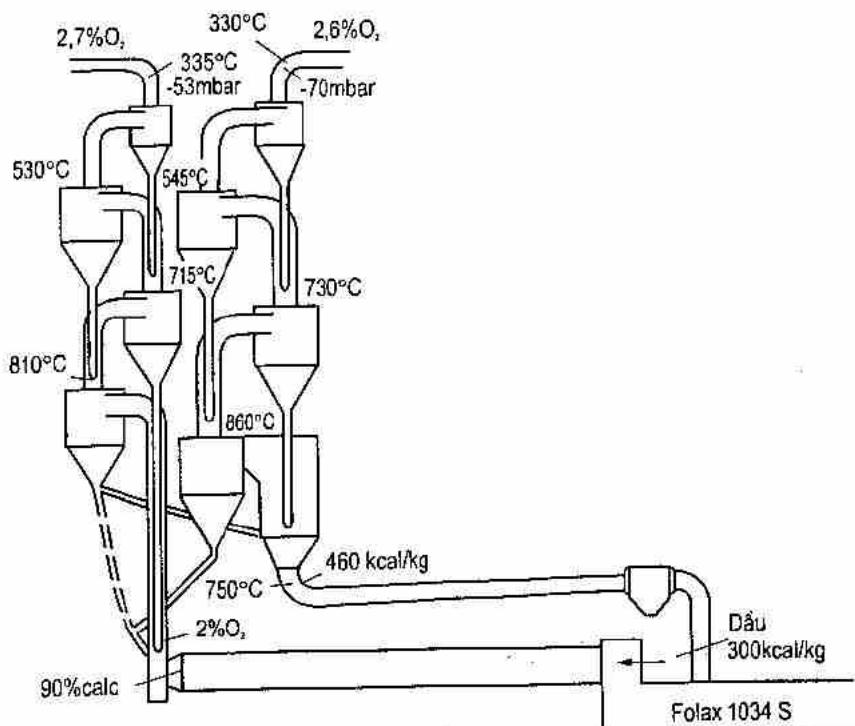
b.2) Hệ thống gia nhiệt với thiết bị tiền nung F.L Smít

Thiết bị tiền nung của F.L Smít (FLS) được áp dụng cho điều kiện nguyên vật liệu khác nhau. Một số hệ thống nung trước đã được sử dụng trong các nhà máy xi măng trên thế giới như thiết bị tiền nung FLS có ống đốt nóng hỗn hợp nguyên liệu riêng, hệ thống tiền nung FLS cho xi măng thấp alkali.

Thiết bị tiền nung FLS có ống đốt nóng hỗn hợp nguyên liệu riêng:

Hệ thống đốt trước này được đặc trưng bằng ống dẫn khí đặc biệt chuyển khí nóng từ thiết bị làm lạnh clanhke đến thiết bị nung riêng. Với các nhà máy có công suất lớn, thiết bị gia nhiệt hỗn hợp nguyên liệu khô được thiết kế như 2 hệ thống. Không khí đi ra từ thiết bị gia nhiệt và khí đi ra từ lò quay được dẫn đến ống gia nhiệt riêng. Hệ thống này có ưu điểm như kích thước lò giảm đi đáng kể, thiết bị gia nhiệt có thể được cung cấp không khí nóng từ thiết bị làm lạnh có nhiệt độ khoảng 900°C và có thể kiểm tra được hoàn toàn không khí cháy, mức độ phân huỷ đá vôi đạt 90- 95%, thao tác thuận lợi, đảm bảo hoạt động ổn định của lò và dễ dàng tách ra clo, alkali và sunfua mà mất nhiệt không lớn.

Hình 4.36 đưa ra sơ đồ của hệ thống nung trước FLS với hai đường gia nhiệt hỗn hợp nguyên liệu riêng biệt. Công suất của ống gia nhiệt có thể lên tới 10.000 tấn/ ngày đêm.



Hình 4.36: Sơ đồ gia nhiệt FLS với hai hệ thống song song.

Hệ thống nung trước FLS cho xi măng thấp alkali

Khi yêu cầu clanhke có hàm lượng alkali thấp, người ta sử dụng hệ thống FLS hình 4.37. Khi đó quá trình nung trước được thực hiện trong một hệ thống gồm thiết bị đốt trước và thiết bị gia nhiệt 4 bậc làm việc hoàn toàn độc lập với khí lò nung. Khí thoát ra của lò nung không được sử dụng trong thiết bị gia nhiệt mà được làm lạnh và làm sạch trong thiết bị lọc bụi riêng. Hệ thống lò với thiết bị nung trước riêng biệt, khí thoát ra từ lò nung chứa tất cả các thành phần dễ bốc hơi trong vùng nung không được sử dụng cho thiết bị gia nhiệt. Hệ thống này yêu cầu tiêu tốn nhiệt cao hơn. Đặc tính của FLS của hệ thống đốt trước cho xi măng thấp alkali đưa ra trong bảng 4.17.

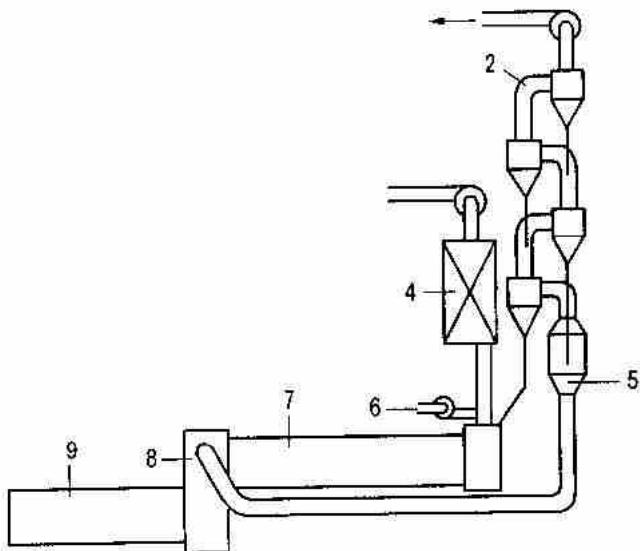
Trong quá trình nung clanhke trong lò quay với hệ thống thiết bị gia nhiệt, các thành phần bốc hơi có sự chuyển động tuần hoàn. Tuy nhiên lò quay có thiết bị gia công nhiệt bốn bậc thông thường có sự tuần hoàn của các thành phần này lớn hơn so với hệ thống gia nhiệt có thiết bị nung trước không sử dụng khí thải đi ra từ lò nung. Như vậy clanhke của hệ thống lò quay có thiết bị gia nhiệt không sử dụng khí thải đi ra từ đầu lò nung có hàm lượng alkali, clo và SO₃ thấp hơn.

Bảng 4.17. Đặc tính của hệ thống FLS cho xi măng thấp alkali

Năng suất Tấn/24 giờ	1900	2800	3200	3800	4500	5200	6300	7200	8300	9400
Bậc 1	2	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Bậc 2	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Bậc 3	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Bậc 4	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Số hệ thống	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
K.thước cyclone										
Bậc 1 mm	4350	3950	4150	4350	4750	5000	5250	5500	6000	6600
Bậc 2-3-4 mm	6600	6000	6300	6600	6900	7200	7600	8000	8400	8800
Lò nung (m ³)										
D trong	3,95	4,35	4,55	4,75	5,0	5,25	5,5	5,75	6	6,3
L hiệu dụng	56	66	68	75	80	83	89	92	96	98
Loại thiết bị làm lạnh FOLAX	720	924	928	1030	1034	1040	1240	1244	1250	1350

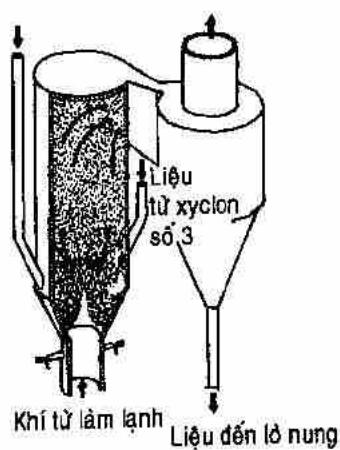
Tháp tiền nung FLS được đưa ra trong hình 4.38. Đặc tính cơ bản của thiết bị nung trước này là trộn lẫn nguyên liệu và nhiên liệu trước khi trộn lẫn với không khí cháy. Thiết bị nung trước này có thể làm việc với tất cả các loại nhiên liệu. Không khí cháy đưa vào từ hệ thống thiết bị làm lạnh clanhke có nhiệt độ khoảng 900°C. Không khí

trong thiết bị tiền nung có sự giảm áp từ đầu vào đến đầu ra của thiết bị là thấp. Phối liệu được đốt nóng đến nhiệt độ khoảng 750°C được nạp vào thiết bị nung trước qua ống dẫn ở phía dưới của thiết bị. Nhiên liệu được cung cấp vào qua phần hình côn của thiết bị và trộn lẫn với phối liệu. Sự cháy của nhiên liệu xảy ra ở đáy của thiết bị tiền nung. Nhiệt trong thiết bị nung trước một phần đốt nóng vật liệu đến nhiệt độ phân huỷ đá vôi, một phần khác đẩy nhanh quá trình phân huỷ. Mức độ phân huỷ của đá vôi đạt 90- 95% và có nhiệt độ nạp vào lò khoảng $900- 950^{\circ}\text{C}$. Tiêu tốn nhiên liệu của thiết bị tiền nung khoảng 550 kcal/kg clanhke và ảnh hưởng đến mức độ phân huỷ đá vôi và đến quá trình sản xuất clanhke (hình 4.39). Năng suất của lò nung phụ thuộc vào nhiều nhân tố như loại nhiên liệu, khả năng nung của hỗn hợp phối liệu, nhiệt độ nung... có thể dao động trong giới hạn nhất định. Kích thước của hệ thống đốt trước FLS với thiết bị đốt nóng riêng biệt đưa ra trong bảng 4.18.



Hình 4-37: Sơ đồ hệ thống
gia nhiệt FLS sản xuất
xi măng thấp alkali.

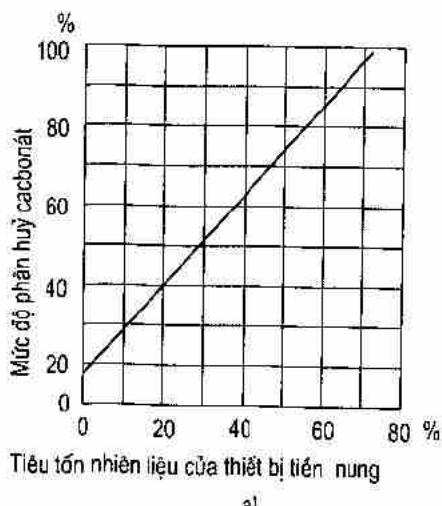
1. Khí thải; 2. Ống dẫn khí giữa các cyclon; 3. Khí thải từ lò nung;
4. Lọc bụi; 5. Thiết bị FLS; 6. Ống dẫn khí từ lò nung; 7. Lò quay;
8. Thu hồi khí từ thiết bị làm lạnh;
9. Thiết bị làm lạnh.



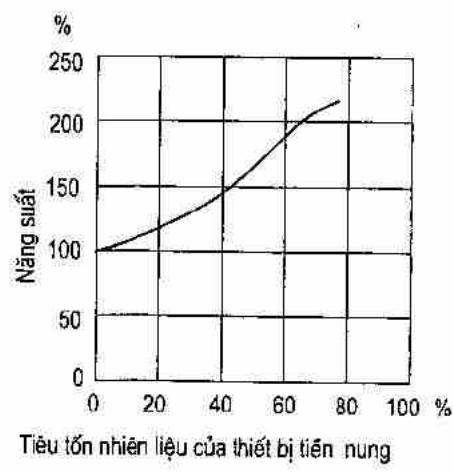
Hình 4-38: Tháp tiền
nung FLS

**Bảng 4.18: Kích thước của hệ thống FLS
với thiết bị đốt nóng riêng biệt**

Năng suất tấn/24 giờ	1900	2200	2800	3200	3800	4500	5200	6300	7200	8300	9400
Bậc trên cùng	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
Bậc 2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Bậc 3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Bậc 4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Số nhánh	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Bậc trên mm	3150	3300	3450	3600	3950	4150	4350	4750	5000	5250	5500
Bậc 2-3-4	4550	4750	5250	5500	6000	6300	6600	6900	7200	7600	8000
Lò nung (m)											
D trong	3,95	4,15	4,35	4,55	4,75	5,0	5,25	5,5	5,75	6,0	6,3
Ch. dài hiệu quả	56	58	66	68	75	80	83	89	92	98	98
Loại	720	820	924	828	1030	1034	1040	1240	1244	1250	1350



a)



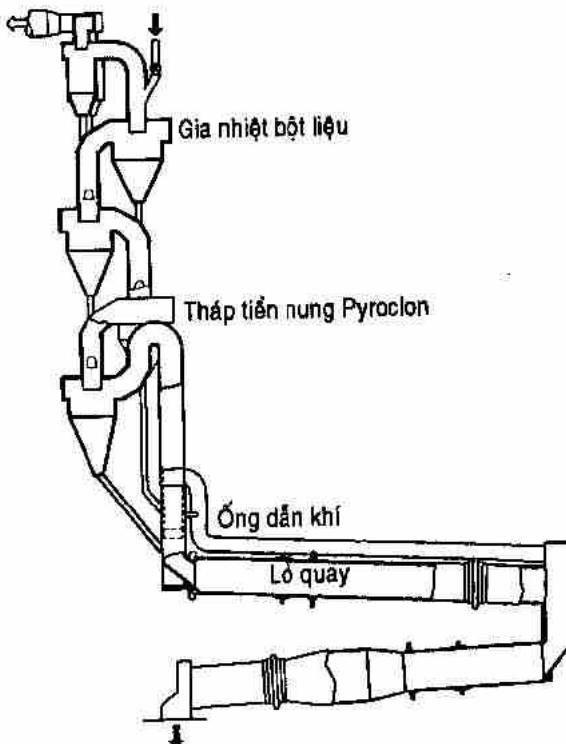
b)

**Hình 4.39: Ảnh hưởng của tiêu tốn nhiên liệu
trong FLS đến mức độ phân huỷ cacbonát và năng suất lò nung.**

- a) Quan hệ giữa tiêu tốn nhiên liệu và mức độ phân huỷ cacbonát;
- b) Quan hệ giữa tiêu tốn nhiên liệu và năng suất lò,

b.3. Hệ thống nung trước Pyroclon AG WEDAG HUBOLDT KHD:

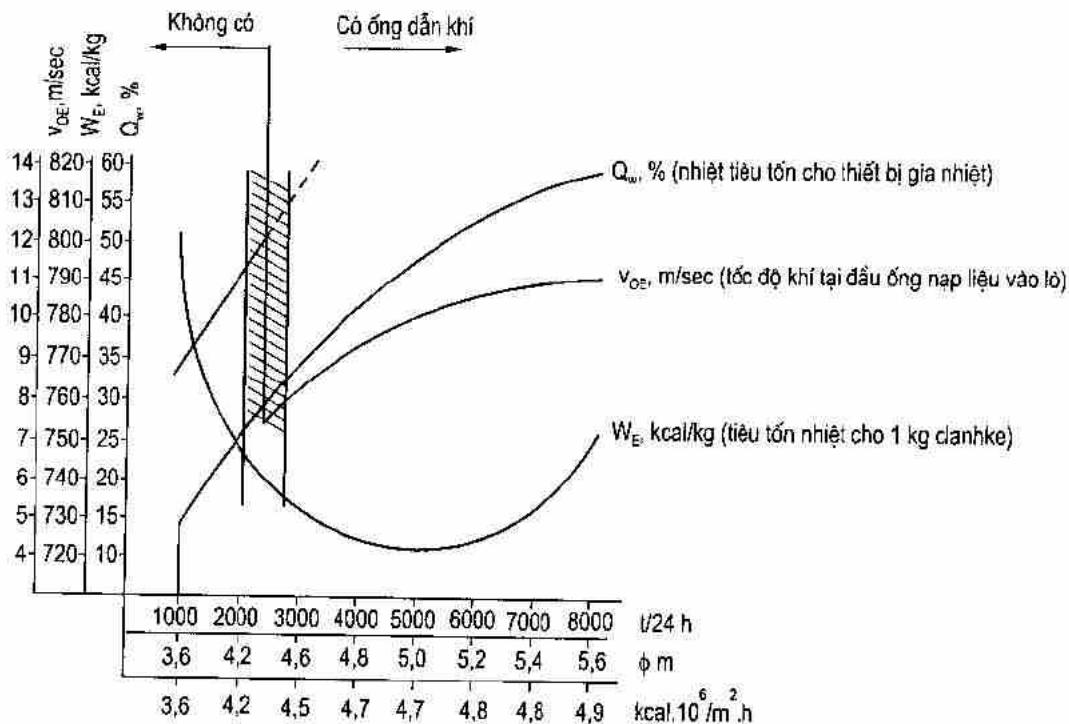
Hệ thống nung trước này sử dụng hai loại thiết bị nung trước là Pyroclon R thông thường và Pyroclon loại đặc biệt S. Sơ đồ lò nung với thiết bị tiền nung Pyroclon R của hãng KHD Humboldt Wedag AG chỉ ra trên hình 4.40.



Hình 4.40: Sơ đồ hệ thống
lò nung có hệ thống gia
nhiệt Pyroclon.

Việc sử dụng dạng thiết bị gia nhiệt này hay khác phụ thuộc vào các điều kiện khác nhau. Kích thước lò có thể giảm với việc tăng mức độ phân huỷ thực hiện trong thiết bị gia nhiệt. Việc phân huỷ gần như hoàn toàn có thể đạt được trong thiết bị gia nhiệt nếu 65% lượng nhiên liệu yêu cầu là cung cấp cho hệ thống gia nhiệt. Vì vậy diện tích cắt ngang của không gian lò quay có thể giảm đến 65- 70%. Do đó với lò có năng suất đến 8000 tấn/ngày đêm, đường kính lò nung không vượt quá 5,6m. Tuy nhiên điều này yêu cầu chuyển không khí cháy từ làm lạnh clanhke trực tiếp đến thiết bị tiền nung, thể tích khí trong lò quay có thể cao. Sự giảm kích thước lò quay làm giảm đáng kể mất mát nhiệt do bức xạ, tuy nhiên nếu làm giảm kích thước lò thấp hơn kích thước tối thiểu thì hiệu quả lại giảm đi. Ví dụ nhà máy thiết kế với năng suất 1500 tấn/ ngày đêm, với 65% nhiên liệu được cung cấp cho thiết bị tiền nung, đường kính lò là 3,2m và một phần không khí làm lạnh clanhke được cung cấp cho thiết bị tiền nung. Loại thiết bị này chỉ ra đường nhiệt trong vùng nung không thuận lợi biểu thị bằng $\text{kcal}/\text{m}^2 \text{ lò nung}$, không giảm được vốn đầu tư do ống dẫn khí cách nhiệt yêu cầu giá đầu tư cao.

Với thiết bị nung trước Pyroclon có thể sử dụng nhiên liệu rắn, nhiên liệu lỏng và nhiên liệu khí. Với các nhà máy xi măng có năng suất từ 1000 đến 8000 tấn/ ngày đêm, tiêu tốn nhiệt phụ thuộc vào kích thước nhà máy, lượng nhiên liệu. Một số đặc tính của hệ thống gia nhiệt Pyroclon như chỉ ra trên hình 4.41. Nhiệt tiêu thụ tối thiểu có thể đạt được với các nhà máy có năng suất 4000- 5000 tấn/ngày đêm, với kích thước lò 4,8 đến 5m, tải trọng nhiệt W_E của vùng nung là $4,7 \cdot 10^6 \text{ kcal}/\text{m}^2 \cdot \text{giờ}$.



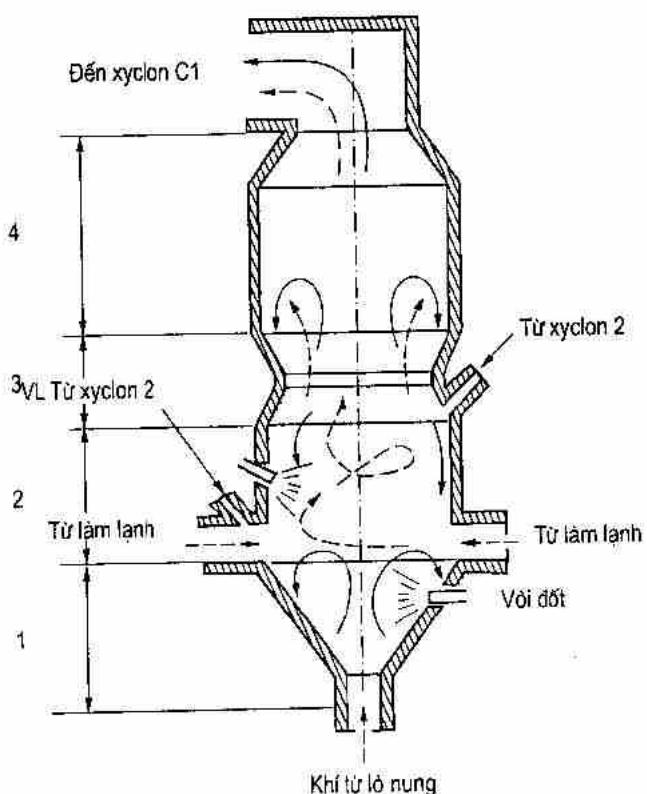
Hình 4.41: Các đặc tính của hệ thống gia nhiệt Pyroclon.

b.4. Thiết bị tiền nung KSV của Kawasaki (Nhật bản)

KSV (Kawasaki Spouted bed and Voutex chamber) là hệ thống thiết bị phân huỷ cacbonát canxi đã được phát triển bởi ngành công nghiệp nặng Kawasaki, Nhật bản. KSV gồm lò nung canxi đặt ở phần bên dưới của thiết bị gia nhiệt (SP). Lò nung này là sự kết hợp của hệ thống vòi phun và buồng xoáy. Trong hệ thống này, quá trình phân huỷ xảy ra hầu như hoàn toàn trong hệ thống gia nhiệt làm việc kết hợp với thiết bị tiền nung KSV. Thiết bị KSV làm tăng công suất lò quay 2- 2,5 lần so với thiết bị SP thông thường. Chiều dài của lò quay có thiết bị KSV ngắn hơn khoảng 37% so với lò quay có thiết bị SP. Hình 4.42 chỉ ra sơ đồ của thiết bị tiền nung KSV.

Buồng phun gồm ống thắt và buồng dạng xilanh nạp vật liệu vào thiết bị. Buồng xoáy là phần mở rộng buồng vòi phun. Trong buồng xoáy có hai cửa: một đưa không khí từ lò nung, một dẫn khí từ thiết bị làm lạnh và nguyên liệu từ cyclon C2 đi vào. Trong thiết bị KSV, tốc độ dòng khí trong ống dẫn khoảng 20-30m/s, khi đi vào phần buồng phun, tốc độ khí chỉ khoảng 5- 10m/s.

Một phần của hỗn hợp nguyên liệu được thổi từ buồng phun vào buồng xoáy nhào trộn ngay lập tức với khí lò có nhiệt độ 1000- 1100°C từ lò quay đi vào phần thấp nhất của buồng xoáy. Tại đây xảy ra quá trình phân huỷ đá vôi. Hỗn hợp vật liệu đã phân huỷ được dòng khí đưa lên phần trên của buồng xoáy. Để hiệu quả nhào trộn tốt hơn, khí phụ có thể được đưa vào phần thấp nhất của buồng phun. Một số đặc tính kỹ thuật của hệ thống tiền nung KSV đưa ra như sau:



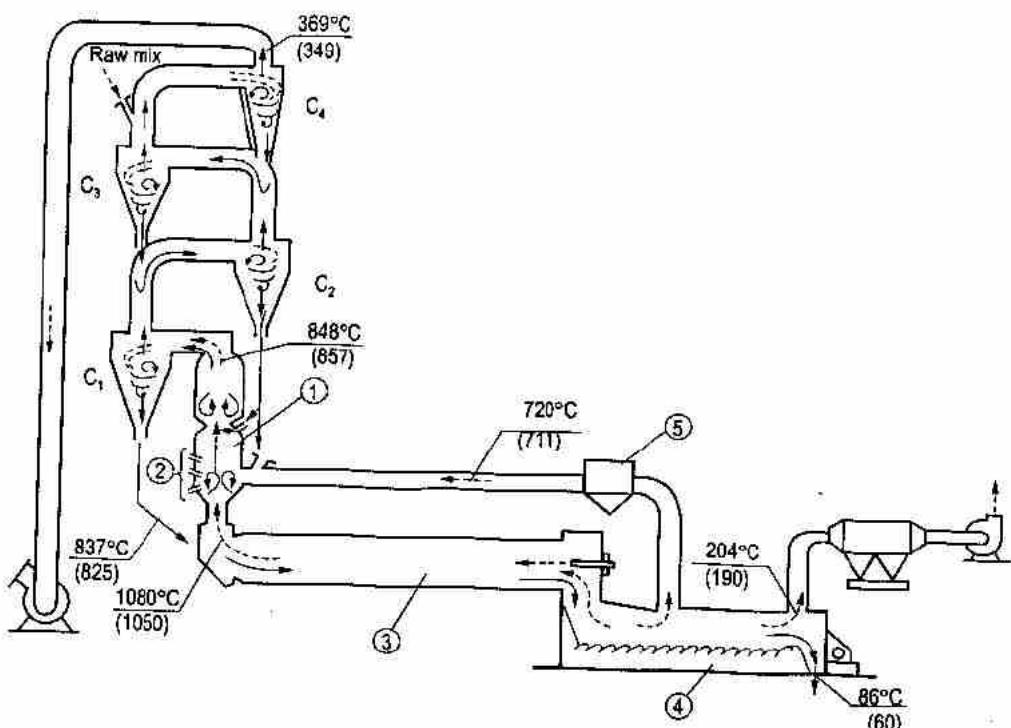
Hình 4.42: Sơ đồ
động học của tháp
tiền nung KSV

Đặc tính kỹ thuật của hệ thống tiền nung KSV

TT	Thành phần	Đơn vị	Giá trị
1	- Thiết bị tiền nung của Kawasaki, Nhật bản + Công suất: + Kích thước: + Số lượng	tấn/ngày đêm m cái	8500 6.8×17.7 2
2	- Cyclon + Cyclon 1 : 2 cái + Cyclon 2 : 4 cái + Cyclon 3 : 2 cái + Cyclon 4 (cyclon phía trên): 4 cái	m m m m	9,5 6,2 8,3 5,1
3	- Lò quay cung cấp bởi Ubeekonsan + Năng suất + Kích thước + Góc nghiêng	tấn/ngày đêm m %	8400 6.2×105 4,5
4	- Thiết bị làm lạnh FULLER thẳng đứng + Bề mặt làm lạnh: 240 + Năng suất	m^2 tấn/ngày đêm	240 10.000

TT	Thành phần	Đơn vị	Giá trị
5	Các số liệu làm việc:		
	- Công suất	tấn/ngày đêm	8920
	- Phân chia đầu nặng:	mm H ₂ O	985
	+ Lò quay:	%	41
	+ KSV:	%	59
	- Phân huỷ đá vôi tại ống dẫn ra từ lò:	%	85 - 90
Cân bằng nhiệt:			
	- <i>Nhiệt cung cấp:</i>	kcal/kg clanhke	
	+ Nhiệt cháy của nhiên liệu và khí thải:		745
	+ Nhiệt mang vào do nhiên liệu:		3,1
	+ Nhiệt do vật liệu mang vào:		5,0
	Tổng cộng:	kcal/kg clanhke	753,1
	- <i>Nhiệt chi</i>	kcal/kg clanhke	
	+ Nhiệt lí thuyết để nung clanhke:		425,4
	+ Nhiệt của clanhke:		14,8
	+ Nhiệt của khí làm lạnh calnhke:		98,9
	+ Nhiệt bốc âm trong nguyên liệu:		2,7
	+ Nhiệt của khí thoát ra:		154,0

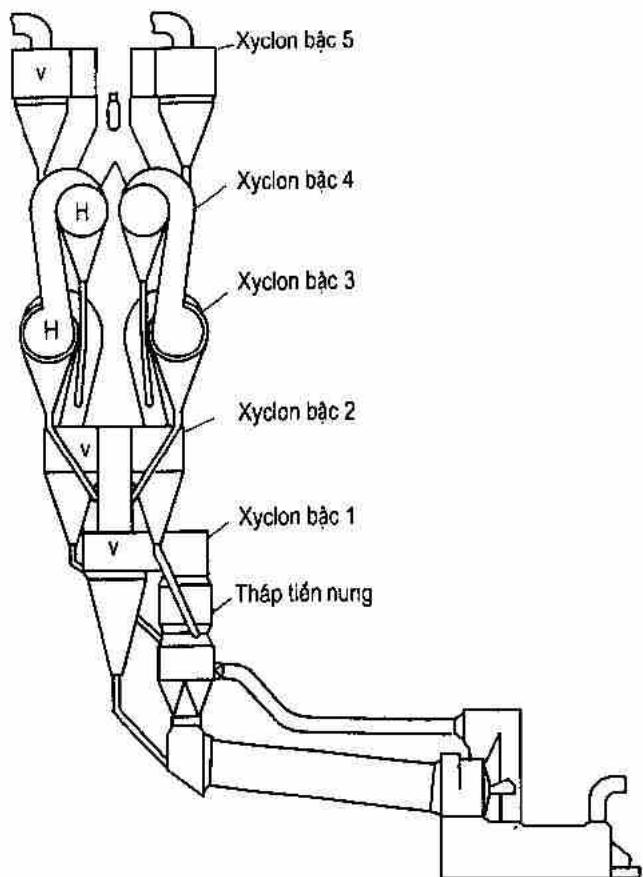
Sơ đồ công nghệ hệ thống lò nung có thiết bị nung trước KSV đưa ra trên hình 4.43.



Hình 4.43: Sơ đồ làm việc của hệ thống lò nung có thiết bị gia nhiệt KSV
1. Tháp tiền nung KSV; 2. Vòi đốt; 3. Lò quay; 4. Thiết bị làm lạnh; 5. Buồng thu bụi.

b.5. Hệ thống KS-5 của công ty Kawasaki Nhật Bản:

Đây là hệ thống gia nhiệt 5 giai đoạn mới của Kawasaki tiêu tốn nhiệt và năng lượng thấp dựa trên nguyên tắc như của hệ thống KSV. Đặc điểm nổi bật nhất của hệ thống này là việc sử dụng cyclon nằm ngang cho các giai đoạn trung gian thay thế các cyclon thông dụng. Mỗi giai đoạn có cấu tạo liên hợp, vì vậy sự mất nhiệt do bức xạ có thể giảm đi đến một nửa so với cyclon thông thường. Tốc độ của dòng khí trong cyclon nằm ngang có thể tăng gấp 2-3 lần so với biểu đồ bình thường (4-4,5m/s), vì vậy đường kính cyclon có thể chỉ bằng khoảng 70% đường kính cyclon thẳng đứng, do đó giảm được chiều cao của cyclon. Với hệ thống này cho phép tiết kiệm đến 4% nhiên liệu, nhiệt độ khí thải thấp hơn khoảng 40°C , vì vậy tiết kiệm được nhiệt. Tiêu tốn năng lượng của quạt ID giảm khoảng 0,44 kWgiờ/kg clanhke. Tiêu tốn nhiệt của nhà máy sử dụng hệ thống này với năng suất 2400 tấn khoảng 725 kcal/kg clanhke. Sơ đồ của hệ thống trao đổi nhiệt sử dụng cyclon thẳng đứng và nằm ngang đưa ra trên hình 4.44.



Hình 4.44: Hệ thống gia nhiệt KS-5 với cyclon thẳng đứng và nằm ngang

c. Thiết bị canxitato

Thiết bị canxitato là thiết bị trao đổi nhiệt ngoài lò quay nung clanhke xi măng làm nhiệm vụ chính là sấy và đê hydrat hoá phôi liệu dạng viên trước khi đưa vào lò nung. Phôi liệu đưa vào lò thường có độ ẩm từ 12÷14%, kích thước viên từ 10÷30 mm. Để tạo hạt phôi liệu có thể sử dụng máy tạo hạt hình đĩa hay hình ống.

c.1) Máy tạo hạt hình đĩa (hình 4.45)

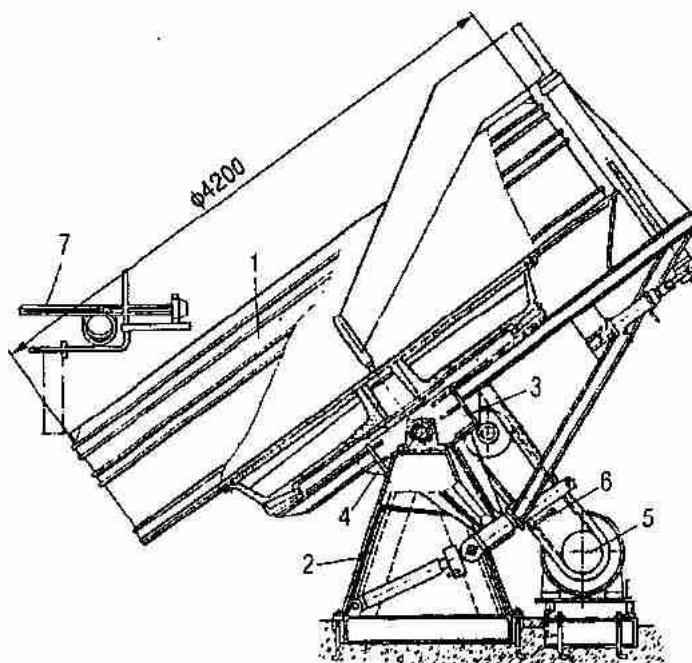
Cấu tạo của máy tạo hạt gồm đĩa quay 1 quay tròn tựa trên bệ 2, qua giá đĩa 3 có thể điều chỉnh góc nghiêng nhờ ổ tựa 4 qua hệ thống 6. Đĩa quay nhờ động cơ 5 chuyển động qua hệ thống bánh răng. Phôi liệu được đưa vào bộ phận tiếp liệu 7 và được làm ẩm nhờ nước đưa vào qua ống dẫn. Ngoài ra trên đĩa còn hệ thống cánh gạt để gạt phôi liệu và tránh bám dính.

Khi đĩa quay, bột phôi liệu được nâng lên đến một độ cao nào đó, nhờ nước phun vào theo ống dẫn, bột phôi liệu dính lại tạo thành viên nhỏ, khi đĩa quay các viên này lại tiếp tục dính thêm bột phôi liệu và kích thước tăng dần lên, sau đó lăn qua thành đĩa ra ngoài. Kích thước viên phôi liệu tạo thành phụ thuộc vào tốc độ quay của đĩa, góc nghiêng, độ ẩm và lượng phôi liệu đưa vào đĩa, chiều cao thành đĩa. Khi tốc độ quay của đĩa càng lớn, góc nghiêng càng lớn, độ ẩm càng nhỏ và lượng bột đưa vào càng nhiều thì kích thước viên phôi liệu càng nhỏ, năng suất của đĩa càng cao, cường độ của viên phôi liệu càng thấp. Thông thường kích thước viên phôi liệu ra khỏi máy tạo hạt từ $10\div30$ mm.

c.2. Thiết bị canxitator (hình 4.46)

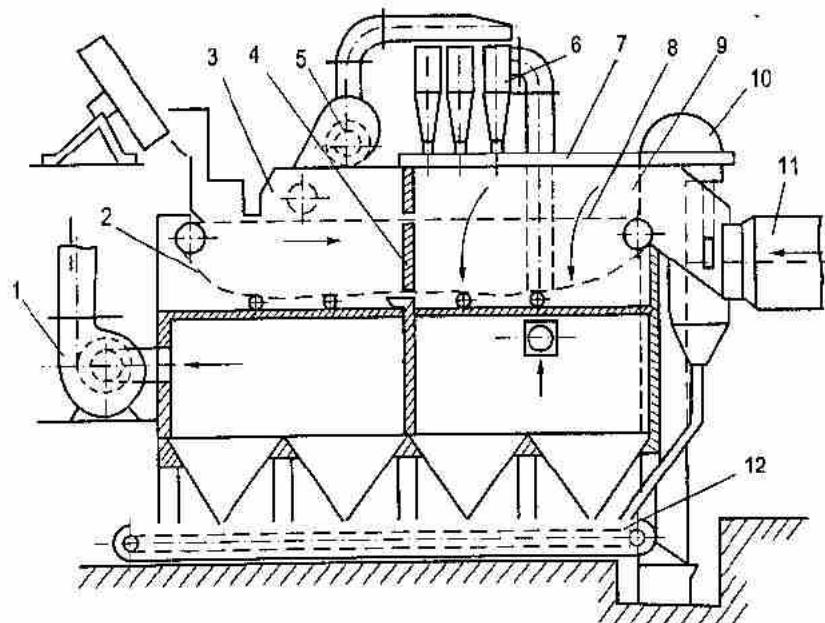
Thiết bị canxitator sử dụng nhiệt khí thải lò nung để đốt nóng vật liệu trước khi vào lò, vì vậy tận dụng được nhiệt khí thải, giảm tiêu tốn nhiên liệu khi nung clanhke xi măng trong lò quay.

Cấu tạo của thiết bị gồm có lưới gang 2 chuyển động trong buồng 3 và 9 với tốc độ $30\div50$ m/giờ. Giữa hai buồng 3 và 9 được phân tách bởi vách ngăn 4 có khe hở để băng tải truyền đi qua. Bột phôi liệu sau khi tạo hạt ở máy tạo hình đĩa (hay hình ống) được rải trên lưới gang một lớp dày $15\div20$ cm. Phía dưới hai buồng là hệ thống bunker để thu hồi bột phôi liệu lọt qua lưới gang và đưa xuống băng tải 12 để đưa trở lại lò nung. Khi lưới gang 2 chuyển động từ ngăn 3 sang ngăn 9, phôi liệu dạng hạt trên lưới gang cũng chuyển động theo thì không khí nóng từ lò nung 11 đi ra có nhiệt độ $1000\div1100^{\circ}\text{C}$ đi ngược lại từ ngăn 9 sang ngăn 3. Đầu tiên trong ngăn 3 vật liệu tiếp xúc với không khí ở



Hình 4.45: Máy tạo hạt hình đĩa.

ngăn 9 đi sang đi từ trên xuống dưới qua lớp vật liệu để đốt nóng vật liệu, sau đó không khí nóng được quạt hút 1 đẩy ra ngoài qua ống khói có nhiệt độ $100\div150^{\circ}\text{C}$. Tiếp theo phôi liệu được lưới gang đưa sang buồng 9 tiếp xúc với không khí nóng từ lò nung đi qua lớp vật liệu từ trên xuống dưới. Tại đây vật liệu được đốt nóng và xảy ra quá trình đốt hydrat hóa các thành phần của phôi liệu, đến cuối buồng 9, nhiệt độ hạt phôi liệu đạt xấp xỉ 800°C và được chuyển vào lò nung. Không khí nóng trong buồng 9 theo ống dẫn vào cyclon lọc bụi 6 nhờ quạt hút 5 đẩy sang phía trên ngăn 3. Bột phôi liệu thu hồi ở cyclon 6 được vít tải 7 đưa vào lò nung. Như vậy khi vật liệu chuyển động từ ngăn 3 sang ngăn 9 chúng được đốt nóng dần từ nhiệt độ thường đến gần 800°C , và trong phôi liệu xảy ra quá trình mất nước lý học, nước hóa học (để hydrat hóa), cháy các tạp chất hữu cơ. Không khí nóng đi ra từ lò có nhiệt độ cao được trao đổi nhiệt ở ngăn buồng 9, sau đó đi sang ngăn buồng 3 có nhiệt độ giảm dần và được khai thải ra ngoài trời có nhiệt độ $100\div150^{\circ}\text{C}$. Khi thiết bị canxitator được chia làm nhiều buồng thì hiệu suất trao đổi nhiệt của không khí nóng và vật liệu càng cao.



Hình 4.46: Thiết bị canxitator.

Trong lò quay, các hạt phôi liệu từ thiết bị canxitator đi sang xảy ra các quá trình biến đổi tương tự như trong lò quay phương pháp khô và ướt. Tuy nhiên do hệ thống gia nhiệt canxitator chỉ đốt nóng phôi liệu đến nhiệt độ khoảng 800°C , khi đó chỉ có đất sét bị phân hủy, còn quá trình phân hủy đá vôi xảy ra hầu hết trong lò quay. Nhược điểm của lò nung sử dụng canxitator chưa tận dụng được tối đa nhiệt khí thải, năng suất thấp, tiêu tốn nhiệt cho 1 kg clanhke cao, phôi liệu cần phải vê viên nên vừa tiêu tốn nhiệt để sấy, vừa phức tạp thêm dây chuyển công nghệ. Thông thường lò nung có thiết bị

canxiton có năng suất từ 1000÷1800 tấn/ngày đêm. Lò nung có thiết bị canxiton có năng suất 1800 tấn/ngày đêm có kích thước 5x85 m, diện tích lưỡi gang đến 200 m², tiêu tốn nhiệt từ 900÷1000 kcal/kg clanhke.

4.2.3.4.2. Sản xuất xi măng poóc lăng theo dây chuyền công nghệ lò đứng

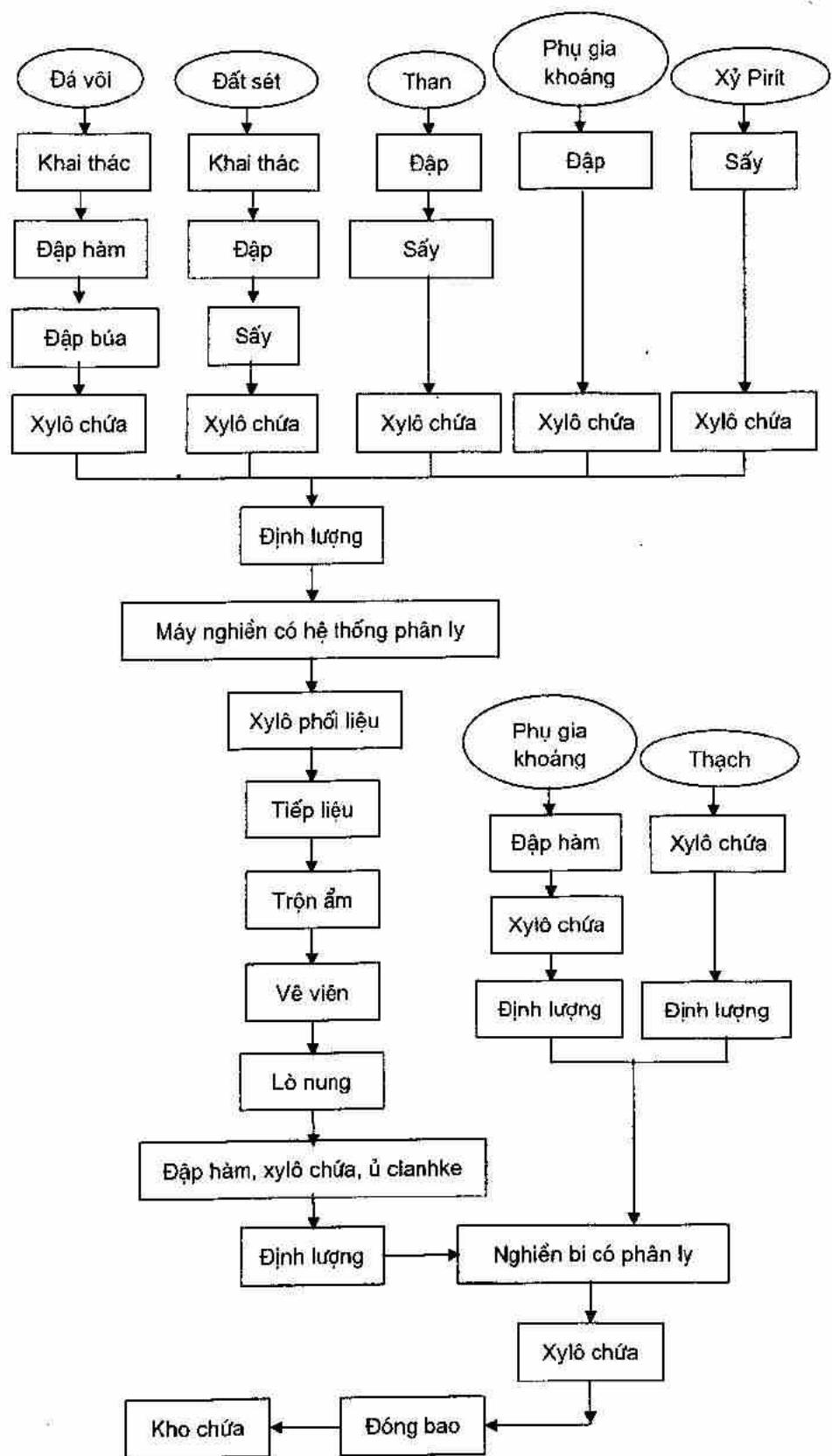
Ở nước ta hiện nay xi măng được sản xuất theo dây chuyền công nghệ lò đứng chiếm tỷ trọng khoảng 20% tổng lượng xi măng cung cấp cho thị trường hàng năm. Do điều kiện địa lý phức tạp, cơ sở hạ tầng còn thấp, sự phân bố nguyên liệu không đồng đều giữa các vùng vì thế xi măng lò đứng đang góp phần đáng kể đáp ứng nhu cầu xi măng trong xây dựng trên khắp mọi miền đất nước. Trong thời gian, qua với việc đầu tư xây dựng các nhà máy xi măng lò đứng có mức độ cơ giới hóa cao của Trung Quốc thay thế các nhà máy xi măng lò đứng có mức độ cơ giới hóa thấp, sản lượng và chất lượng xi măng lò đứng ở nước ta tăng lên đáng kể. Hiện nay các nhà máy xi măng lò đứng được sản xuất theo phương pháp khô, phôi liệu đen trên dây chuyền cơ giới hóa. Sơ đồ dây chuyền công nghệ tổng quát được đưa ra như hình 4.47.

Phương pháp nghiên lăn than và hỗn hợp nguyên liệu trong máy nghiên bi có ưu điểm là độ đồng đều của nguyên liệu và nhiên liệu cao, vì vậy thành phần clanhke tương đối đồng nhất. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là tiêu tốn nhiệt để sấy than, yêu cầu quạt áp lực cao để quá trình cháy được triệt để và năng suất máy nghiên liệu thấp.

Phương pháp nghiên riêng phôi liệu sau đó trộn lăn với than trước khi tạo viên phôi liệu có ưu điểm là làm tăng suất của máy nghiên, giảm được tiêu tốn nhiên liệu và mất mát khi sấy than, nhưng độ đồng đều của hỗn hợp nguyên liệu và than kém, thành phần hóa học clanhke không đồng nhất. Than khi đưa vào trộn với bột phôi liệu phải được đập đến kích thước nhỏ hơn 5 mm, độ ẩm có thể tới 7÷8%. Tuy nhiên phương pháp này có nhược điểm là sự phân tán của tro trong clanhke kém làm ảnh hưởng xấu đến chất lượng clanhke. Hiện nay các nhà máy xi măng lò đứng chủ yếu sử dụng phương pháp nghiên lăn.

Trong lò đứng nung luyện clanhke xi măng, tuỳ thuộc vào mức độ cơ giới hóa của lò, phương pháp nung luyện mà tiêu tốn nhiệt để điều chế 1 kg clanhke khác nhau. Đối với các lò có mức độ cơ giới hóa cao, sử dụng quy trình nung thâm mặt thì tiêu tốn nhiệt thấp, khoảng 900÷1100 kcal/kg clanhke. Để giảm mức độ không ổn định trong sản xuất, xi măng lò đứng sử dụng lò nung có mức độ cơ giới hóa thấp, trước đây người ta sử dụng phương pháp nung hồng mặt tiêu tốn nhiên liệu lớn khoảng 1700 +1800 kcal/ kg clanhke. Hiện nay ở nước ta các nhà máy xi măng lò đứng sử dụng lò Trung Quốc có kích thước D = 1,8÷3,0m, H = 8÷12m, có mức độ cơ giới hóa đạt từ 80÷90% và tự động hoá đến 30%.

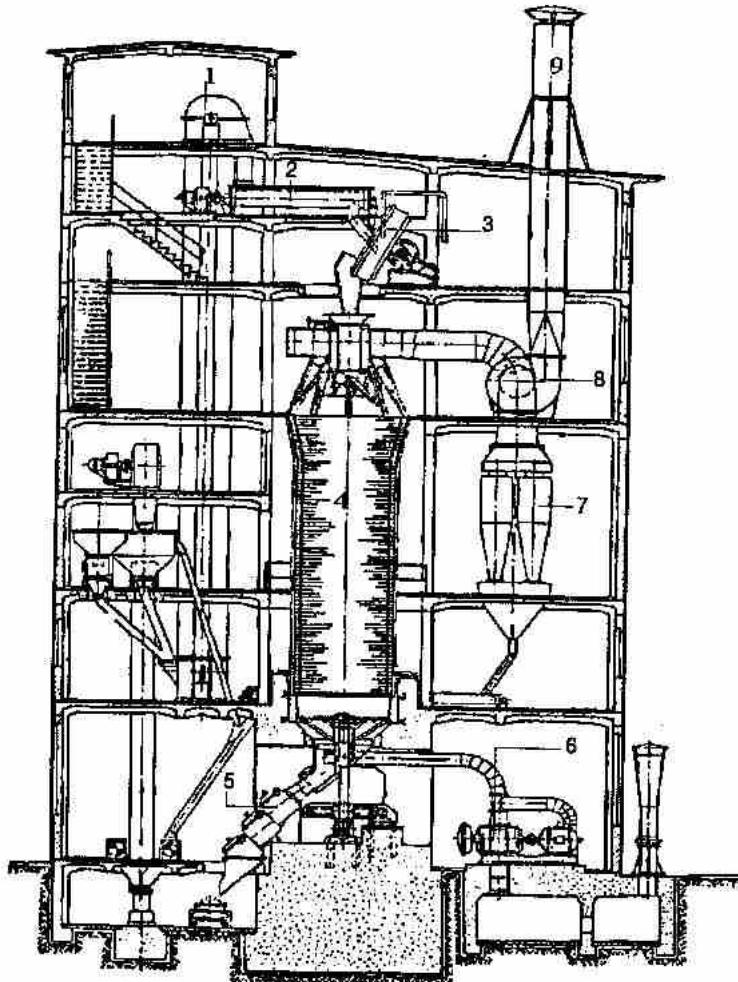
Đặc tính kỹ thuật của một số lò đứng nung clanhke xi măng đưa ra ở bảng 4.19. Sơ đồ phân xưởng lò đứng nung clanhke xi măng đưa ra ở hình 4.48.



Hình 4.47: Sơ đồ công nghệ sản xuất xi măng poóc lăng trong lò đúc.

Bảng 4.19. Đặc tính kỹ thuật của một số lò đứng nung clanhke xi măng

Các thông số cơ bản	Lò Trung Quốc	Lò Liên Xô					Lò Tiệp Khắc	
	1	1	2	3	4	1	2	
Đường kính lò m	2,5; 3,0	2,8; 2,6; 2,4	2,3; 2,5; 2,6	2,75	4,1	2,5	2,6	
Chiều cao lò m	10	9,7	11,6	10	12,1	10,8	10,4	
Nạp liệu vào lò	Thủ công	Cơ khí hoá theo thể tích liên tục						
Máy tạo hạt	Kiểu đĩa	Kiểu đĩa	Kiểu đĩa	Kiểu đĩa	Kiểu đĩa	Kiểu đĩa	Kiểu đĩa	
Thiết bị ra clanhke	Ghi quay	Ghi quay - cán trụ					Ghi quay	
Cơ cấu kín gió đáy lò	Hệ thống van 3 cửa							
Năng suất lò, tấn/ngày	220÷252	145÷ 155	145÷155	170÷ 290	400÷ 600	120	261	
Áp lực quạt gió, mm cột nước	900	1500	1500	3000	3800	1200	2200	
Tiêu tốn nhiệt riêng kcal/kg clanhke	1200÷ 1450	1200÷ 1300	1200÷ 1300	1000÷ 1100	1000	1000	1000	



Hình 4.48. Sơ đồ phân xưởng lò đứng nung clanhke xi măng.

1. Gầu nâng; 2. Máy trộn ẩm;
3. Đĩa tạo hạt; 4. Lò nung;
5. Cơ cấu tháo clanhke; 6. Quạt khí;
7. Xyclon; 8. Quạt hút khí thải; 9. Ống khói.

Bột phôi liệu trộn lẫn với nhiên liệu được đĩa tạo hạt tạo viên phôi liệu kích thước từ 10÷20 mm. Nhờ bộ phận tiếp liệu đưa vào lò nung và được rải đều theo tiết diện lò. Không khí từ quạt đẩy có áp suất từ 2500÷3000 mm cột nước theo ống dẫn đi vào đáy lò và đi lên trên đốt cháy nhiên liệu. Để cho quá trình cháy được đồng đều, không khí được đưa thêm vào vùng tiếp giáp giữa vùng sấy và vùng nung, đôi khi người ta còn đưa không khí giàu ôxy trực tiếp vào vùng nung. Vật liệu chuyển động từ trên xuống dưới theo tốc độ tháo clanhke, được đốt nóng, mất nước hoá học và phân huỷ đá vôi rồi xảy ra quá trình tạo khoáng C_3S ; C_2S , C_3A và C_4AF như trong lò quay. Tuy nhiên do đặc tính của phương pháp nung lᾶn, dạng lò nung mà các quá trình này xảy ra không tách biệt như trong lò quay, mà có khi xảy ra đồng thời các quá trình phân huỷ đá vôi và phản ứng tạo khoáng trong vật liệu nung. Theo chiều cao lò đứng có thể phân làm 3 vùng là vùng đốt nóng và đế cacbonát, vùng thiêu kết, vùng làm nguội.

Khi viên phôi liệu vào lò tiếp xúc với không khí nóng có nhiệt độ $400\div500^{\circ}C$, đầu tiên nó bị sấy nóng và xảy ra sự mất nước vật lý. Theo thời gian và sự chuyển dịch của vật liệu từ trên xuống dưới, vật liệu được nung nóng tiếp tục đến khi đạt $400\div500^{\circ}C$ thì bị mất nước hoá học của các khoáng đất sét, đồng thời nhiên liệu trong phôi liệu cũng bắt đầu cháy làm cho nhiệt độ vật liệu tăng nhanh, quá trình phân huỷ đá vôi xảy ra. Nếu trong lò không đủ không khí cháy thì sẽ xảy ra phản ứng:



Khí CO tạo thành sẽ khử Fe_2O_3 thành Fe_3O_4 và FeO gây nên hiện tượng bám dính thành lò, làm giảm chất lượng clanhke. Chiều dài của vùng đốt nóng và đếcacbonát phụ thuộc vào phương pháp nung luyện, kích thước viên phôi liệu... Do đặc điểm của chế độ nhiệt trong lò đứng là không đồng đều và khó khống chế, vì vậy quá trình xảy ra trong vùng này không đều nhau, có nơi xảy ra quá trình phân huỷ đá vôi nhưng có nơi vật liệu mới mất nước hoá học hay cháy than...

Trong vùng nung vẫn tiếp tục xảy ra quá trình phân huỷ đá vôi, thậm chí có chỗ còn xảy ra quá trình cháy than nhưng quá trình chính vẫn là quá trình thiêu kết vật liệu. Ở vùng này xảy ra quá trình tạo khoáng C_2S , C_3A , C_4AF đồng thời tạo pha lỏng và tạo thành C_3S . Tuỳ thuộc vào bản chất nguyên liệu, điều kiện nhiệt độ nung, sự có mặt của các chất phụ gia khoáng hoá... mà tốc độ thiêu kết của hỗn hợp nhanh hay chậm. Khi độ mịn của phôi liệu và nhiệt độ nung càng cao, kích thước viên phôi liệu càng nhỏ, thời gian lưu vật liệu ở nhiệt độ nung $1400\div1450^{\circ}C$ càng lâu thì khả năng phản ứng giữa CaO với các ôxít khác càng triệt để.

Sau khi chuyển từ vùng nung xuống vùng làm nguội, clanhke được làm nguội nhờ không khí từ ngoài thổi vào. Chất lượng clanhke, nhiệt độ clanhke ra khỏi lò phụ thuộc vào tốc độ dòng khí thổi vào làm lạnh. Khi tốc độ dòng khí càng lớn, clanhke bị làm lạnh càng nhanh, chất lượng clanhke càng cao. Tuy nhiên lượng không khí sau khi làm lạnh được đưa lên vùng nung để đốt cháy nhiên liệu, nếu lượng không khí làm lạnh quá

lớn sẽ làm giảm nhiệt độ nung luyện. Vì vậy khi làm lạnh nhanh clanhke bằng không khí trong lò đứng, nếu trích được một lượng không khí làm nguội ra khỏi lò, còn một phần đưa vào vùng nung để đốt cháy nhiên liệu đến nhiệt độ nung yêu cầu thì có thể tăng chất lượng clanhke.

Hiện nay các nhà máy xi măng lò đứng của nước ta thường nung luyện clanhke trong các lò Trung Quốc có mức độ cơ giới hóa cao nên chất lượng đã được nâng lên nhiều. Tuy nhiên chất lượng clanhke lò đứng chưa thật ổn định, tiêu tốn nhiệt còn cao. Chất lượng clanhke xi măng không ổn định khi nung trong lò đứng có thể do nhiều nguyên nhân. Thứ nhất là do thành phần của hỗn hợp nguyên liệu kém đồng nhất vì mức độ tiếp liệu định lượng có độ chính xác chưa cao. Mặt khác do nguyên vật liệu không ổn định, mức độ kiểm tra theo dõi và điều chỉnh phối liệu chưa kịp thời. Nguyên nhân thứ hai đóng vai trò quan trọng hơn cả là do mức độ ổn định nhiệt trong lò đứng kém hơn so với lò quay vì lò đứng có chiều cao thấp, không có sự phân vùng rõ rệt như trong lò quay nên nhiệt độ của vật liệu trong lò không đều. Vì vậy khả năng phản ứng của vật liệu trong lò đứng không đều và kém triệt để. Đối với lò đứng do sự rải liệu không đều, trở lực trong lò khác nhau nên sự cháy trong lò cũng khác nhau theo tiết diện ngang của lò, do đó chế độ nhiệt của vật liệu theo tiết diện ngang lò cũng khác nhau. Vì thế trong lò đứng nung clanhke xi măng dễ xảy ra sự cố lò ảnh hưởng xấu đến chất lượng clanhke. Trong quá trình nung, do mức độ không đồng đều của kích thước viên phôi liệu nên khả năng phản ứng của các hạt phôi liệu khác nhau. Các hạt có kích thước nhỏ thì chín thấu, các hạt có kích thước lớn thì bị hiện tượng chín có lõi. Thêm nữa vì đây là phương pháp nung lăn phôi liệu và than nên toàn bộ tro đọng lại trong clanhke làm giảm chất lượng clanhke. Mặt khác do nguồn cung cấp than không ổn định, chất lượng than kém, hàm lượng tro cao nên càng ảnh hưởng xấu tới chất lượng clanhke. Khi sản xuất clanhke xi măng theo phương pháp lò đứng, do mức độ cơ giới hóa và tự động hóa chưa cao, vì vậy việc thực hiện quy trình công nghệ và quy trình nung của người công nhân có vai trò rất quan trọng. Khi người công nhân thực hiện nghiêm túc các quy trình công nghệ thì đảm bảo được độ chính xác của phôi liệu về thành phần hóa học, đảm bảo yêu cầu kỹ thuật về độ mịn và độ ẩm viên liệu khi đưa vào lò. Khi thực hiện đúng quy trình nung luyện của lò sẽ hạn chế được các sự cố xảy ra trong lò như sụt gốc, yếu lửa, dính thành..., đảm bảo chế độ nhiệt trong lò tương đối ổn định làm tăng chất lượng clanhke. Khi nung trong lò đứng, hàm lượng vôi tự do trong clanhke thường từ 2÷5 % (cao hơn trong lò quay), vì vậy xi măng lò đứng kém ổn định thể tích và chất lượng thường thấp hơn xi măng lò quay với cùng bài toán phối liệu.

Để tăng chất lượng clanhke xi măng nung trong lò đứng và ổn định chất lượng clanhke xi măng cần phải đảm bảo độ đồng đều và độ chính xác của hỗn hợp nguyên liệu, đảm bảo độ nghiêm mịn của phôi liệu và tỷ lệ than trong phôi liệu. Mặt khác cần sử dụng than có chất lượng cao, hàm lượng chất bốc ít, tốt nhất là sử dụng than C₃ Quảng Ninh. Nên sử dụng bài toán phối liệu hợp lý, có hàm lượng pha lỏng nhỏ và sử dụng các phụ gia khoáng hoá đưa vào lò nung luyện clanhke xi măng. Trong quá trình nung cần thực

hiện nghiêm túc quy trình nung, theo dõi mức độ cháy và chế độ nhiệt của lò thường xuyên để hạn chế được các sự cố như yếu lửa, sụt góc, treo lò. Clanhke sau khi ra lò cần có sự phân loại, sàng chọn loại bỏ các hạt sống và bột tảo để tăng chất lượng clanhke.

4.2.3.5. *Làm lạnh clanhke trong thiết bị làm lạnh*

Clanhke trong lò quay ra khỏi lò nung có nhiệt độ xấp xỉ 1000°C được đưa vào thiết bị làm lạnh để thu hồi nhiệt và làm lạnh đến nhiệt độ gần 100°C để đưa vào kho ủ. Tốc độ làm lạnh clanhke trong các thiết bị làm lạnh có ảnh hưởng lớn đến chất lượng clanhke. Khi làm lạnh càng nhanh thì chất lượng clanhke càng cao. Sau khi được làm nguội, clanhke được đưa vào kho ủ bằng băng tải xích, gầu nâng.

Trong công nghiệp xi măng có 4 dạng thiết bị làm lạnh là dạng lò quay, dạng hành tinh, dạng ghi (dàn làm lạnh) và dạng đứng. Làm lạnh kiểu lò quay hay kiểu hành tinh không có các quạt, nhưng dòng không khí được đưa vào bởi khí thải của lò. Khối lượng khí cần thiết để làm lạnh clanhke là nhỏ (khoảng $0,9\text{m}^3/\text{kg clanhke}$). Hiện nay các nhà máy xi măng có công suất lớn thường sử dụng thiết bị làm lạnh kiểu dàn, tác nhân làm lạnh là không khí. Sau khi thổi vào làm lạnh clanhke, nhiệt độ không khí tăng lên và một phần được đưa vào lò để đốt cháy nhiên liệu. Đối với phương pháp khô một phần không khí sau khi làm lạnh được đưa vào cyclon trao đổi nhiệt, phần còn lại được đưa sang sấy nghiên nguyên nhiên liệu. Đối với phương pháp ướt thì phần còn lại được đưa qua hệ thống lọc bụi sau đó đưa đi sử dụng cho các mục đích khác hay thải ra ngoài trời. Đối với phương pháp khô sản xuất xi măng, khối lượng không khí cần tiêu tốn để làm lạnh 1 kg clanhke khoảng $2-2,4\text{m}^3$. Do lượng khí thải lớn sẽ phải đưa ra ngoài, vì vậy mất mát nhiệt sẽ lớn và yêu cầu có thiết bị làm sạch. Yêu cầu nồng độ bụi trong khí thải không được vượt quá 2gam/m^3 . Vì vậy trong phương pháp khô sản xuất xi măng người ta thường sử dụng thiết bị lọc bụi cyclon và lọc bụi điện trường.

Thiết bị làm lạnh tốt phải đảm bảo làm lạnh clanhke đến nhiệt độ thấp nhất nhưng tiêu tốn không khí nhỏ và được đánh giá thông qua hiệu quả trao đổi nhiệt của thiết bị làm lạnh. Phụ thuộc vào loại thiết bị làm lạnh và tiêu tốn nhiệt trong lò nung, hệ số nhiệt của thiết bị làm lạnh trong phương pháp khô dao động từ 60- 80%. Trong các thiết bị làm lạnh, nhiệt độ của clanhke có thể giảm khi đưa vào một lượng nước nhỏ. Nếu phun vào khoảng 25 gam nước cho một kg clanhke, nhiệt độ clanhke có thể giảm đến 50°C nhưng lại làm tăng tiêu tốn nhiệt do nhiệt độ của khí 2 giảm cũng như do tăng khối lượng khí thải.

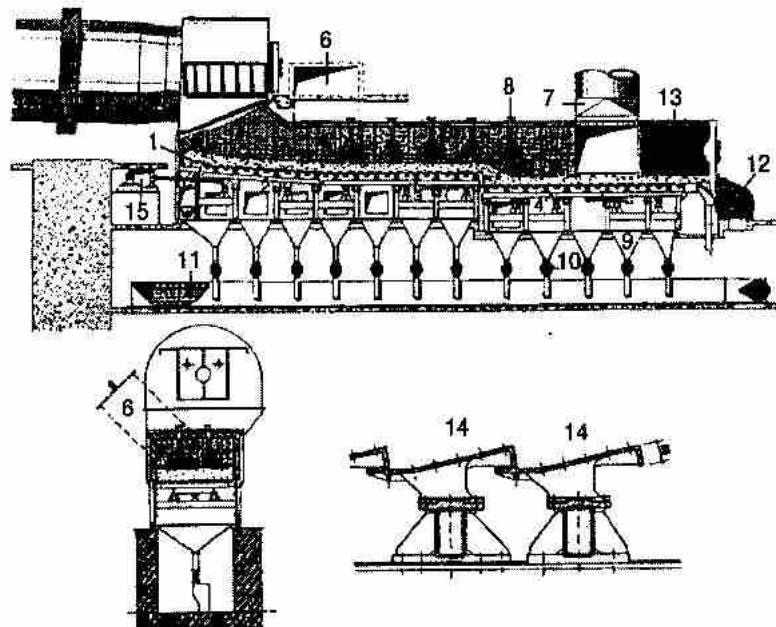
Việc lựa chọn thiết bị làm lạnh được dựa trên cơ sở công nghệ nung sử dụng, năng suất của lò, giá thành của thiết bị làm lạnh, trình độ chuyên môn của công nhân và đặc tính của nguyên vật liệu sử dụng. Trong các loại thiết bị làm lạnh, dàn làm lạnh có năng suất cao nhất, tuy nhiên nó cũng là thiết bị phức tạp và khó khăn nhất cho việc vận hành và sửa chữa.

Đặc tính kỹ thuật của một số dạng dàn làm lạnh được đưa ra trong bảng 4.20 và 4.21.

Bảng 4.20. Đặc tính kỹ thuật của máy làm lạnh kiểu dàn Volga

Các thông số cơ bản	Volga 35C	Volga 50C	Volga 75C	Volga 125C
Năng suất theo clanhke, tấn/giờ	35	50	75	125
Kích thước máy, m	23,5	23,5	23,5	32,2
- Dài	9,3	10,2	11,5	11,9
- Rộng	5,7	5,6	6,4	7,8
Tổng trọng lượng, tấn (không kể thiết bị điện)	212,6	238	409	450
Bề mặt dàn, m ²	43,1	58	83,5	144,5
Bề mặt thoát (tiết diện lỗ), %	10	12	10	10
Công suất động cơ chuyên, kW	18 × 2	13 × 2	25 × 2	25 × 2
Vận chuyển bằng xích	1	2	2	3
Năng suất băng, tấn/giờ	40	30	40	60
Tốc độ băng, m/s	0,2	0,2	0,2	0,2
Công suất động cơ, kW	14	14	14	14
Máy đập búa để đập clanhke				
- Kích thước cửa nạp, mm	125×330	1250×400	1250×400	1250×400
- Đường kính rô to, mm	650	650	650	1040
- Công suất động cơ, kW	28	28	28	28
Quạt cao áp	BBD-11Y	BBD-11Y	BBD-11Y	BD-12
- Năng suất quạt, m ² /giờ	14.000	14.000	17.000	35.000
- Áp lực quạt, mm cột nước	670	670	600	390
- Công suất động cơ, kW	55	55	55	55
- Số vòng quay, vòng/phút	1460	1460	1460	980
Quạt không khí chung	BD - 18	BDH!8	CDH18	BDH18
- Năng suất, m ³ /giờ	100.000	140.000	200.000	200.000
- Áp lực, mm cột nước	320	300	310	300
- Công suất động cơ, kW	160	160	250	250
- Số vòng quay, vòng/phút	590	980	980	985
Thiết bị lọc bụi	Xyclon tổ hợp D18	Xyclon tổ hợp D20	Xyclon tổ hợp D20	Xyclon tổ hợp D21-2A
Quạt ống khói				
- Năng suất quạt, m ³ /giờ	1200.000	140.000	200.000	300.000
- Áp lực quạt ở 200°C, mm cột nước	200-250	200-250	250-300	220
- Công suất động cơ, kW	160-200	160-200	160-320	320
- Số vòng quay, vòng/phút	590	590	590-740	740

Sơ đồ cấu tạo của một dạng thiết bị dàn làm lạnh đưa ra trong hình 4.49.



Hình 4.49: Thiết bị dàn làm lạnh F.L Smidth Folax (a).

1, 2, 3, 4 Lưới ghi; 5. Bạc với chiều cao 600mm; 6. Ống trích khí nóng; 7. Ống khí dư.
8. Vòi phun nước; 9. Phễu thu bụi; 10. Van tháo; 11. Xích nạo; 12. Dập clanhke.
13. Hệ thống màn chắn; 14. Các tấm ghi cố định và di động. 15. Hệ thống dẫn động

Bảng 4.21. Đặc tính kỹ thuật của một số thiết bị làm lạnh.

Các thông số cơ bản	Lò quay	Dạng hành tinh	Dàn làm lạnh		
			Dạng nghiêng	Dạng nằm ngang	Dạng liên hợp
Năng suất, tấn/ngày đêm	500- 3000	Đến 5000	Đến 2500	Đến 2500	10000
Tiêu tốn năng lượng kWgiờ/tấn	4	2,5	6	6	6
Tải trọng tấn/m ²	-	-	55	30	50
Clanhke °C	160 - 210	120 - 200	90 - 130	100 - 140	80 - 110
Khí làm lạnh m ³ /kg	0,85	0,85	2 - 2,5	2,2 - 2,7	2 - 2,2
Khí hai, °C	800-870	700 - 750	800 - 850	780 - 820	840 - 900
Khí ra	-	-	200 - 250	240 - 280	240 - 280
Khí ra, m ³ /kg	-	-	1,1 - 1,6	1,3 - 1,8	1,1 - 1,3
Tiêu tốn nhiệt, kJ/kg					
- Khí hai,	1006	922	1006	964	1006
- Clanhke	168	126	67	84	67
- Đổi lưu và bức xạ	210	293	25	25	25
- Khí ra	-	-	419	503	377
- Nước	25	-	-		
Hiệu quả nhiệt	71	69	66	61	68

4.2.4. Nghiên xi măng poóc lăng

Nghiên xi măng có vai trò quan trọng trong quá trình sản xuất xi măng poóc lăng. Khi sử dụng công nghệ nghiên tiên tiến, không những làm giảm chi phí năng lượng nghiên mà còn làm tăng chất lượng xi măng. Điều này cho thấy ảnh hưởng quan trọng của độ mịn đến tính chất của xi măng.

Mục đích của công đoạn nghiên xi măng đặt ra là giảm tiêu hao năng lượng khi nghiên, tăng hiệu quả sử dụng máy nghiên và đảm bảo chất lượng xi măng.

Chất lượng sản phẩm là thông số quan trọng nhất đặt ra để chúng ta làm cơ sở lựa chọn công nghệ và thiết bị cho quá trình nghiên. Chất lượng xi măng không những được quyết định bởi thành phần khoáng của clanhke xi măng poóc lăng, mà còn phụ thuộc thuộc rất nhiều vào độ mịn. Điều này lý giải vai trò của quá trình nghiên xi măng.

4.2.4.1. Ảnh hưởng của độ mịn đến tính chất của xi măng

Tính chất của xi măng được quyết định không những bởi thành phần khoáng và thành phần hoá học của clanhke xi măng, hình dạng và kích thước tinh thể, hàm lượng phụ gia và loại phụ gia mà còn bị ảnh hưởng bởi độ mịn của xi măng, thành phần hạt và hình dạng của nó. Khi độ mịn của xi măng tăng, tốc độ đóng kết tăng và cường độ xi măng tăng tối khi tỉ diện của xi măng đạt $7000 \div 8000 \text{ cm}^2/\text{gam}$. Khi độ mịn vượt qua giới hạn này làm giảm cường độ xi măng vì khi đó các hạt xi măng quá mịn sẽ bị hydrát hoá rất nhanh, do đó ảnh hưởng xấu đến sự rắn chắc của hệ.

Theo tiêu chuẩn Việt nam, các loại xi măng khác nhau yêu cầu độ nghiên mịn khác nhau. Với xi măng poóc lăng thường, độ mịn yêu cầu là lượng sót sàng N⁰008 với xi măng PC30, PC40 không lớn hơn 15 và PC 50 không lớn hơn 12%. Với xi măng trắng độ mịn yêu cầu là không lớn hơn 12%.

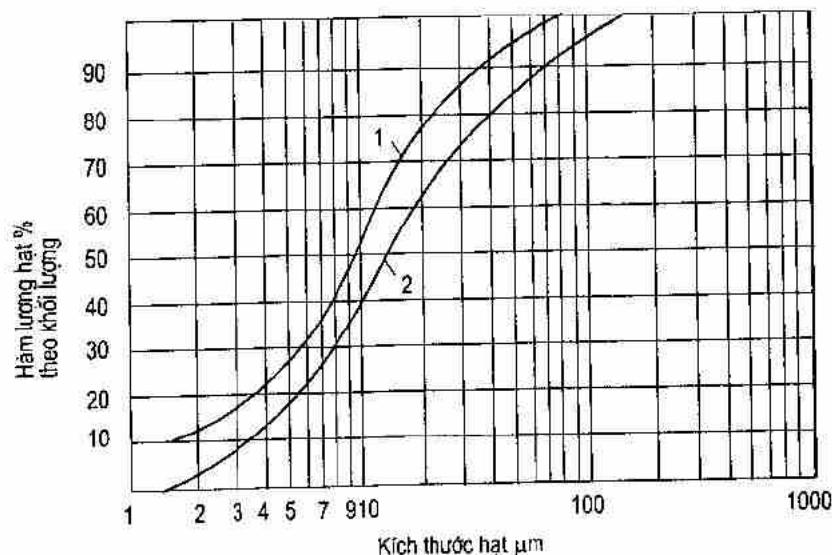
Thành phần hạt và hình dạng hạt có ảnh hưởng đến tốc độ đóng kết và cường độ của xi măng. Cường độ của xi măng trong ngày rắn chắc đầu tiên được quyết định bởi các hạt xi măng có kích thước $< 5\mu\text{m}$, loại hạt kích thước từ $5 \div 10\mu\text{m}$ quyết định cường độ xi măng sau $3 \div 7$ ngày rắn chắc, còn các hạt từ $10 \div 20\mu\text{m}$ quyết định cường độ xi măng sau 28 ngày rắn chắc. Các hạt xi măng có kích thước $\geq 20\mu\text{m}$ quyết định cường độ xi măng rắn chắc > 1 tháng. Xi măng sẽ rắn chắc nhanh và đồng đều khi có thành phần hạt như sau:

- Loại hạt $5 \mu\text{m} \leq 20\%$
- Loại hạt $5 \div 10\mu\text{m} = 40 \div 45\%$
- Loại hạt $20 \div 45\mu\text{m} = 20 \div 25\%$
- Loại hạt $> 40\mu\text{m} = 15 \div 20\%$

Khi nghiên xi măng với độ mịn giống nhau trong các máy nghiên khác nhau, độ hoạt tính của xi măng sẽ khác nhau là do hình dạng hạt của chúng khác nhau. Xi măng nghiên trong máy nghiên bi rung có độ hoạt tính lớn nhất, còn máy nghiên lạch tâm có độ hoạt tính nhỏ nhất.

Để đánh giá thành phần hạt của xi măng người ta sử dụng đường cong phân bố của các hạt theo cỡ hạt. Đường cong thành phần hạt của xi măng poóc lăng nghiên với bề mặt riêng 3200 và $4500 \text{ cm}^2/\text{gam}$ đưa ra ở hình 4.50.

Vì vậy đối với một loại clanhke xi măng nào đó, nếu nghiên đến độ mịn cao và thành phần hạt hợp lý thì sẽ tạo được xi măng có cường độ cao nhất. Ảnh hưởng của thành phần hạt và bề mặt riêng đến độ hoạt tính của xi măng được đưa ra ở bảng 4.21.



Hình 4.50: Đường cong thành phần hạt của xi măng poóc lăng với bề mặt riêng.

1- $4500 \text{ cm}^2/\text{g}$; 2- $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$

Bảng 4.21. Ảnh hưởng của thành phần hạt và bề mặt riêng
đến độ hoạt tính của xi măng poóc lăng

Bề mặt riêng (cm^2/g)	Hàm lượng SO ₃ (%)	Hàm lượng hạt % với kích thước (μm)						Giới hạn cường độ khi nén sau: (kG/cm^2)				Mác xi măng
		0-5	5-10	10-20	0-10	0-20	80	1ngày	3ngày	7ngày	28ngày	
2300	2	2	14	27	16	43	7	150	380	510	645	600
2800	2	7	14	31	21	52	4	207	350	540	740	700
4300	2,6	9	25	29	34	63	2,5	330	510	620	730	700
6000	3,2	19	28	35	47	82	1	380	530	660	802	800

4.2.4.2. Cơ sở lý thuyết của quá trình nghiên

Các hạt clanhke gồm các tinh thể có đặc tính liên kết định vị (liên kết ion), vì vậy sự phá vỡ cơ học cấu trúc mạng lưới tương đối dễ. Khả năng nghiên của clanhke phụ thuộc thành phần và độ cứng tế vi của clanhke. Trong clanhke xi măng pooc lăng có pha tinh thể gồm C_3S ; C_2S ; C_3A ; C_4AF và pha thuỷ tinh. Trong pha tinh thể khoáng C_3S giòn nhất, C_2S có độ cứng tế vi lớn nhất, còn C_4AF dẻo nhất.

Độ cứng tế vi của clanhke phụ thuộc vào nhiều yếu tố như kích thước tinh thể và điều kiện kết tinh. Khi kích thước tinh thể của các khoáng càng nhỏ thì độ cứng tế vi càng lớn, độ cứng tế vi giảm từ giữa đến cạnh của hạt.

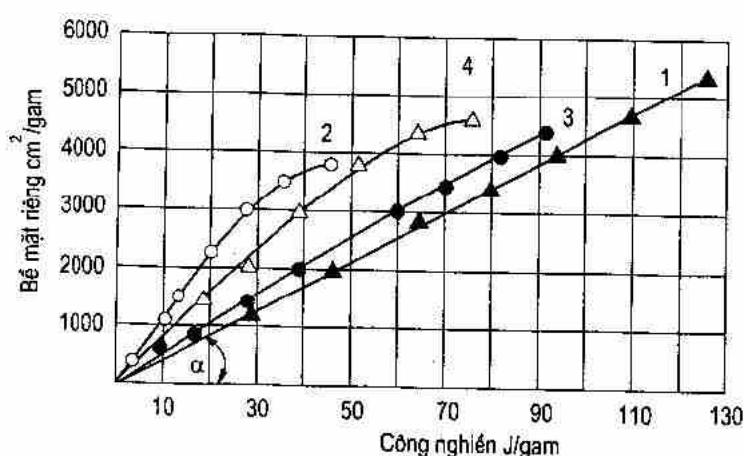
Sự phá huỷ cấu trúc của clanhke dưới tác động cơ học phụ thuộc cấu trúc vi mô của hạt, độ rỗng của hạt. Khi nghiên càng mịn thì trở lực nghiên càng lớn, tiêu tốn điện năng để nghiên càng cao. Sự phụ thuộc của trở lực nghiên vào bề mặt riêng của hạt được biểu diễn trên biểu đồ hình 4.51.

Đường biểu diễn được chia làm 3 phần:

- Phần 1: Trở lực không lớn và phụ thuộc vào độ rỗng của hạt. Khi đó sự phá huỷ các hạt clanhke xảy ra theo bề mặt giới hạn pha và sự tăng tỷ diện tích bề mặt các hạt tỷ lệ với điện năng tiêu tốn.

- Phần 2: Trở lực nghiên tăng lên phụ thuộc vào cấu trúc vi mô và thành phần pha của clanhke. Trong giai đoạn này xảy ra sự nghiên các tinh thể riêng biệt, do đó trở lực nghiên tăng mạnh nhưng bề mặt riêng tăng chậm.

- Phần 3: Trở lực nghiên tăng mạnh do sự tập hợp của các hạt và sự bám dính trên bề mặt làm việc của bi và máy nghiên. Khi hàm lượng khoáng C_2S và C_4AF càng cao, hàm lượng MgO và kiềm càng lớn thì trở lực nghiên càng cao.



Hình 4.51: Ảnh hưởng của công nghiên vật liệu khác nhau đến bề mặt riêng.

1- Cát thạch anh; 2- Clanhke; 3 và 4- Xi lò cao

Để đặc trưng cho quá trình nghiên, người ta sử dụng hệ số nghiên K là tỷ số giữa thời gian cần thiết để nghiên cát thạch anh và thời gian cần thiết để nghiên clanhke xi măng với cùng độ mịn:

$$K = \frac{t_0}{t_{VL}}$$

Hệ số nghiên k đối với clanhke lò quay là $0,67 \div 1,4$; với clanhke lò đứng là $1,64 \div 2,5$.

Mục đích của quá trình nghiên là giảm kích thước của các hạt clanhke đến giới hạn đảm bảo thuận lợi cho quá trình đông kết và rắn chắc của xi măng. Tuỳ thuộc vào loại xi măng mà yêu cầu độ nghiên mịn của xi măng sẽ khác nhau. Lý thuyết nghiên miêu tả mối quan hệ giữa việc giảm kích thước hạt với tiêu hao năng lượng nghiên.

Trong quá trình nghiên xi măng, với các nhà máy xi măng hiện đại thường sử dụng chu trình nghiên kín có sử dụng thiết bị phân ly. Để tính toán thực tế và đánh giá việc sử dụng máy phân ly theo chu trình kín, người ta dựa trên cơ sở phương trình của chu trình nghiên hở. Tiêu hao năng lượng khi nghiên hở có thể biểu diễn như sau:

$$E = W \cdot \log R_o/R_f$$

Trong đó: E - tiêu hao năng lượng riêng;

W - chỉ số nghiên;

R_o - lượng sót sàng của liệu cấp vào máy;

R_f - lượng sót sàng của liệu thành phẩm.

Trong quá trình nghiên theo chu trình kín, sản phẩm nghiên đi qua thiết bị phân ly, ở đó các hạt có kích thước lớn được tách ra đưa quay trở lại máy nghiên. Hiệu suất của máy phân ly được dùng cho chu trình nghiên kín là rất quan trọng không chỉ về mặt tiết kiệm năng lượng khi nghiên đến một độ mịn nào đó mà cả về mặt phân bố cỡ hạt của sản phẩm. Hiệu suất của máy phân ly trong quá trình nghiên theo chu trình kín được xác định bằng sự giảm tiêu hao năng lượng tính toán khi chuyển từ nghiên theo chu trình hở sang nghiên theo chu trình kín. Hiệu suất của máy phân ly còn được đánh giá qua mức độ thu hồi hạt mịn.

Hiệu suất của máy phân ly trong quá trình nghiên theo chu trình kín được xác định bằng sự giảm tiêu hao năng lượng hay là sự giảm lượng sót sàng do nghiên. Tiêu hao năng lượng theo chu trình kín có thể được tính theo phương trình:

$$E_s = C \cdot W \cdot \log R_f/R_m$$

$$\text{Vì } R_t = R_o + R_g(C-1)$$

$$R_m = R_f + R_g(C-1) \text{ nên ta có:}$$

$$E_{si} = C \cdot W \cdot \log \frac{R_o + (C-1) \cdot R_g}{R_f + (C-1) \cdot R_g}$$

Nếu coi máy phân ly là lý tưởng, có nghĩa là hàm lượng hạt thô ra khỏi máy phân ly không chứa hạt nào có thể lọt qua sàng, vì vậy với chu trình kín có thiết bị phân ly có lượng sót sàng 100% hay $R_g = 1$. Khi đó tiêu hao năng lượng nghiên có thể biểu diễn theo phương trình:

$$E_{si} = C \cdot W \log R_f / R_m$$

Mức độ giảm năng lượng tương đối của máy nghiên làm việc theo chu trình kín có thể biểu diễn theo công thức:

$$B = (E_s - E_c) : E_s$$

Khi máy phân ly là phân ly lý tưởng, mức độ giảm năng lượng tương đối max biểu diễn như sau:

$$B_{max} = (E_s - E_{si}) : E_s$$

Hiệu suất của máy phân ly đối với việc giảm năng lượng bằng cách nghiên theo chu trình kín đánh giá bằng tỷ số giữa mức giảm tiêu hao năng lượng và giảm tiêu hao năng lượng max như sau:

$$Vs = B / B_{max} = (E_s - E_c) : (E_s - E_{si})$$

Sự giảm tối đa năng lượng riêng khi nghiên theo chu trình kín so với chu trình hở liên quan đến hệ số hồi lưu. Tăng hệ số hồi lưu, sự giảm tiêu hao năng lượng lúc đầu tăng nhanh, nhưng khi hệ số hồi lưu lớn hơn 3 thì mức độ giảm tiêu hao tăng lên không đáng kể. Ví dụ nếu nghiên đến lượng sót sàng 1% thì sự giảm tiêu hao năng lượng max là 75%, nhưng nếu nghiên đến lượng sót sàng 30% thì mức giảm tiêu hao năng lượng chỉ còn 35%.

Hiệu suất của máy phân ly liên quan với lượng sót sàng của nguyên liệu thô từ máy phân ly. Khi phần hạt thô từ máy phân ly càng mịn, hiệu suất phân ly càng giảm. Khi phần hạt thô là rất mịn có thể tồn tại khả năng hiệu suất âm của máy phân ly. Khi đó tiêu hao năng lượng riêng đối với nghiên theo chu trình kín là lớn hơn nghiên theo chu trình hở.

Khi đánh giá hiệu suất của máy phân ly thông qua mức độ thu hồi hạt mịn người ta quan tâm đến phần hạt mịn được tách ra khỏi phần hạt thô tại máy phân ly. Hiệu suất máy phân ly cao khi phần hạt mịn có ít hạt thô và phần hạt thô có ít hạt mịn.

Vì vậy thông thường người ta tính hiệu suất của máy phân ly là mức độ thu hồi phần hạt mịn có cỡ hạt nhỏ hơn kích thước nào đó từ liệu cấp vào máy phân ly. Mức độ thu hồi hạt mịn RF có thể tính được từ lượng sót trên một sàng nào đó đối với các dòng liệu khác nhau trong hệ.

$$\begin{aligned} RF &= 100(100 - R_f) : C(100 - R_m) \\ &= [(100 - R_f)(R_g - R_m)100] : [(100 - R_m)(R_g - R_f)]. \end{aligned}$$

Trong đó: R_f - % sót sàng của phân hạt mịn;

R_g - % sót sàng của phân hạt thô rời máy phân ly;

R_m - % sót sàng của liệu sau máy nghiền cấp vào máy phân ly;

C - hệ số hồi lưu.

Như vậy hiệu suất của máy phân ly nói riêng hay máy nghiền nói chung còn phụ thuộc vào hệ số hồi lưu hay mức độ thu hồi hạt mịn. Khi hệ số hồi lưu thấp hay mức độ thu hồi hạt mịn cao (70-75% hạt mịn và C=1,5) sẽ có ảnh hưởng không tốt đến tiêu hao năng lượng riêng cho máy nghiền.

4.2.4.3. Thiết bị nghiên và quá trình nghiên

Trong công nghệ đoạn nghiên xi măng, những nguyên vật liệu phải gia công nghiên mịn là clanhke và các phụ gia. Để đảm trách việc này, các thiết bị nghiên sau đây thường được sử dụng:

- Máy nghiên bi
- Máy nghiên con lăn đứng (vertical roller mill)
- Máy nghiên trực cán áp lực cao (high-pressure roller press).
- Máy nghiên Horomill.

Để nghiên clanhke xi măng poóc lăng, máy nghiên bi được sử dụng phổ biến nhất. Thông thường máy nghiên bi sử dụng để nghiên clanhke xi măng có nhiều ngăn (từ 2 đến 4 ngăn) tùy theo cấu tạo và kích thước máy. Kích thước bi đạn nạp vào các ngăn máy nghiên và hệ số đổ đầy các ngăn của máy như sau:

Ngân 1: $D_{bi} = 60 \div 120$ mm; hệ số đổ đầy bi: 26÷32 %.

Ngân 2: $D_{bi} = 40 \div 60$ mm; hệ số đổ đầy: 26÷30 %.

Ngân 3: Bi và bi đạn có kích thước $D = 20 \div 30$ mm, $D \times H = 20 \times 25$ mm.

Hệ số đổ đầy: 24÷30 %.

Trong quá trình nghiên clanhke xi măng, vật nghiên bị mài mòn tuỳ thuộc vào loại clanhke và chất lượng bi đạn. Lượng tiêu hao bi đạn khi dùng bi đạn Liên Xô khoảng $0,8 \div 1$ kg/tấn sản phẩm và bi đạn Việt Nam khoảng $1,4 \div 1,5$ kg/tấn sản phẩm. Vì vậy sau $150 \div 200$ giờ nghiên phải bổ sung bi đạn và sau $1500 \div 2000$ giờ phải thay toàn bộ bi đạn.

Năng suất nghiên clanhke xi măng phụ thuộc vào loại clanhke, kích thước bi đạn và hệ số đổ đầy bi đạn trong máy, hệ số đổ đầy vật liệu trong máy nghiên và sơ đồ nghiên, độ nghiên mịn của xi măng....

Khi nghiên clanhke trong máy nghiên có hiện tượng tỏa nhiệt lớn, nhiệt độ trong máy có thể đạt tới $120 \div 150^{\circ}\text{C}$ làm giảm năng suất máy và tăng tiêu tốn điện năng. Khi nghiên càng mịn thì nhiệt độ của máy càng cao, tiêu tốn điện năng càng lớn. Ví dụ khi nghiên xi măng đến độ mịn $2500 \text{ cm}^2/\text{gam}$ ở 40°C tiêu tốn 24 kW giờ/tấn sản phẩm, thì ở

120⁰C tiêu tốn điện năng là 34 kW giờ/tấn sản phẩm, ở 150⁰C là 39 kW giờ/tấn sản phẩm. Khi nghiên đến độ mịn 3300 cm²/gam, ở 150⁰C tiêu tốn điện năng tối 130 kW giờ/tấn sản phẩm.

Để nghiên xi măng có thể sử dụng sơ đồ nghiên kín và nghiên hở một hay hai cấp (giai đoạn). Tuỳ thuộc vào độ mịn của xi măng, loại xi măng mà sử dụng chu trình nghiên cho phù hợp. Khi yêu cầu độ nghiên mịn càng cao, năng suất nghiên lớn thì sử dụng sơ đồ nghiên kín là hiệu quả nhất.

Máy nghiên bị dùng để nghiên clanhke xi măng cũng như máy nghiên phoi liệu dạng khô, năng suất máy có thể xác định theo công thức:

$$Q = 6,45 \cdot V \cdot D \cdot (P/V)^{0,8} \cdot K \cdot b \cdot q \text{ (tấn/giờ)}$$

Trong đó:

D - đường kính máy nghiên, m;

V - thể tích hữu ích của máy nghiên, m³;

P - trọng lượng bi đạn, tấn;

K - hệ số: K = 1 khi nghiên theo chu trình hở;

 K = 1,1÷1,2 khi nghiên theo chu trình kín;

b - năng suất riêng của máy nghiên, tấn/kW.giờ;

q - hệ số phụ thuộc vào độ nghiên mịn:

Khi lượng sót sàng N⁰008 = 10% thì q = 1

Khi lượng sót sàng N⁰008 = 5% thì q = 0,8

Khi lượng sót sàng N⁰008 = 2% thì q = 0,59

Khi lượng sót sàng N⁰008 = 15% thì q = 1,21

Năng suất riêng của máy nghiên phụ thuộc vào dạng vật liệu như sau:

Clanhke lò quay : b = 0,032÷0,044

Clanhke lò đứng : b = 0,04 ÷ 0,05

Xỉ tạo hạt : b = 0,032 ÷ 0,044

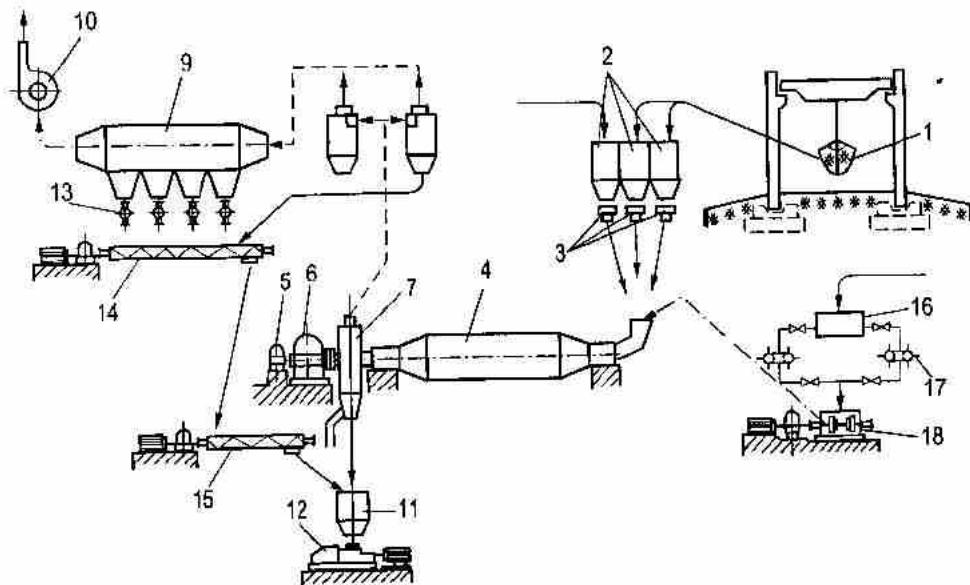
Cát thạch anh : b = 0,024 ÷ 0,028

Đá vôi và đá phấn : b = 0,032 ÷ 0,044

Trace : b = 0,02 ÷ 0,024

Sơ đồ thiết bị nghiên clanhke theo chu trình hở đưa ra ở hình 4.52.

Sơ đồ nghiên clanhke theo chu trình hở 1 cấp hay 2 cấp cũng tương tự như sơ đồ nghiên phoi liệu theo phương pháp khô sản xuất xi măng. Khi nghiên xi măng đến bề mặt riêng 2500÷3000 cm²/gam, tiêu tốn điện năng từ 20÷30 kW.giờ/tấn.

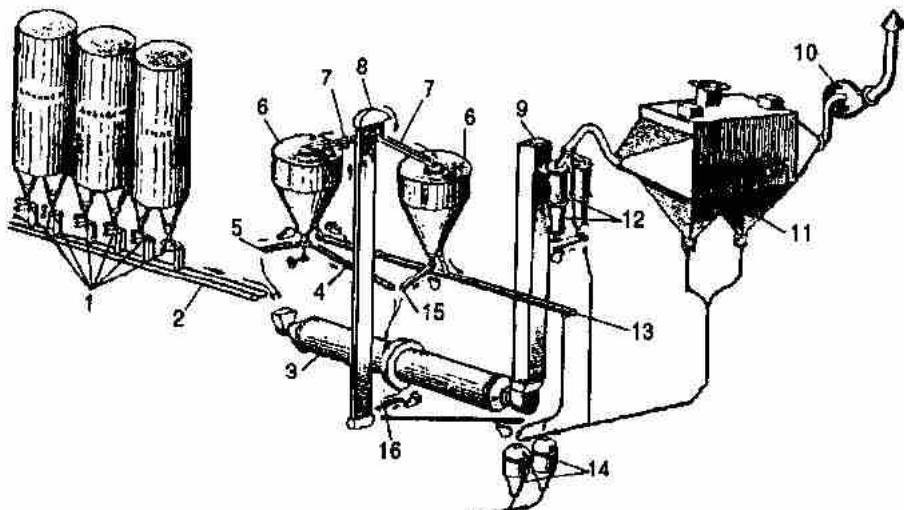


Hình 4.52 Sơ đồ nghiên xi măng theo chu trình hổ.

1- Cầu trục; 2- Bunke dự trữ; 3- Tiếp liệu; 4- Máy nghiên; 5- Động cơ; 6- Hộp giảm tốc; 7- Buồng hút; 8- Xyclon lọc bụi; 9- Lọc bụi tĩnh điện; 10- Quạt hút khí thải; 11- Bunke; 12- Bom vận chuyển; 13- Van tháo; 14 và 15. Vít vận chuyển; 16, 17, 18. Hệ thống cung cấp phụ gia.

Để nghiên xi măng đến bề mặt riêng $3000 \div 3500 \text{ cm}^2/\text{gam}$ nên sử dụng sơ đồ máy nghiên bi hai ngăn làm việc theo chu trình kín có thiết bị phân loại (hình 4.53). Vật liệu đã nghiên trong máy được đưa vào thiết bị phân loại, ở đó tách ra loại hạt có kích thước yêu cầu, còn các hạt lớn đưa trở lại máy nghiên để nghiên lại. Như vậy từ vật liệu nghiên trực tiếp tách ra được các hạt phấn mịn nhất mà các hạt này có khả năng lập hợp và bám dính vào vật nghiên và thành máy nghiên, do đó làm tăng năng suất máy nghiên từ $10 \div 20\%$. Với sơ đồ nghiên theo chu trình kín có thiết bị phân ly, nhiệt độ máy nghiên giảm xuống, có thể điều chỉnh độ mịn của xi măng nhờ điều chỉnh tốc độ dòng khí. Nhược điểm của thiết bị này là phức tạp, giá thành cao. Sơ đồ máy nghiên bi làm việc theo chu trình kín có thiết bị phân loại sử dụng để nghiên xi măng tương tự như nghiên phối liệu ở dạng khô.

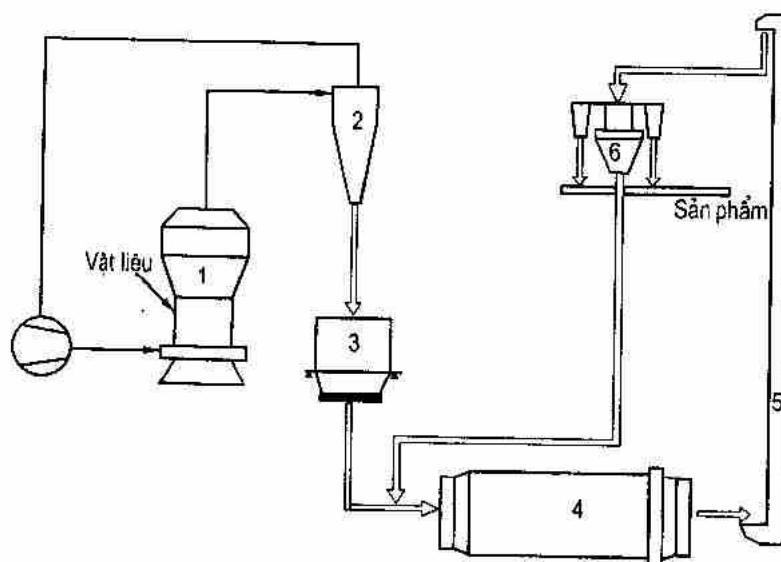
Hiện nay các nhà máy xi măng công suất lớn thường sử dụng chu trình nghiên kín một cấp hay hai cấp. Nghiên một cấp thường sử dụng máy nghiên kết hợp với phân ly hiệu suất cao hay còn gọi là hệ thống nghiên hoàn tất. Trong hệ thống nghiên xi măng hai cấp hay hệ nghiên bán hoàn tất, máy nghiên con lăn hay máy nghiên đứng thường được sử dụng để nghiên thô, máy nghiên bi được sử dụng để nghiên mịn. Với các thiết bị ngày càng hiện đại và có nhiều tính năng ưu việt, các hệ thống nghiên này đã đạt được nhiều kết quả như năng suất cao, tiết kiệm năng lượng nghiên và đảm bảo vệ sinh môi trường. Đây chính là các hệ nghiên tiết kiệm năng lượng. Hệ thống nghiên bán hoàn tất thường được sử dụng để nghiên xi măng và xỉ lò cao.



Hình 4.53: Sơ đồ nghiền xi măng theo chu trình kín sử dụng máy nghiền bi.

1. Định lượng; 2. Vận chuyển; 3. Máy nghiền; 4, 5, 7, 13, 15 và 16. Máng khí động;
6. Thiết bị phân loại; 8. Gầu nâng; 9. Buồng hút; 10. Ống khói; 11. Lọc bụi điện trường;
12. Cyclon lọc bụi; 14. Bơm buồng.

Hệ nghiền bán hoàn tất được đặc trưng bởi máy nghiền trực cán cao áp hay nghiền đứng hoạt động kết hợp với một máy nghiền bi (hình 4.54). Các hệ nghiền này có mức tiêu thụ điện năng thông thường xấp xỉ khoảng 50-70% so với mức tiêu thụ điện năng của hệ máy nghiền bi. Các máy nghiền đứng và máy nghiền trực cán cao lực cao trong hệ này đóng vai trò nghiền thô, máy nghiền bi đóng vai trò nghiền mịn. Việc bổ sung thêm hệ máy nghiền trực cán cao áp vào cùng với nghiền bi hiện có sẽ cho phép nâng công suất lên 250% và tiết kiệm năng lượng đáng kể. Vì vậy, hệ máy nghiền trực cán cao áp có thể tham gia vào các công đoạn nghiền cài tiến để nghiên xi măng thông thường và xi măng hỗn hợp.



Hình 4.54: Sơ đồ hệ nghiền bán hoàn tất sử dụng máy nghiền đứng

1. Máy nghiền đứng; 2. Cyclon; 3. Bunke; 4. Máy nghiền bi; 5. Gầu nâng; 6. Phân loại.

Máy nghiền đứng trên cơ sở thiết kế cho nghiên than và nguyên liệu cũng thích hợp cho việc nghiên clanhke. Hiện nay có thể sử dụng một máy nghiền đứng chu trình hở để nâng công suất của máy nghiền bi hiện có lên 20% - 40%.

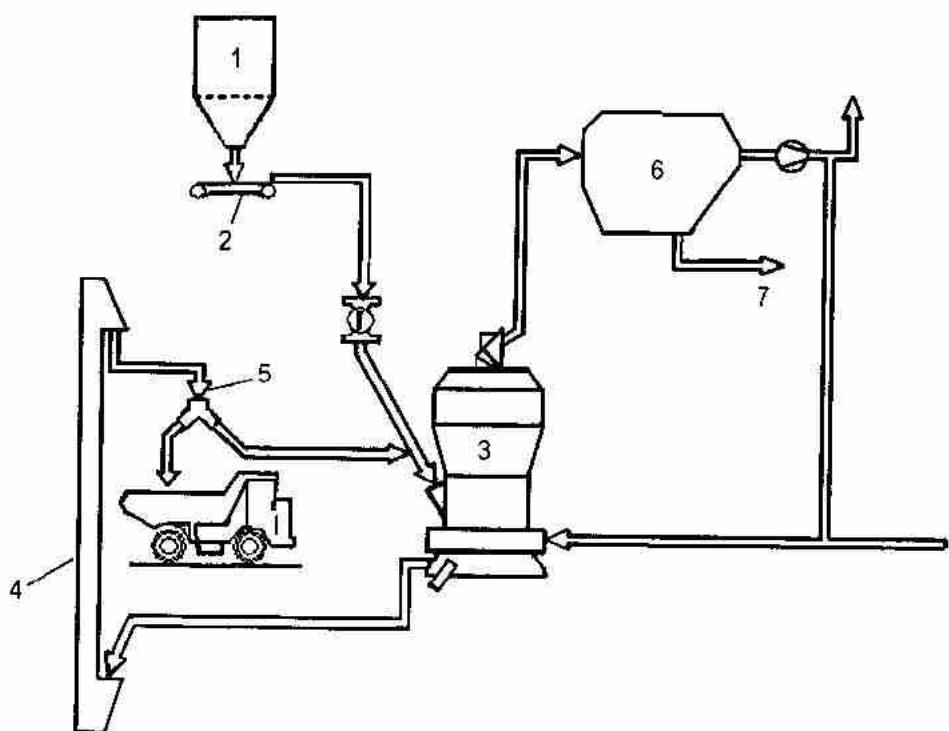
Để tối ưu hoá hoàn toàn hệ nghiên bán hoàn tất, người ta thường phải bố trí một hệ phân ly hiệu suất cao. Với việc sử dụng quạt cho máy nghiên, dòng khí sẽ được đưa vào để nâng và tách liệu trong máy nghiên thô. Sản phẩm trung gian sau khi qua khòi máy nghiên thô chu trình kín sẽ được lưu trong bình trữ và rồi được chuyển tới máy nghiên bi phía sau bình chứa sản phẩm trung gian tạo thuận lợi khi vận hành và cho phép máy nghiên khòi bị tác động của sự thay đổi dòng liệu có thể xảy ra trong chu trình nghiên. Tuy nhiên cũng có những hệ bán hoàn tất mà trong đó sản phẩm trung gian được cấp thẳng đến máy nghiên bi. Vì máy nghiên trực cán cao áp (HPGR) thường tạo ra những bánh liệu cứng khi nghiên một số loại clanhke, do đó việc tách chúng ra thành sản phẩm trung gian khó khăn, vì vậy làm tăng lượng tải hồi lưu và làm giảm hiệu quả tiết kiệm năng lượng của hệ. Đó là lý do bố trí thiết bị đánh rơi dân động bằng cơ khí, tương tự máy đập va đập kiểu nằm ngang, hoạt động cùng với một bộ phân ly động có hiệu quả tiết kiệm năng lượng cao hơn so với bộ phân ly tĩnh có các tấm va đập để đánh rơi các bánh liệu. Một số chỉ tiêu của các dạng sơ đồ nghiên (Nam Triều Tiên) đưa ra trong bảng 4.22.

Bảng 4.22: Một số chỉ tiêu của dạng sơ đồ nghiên (Nam Triều Tiên)

	Máy nghiên bi	HPGR và máy nghiên bi	Chỉ có HPGR
Năng suất (T/giờ) với độ mịn 3150cm ² /g	90	189,6	124,5
Tiêu hao năng lượng riêng kWh/T	32,5	22,8	14,6
Tiêu hao năng lượng riêng tương đối (%)	100	70,2	45

Như bảng 4.22 cho thấy khi công suất được tăng lên 210%, mức tiêu thụ năng lượng riêng của máy nghiên bi cộng với máy nghiên trực cán thấp hơn so với khi chỉ dùng một máy nghiên bi khoảng 10kWh/T. Như vậy có nghĩa mức tiêu hao năng lượng trung bình trong các thiết bị chính hệ nghiên giảm đi 30%.

Hệ nghiên hoàn tất gồm một máy nghiên bi, nghiên đứng hoặc một hệ máy nghiên trực cán cao áp kết hợp với phân ly hiệu suất cao. Hệ gồm một máy nghiên đứng hoặc một máy nghiên trực cán cao áp có mức tiêu thụ điện năng chỉ bằng 45-60% mức tiêu thụ thông thường của máy nghiên bi khi nghiên xi măng, hệ máy nghiên trực cán cao áp có mức thấp hơn. Sơ đồ công nghệ hệ nghiên hoàn tất gồm 1 máy nghiên đứng và phân ly đưa ra ở hình 4.55. Hình dáng của máy nghiên đứng đưa ra trong hình 4.56.



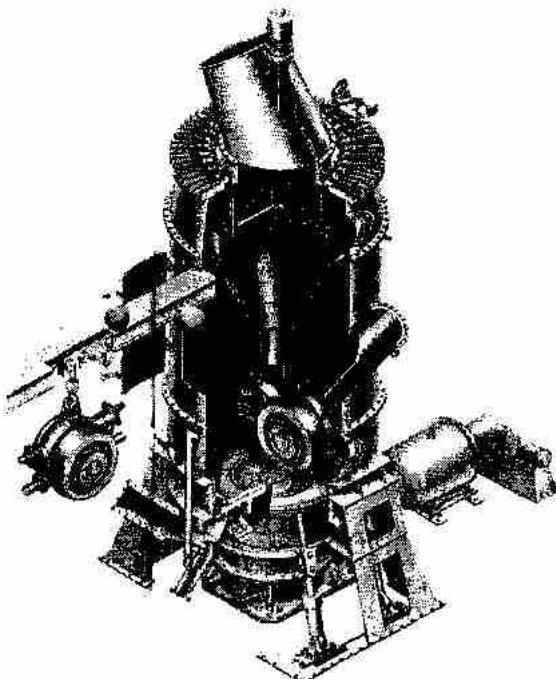
Hình 4.55: Sơ đồ nghiên xi măng sử dụng máy nghiên đứng.

1. Bun ke;
2. Định lượng;
3. Máy nghiên đứng;
4. Gầu nâng;
5. Phân loại;
6. Lọc bụi;
7. Sản phẩm.

Lượng tải hồi lưu giữa các vật nghiên, trong thiết kế này là bàn nghiên và các con lăn, phân ly được vận chuyển bằng khí động bên trong thân máy, còn ở bên ngoài bằng gầu tải. Sản phẩm được thu hồi trong lọc bụi túi. Tuy vậy dùng cyclon để thu sản phẩm cũng tỏ ra rất hiệu quả.

Khi nghiên xi lò cao cũng như puzzulan, hệ nghiên hoàn tất hay bán hoàn tất cũng có thể đạt hiệu quả tiết kiệm năng lượng. Độ mịn đạt được của hệ máy nghiên đứng khi nghiên xi nằm trong phạm vi $4800 - 5000 \text{cm}^2/\text{g}$.

Khi nghiên xi măng đạt độ mịn xấp xi $3000 \text{cm}^2/\text{g}$, tiêu hao năng lượng riêng của thiết bị chính (gồm cho hệ truyền động máy nghiên đứng, phân ly



Hình 4.56: Hình dáng của máy nghiên đứng.

và quạt) trong hệ nghiên đứng ở mức 22-25kWh/T hoặc 26-29 kWh/T khi nghiên đạt độ mịn 3300cm²/g. Khi nghiên clanhke có độ cứng tương tự, máy nghiên bi chu trình kín sẽ tiêu tốn 35-40kWh/T. Hiệu quả của máy nghiên đứng cao hơn 1,6- 1,65 lần so với máy nghiên bi.

Mức tiêu thụ năng lượng riêng của hệ thống máy nghiên đứng hoàn tất khoảng 65-70% tổng mức năng lượng tiêu thụ, tức xấp xỉ 16,5kWh/T. Quạt của hệ thống máy nghiên dùng để đẩy khí chạy qua máy nghiên và phân ly cần hơn 20% tổng mức năng lượng tiêu thụ, đó là do có vận chuyển một phần liệu đã nghiên từ bộ phận nghiên lên phân ly. Nó cũng cho thấy ưu điểm khi vận tốc dòng khí trong vành phun và vỏ máy nghiên thấp, sẽ làm giảm tối đa việc vận chuyển bằng khí động và sẽ sử dụng tuân hoán bằng cơ khí bên ngoài, tiêu thụ chỉ khoảng 1-2 % tổng mức tiêu thụ năng lượng.

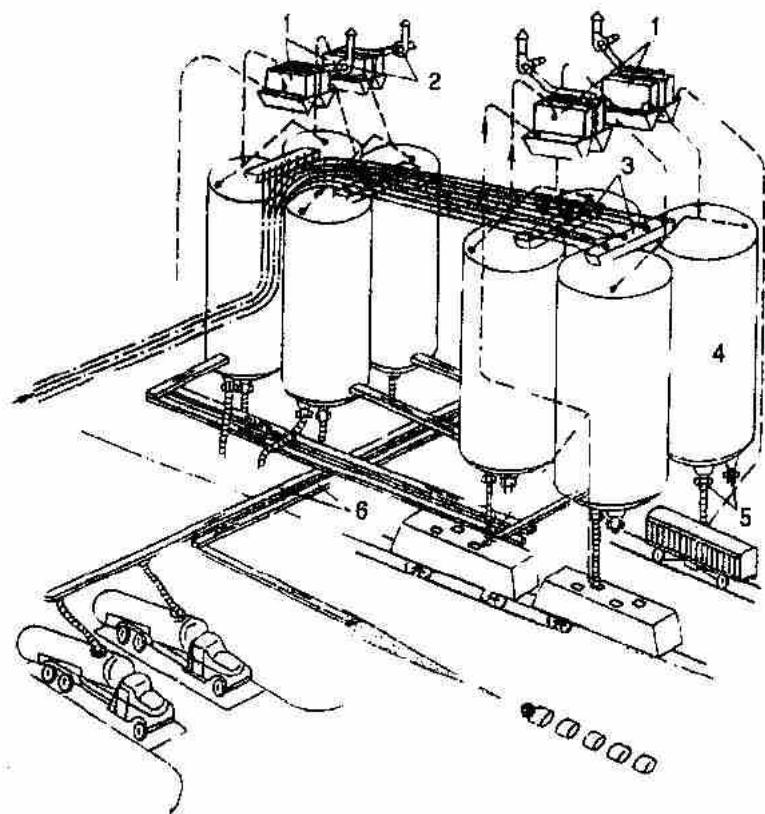
4.2.4.4. Bảo quản xi măng

Xi măng sau khi nghiên được các thiết bị vận chuyển như bơm vít khí nén, bơm buồng... đưa vào hệ thống xylô chứa hoặc kho chứa. Bơm vít khí nén có thể vận chuyển xi măng lên độ cao đến 30 m và đi xa từ 300÷500 m, năng suất có thể đạt 11÷140 tấn/giờ. Áp suất của không khí nén từ 3÷4 at, tiêu tốn không khí khoảng 0,025 m³/kg xi măng. Bơm buồng vận chuyển xi măng có năng suất từ 10÷60 tấn/giờ, chiều cao vận chuyển 35÷40 m và đi xa 200÷500 m, áp suất không khí nén từ 5÷6 at, tiêu tốn không khí gần 0,04 m³/kg. Yêu cầu không khí nén để vận chuyển xi măng phải làm sạch ẩm và dầu mỡ.

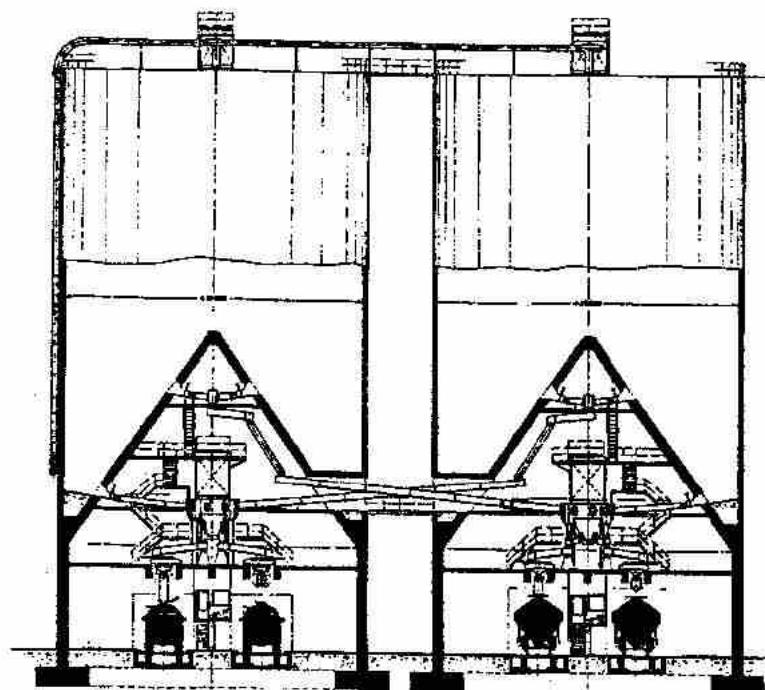
Để vận chuyển xi măng theo phương pháp thẳng đứng có thể sử dụng các thiết bị vận chuyển khác như gầu nâng khi chiều cao đến 15÷20 m, khi chiều cao vận chuyển xi măng từ 20÷40 m thì có thể sử dụng thiết bị nâng khí nén với áp suất 1,2 at, năng suất có thể đạt 20÷100 tấn/giờ.

Khi vận chuyển xi măng theo phương nằm ngang có thể sử dụng vít tải, băng tải và máng khí động. Máng khí động có chiều rộng từ 100÷400 mm, dài 60÷100 m, áp lực của khí bằng 500 mm cột nước, năng suất của nó phụ thuộc vào chiều rộng ống có thể đạt từ 20÷150 m³/giờ.

Xi măng thường được bảo quản trong xylô bê tông cốt thép đường kính từ 8÷18m và cao 25÷40m. Dung tích xylô có thể đạt 2.500÷10.000 tấn. Các xylô thường có hệ thống khí nén để khuấy đảo xi măng, thiết bị đo mức xi măng, hệ thống đường ngầm và cân xi măng. Dung tích tổng cộng của các xylô tương ứng không nhỏ hơn năng suất 10 ngày của nhà máy. Không khí nén để khuấy đảo và làm rơi xi măng phải được làm sạch ẩm và dầu mỡ, có áp suất từ 2÷3 at được đưa vào phía dưới xylô. Hệ thống xylô bảo quản xi măng được đưa ra ở hình 4.57 và 4.58.



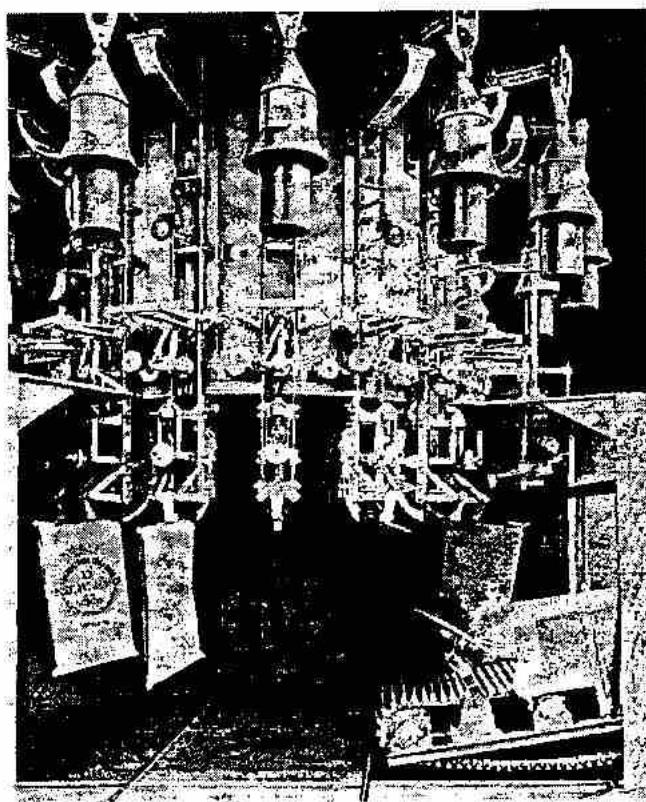
Hình 4.57: Xylô xi măng
 1- Lọc bụi; 2- Quạt hút; 3- Thiết bị xả xi măng; 4-Xylô;
 5- Van tháo xi măng; 6- Hệ thống vận chuyển.



Hình 4.58: Sơ đồ cấu tạo xylô bảo quản xi măng.

Từ xylô chứa, xi măng có thể được đưa đến máy đóng bao hay các thiết bị vận chuyển khác (hình 4.59). Không khí thoát ra từ các xylô được đưa vào hệ thống lọc bụi tay áo sau đó được thả ra ngoài trời.

Xi măng đã đóng bao được giữ trong kho kín, nên kho phải được chống ẩm để hạn chế sự giảm cường độ xi măng. Đối với các nhà máy xi măng lò đứng, nếu xi măng chưa ổn định thể tích thì không được đóng bao và phải chứa trong xylô và phải đảo xi măng đến khi ổn định thể tích.



Hình 4.59: Thiết bị đóng bao xi măng.