

# NGHIÊN CỨU DÙNG XI TRONG CÔNG NGHIỆP SẢN XUẤT XI MĂNG PORTLAND XI

## RESEARCHING OF USING BLASTFURNATED SLAG IN PRODUCING SLAG-PORTLAND CEMENT INDUSTRY

Nguyễn Văn Chánh và Trần Vũ Minh Nhật

Khoa Kỹ Thuật Xây Dựng, Đại học Bách Khoa, Tp. Hồ Chí Minh, Việt Nam

### BẢN TÓM TẮT

Ngày nay, xi măng Portland là chất kết dính phổ biến trong các công trình xây dựng. Xi măng Portland đã thể hiện vai trò không thể thiếu trong công cuộc xây dựng cơ sở hạ tầng. Tuy nhiên xi măng Portland cũng tồn tại không ít những nhược điểm, đặc biệt là trong các công trình thủy công, trong các môi trường ăn mòn cao. Vì vậy con người đòi hỏi về một loại xi măng đặc biệt để khắc phục những nhược điểm của xi măng Portland.

Trong bài báo cáo này, nghiên cứu về thành phần hoá, quá trình hydrat hoá của xi măng Portland xi là một vấn đề cần thiết.

### ABSTRACT

Nowaday, Portland cement is the most popular cement in the constructions. It shows very important role in the great undertaking of infrastructure. However Portland cement also has some disadvantages, especially in hydraulic structures, in high corrosion environment. So that people demands one type of special cement in order to overcome the weakness of Portland cement.

Researching the blastfurnated slag, the chemical compositions and the hydration of slag-blended cement in this paper is necessary.

## 1. QUY TRÌNH SẢN XUẤT XI

Xi là phế thải trong công nghiệp luyện kim, là phế phẩm trong quá trình sản xuất kim loại từ quặng sắt hay quá trình tinh chế kim loại không nguyên chất. Trong quặng sắt thường có lẫn những tạp chất sét và cát nên khi sản xuất người ta thường cho vào cùng với quặng sắt một hàm lượng đá vôi thích hợp nhất định vào lò nung. Trong quá trình nung, giữa quặng sắt và đá vôi có phản ứng tạo thành các hợp chất silicat canxi, silicat alumin và silicat aluminat canxi magie. Xi lò cao được nấu chảy ở nhiệt độ 1400 – 1500<sup>0</sup>C. Ở nhiệt độ này các hợp chất nóng chảy hoàn toàn. Khối lượng riêng của các hợp chất nóng chảy này nhỏ hơn so với gang nên nổi lên trên. Người ta tháo ra ngoài và gọi là xi.

Sản phẩm xi lò cao có 3 dạng khác nhau, phụ thuộc vào quá trình nung luyện và chế độ làm lạnh sau khi nấu chảy.

### 1.1 Xi dùng làm cốt liệu

Xi được làm lạnh chậm bằng không khí, chất nấu chảy dần chuyển sang màu xám, kết tinh và tạo dạng cục, tảng lớn. Cấu trúc xi rất đặc sít. Dạng xi này dùng cho kết cấu áo đường hoặc làm cốt liệu trong bê tông.

Khi làm lạnh nhanh hơn có kèm theo một lượng nước có hạn, sau đó hơi nước bị thu hồi lại, để lại các lỗ rỗng, rỗ tổ ong trong cấu trúc xi, gần tương tự như đá bọt. Vật liệu nhẹ xi bọt sau đó được nghiền và dùng làm cốt liệu nhẹ.

### 1.2 Xi dạng sợi

Phế phẩm xi được nấu chảy trở lại, có thể kết hợp nấu chung với silic hoặc một số các chất khác. Sau đó được làm lạnh nhanh bằng tia không khí lạnh hoặc tia nước kèm theo khí. Lúc

này xi tạo thành sợi mảnh. Dạng sợi xi là một loại vật liệu sợi cách nhiệt rất tốt.

### 1.3 Xi dùng trong xi măng

Xi được làm lạnh rất nhanh và kết tinh ở dạng thủy tinh. Dạng xi này có khả năng hoạt hoá cao, có khả năng hydrat hoá, đông rắn và cho cường độ nhưng không cao. Người ta làm lạnh bằng 2 cách : (1) xi nấu chảy được đổ trực tiếp xuống bể có dòng chảy liên tục, hoặc (2) tháo xi vào bể chứa, dùng bơm cao áp 0.6MPa phun xi lên thành tia và bắn tia nước vào xi. Khi đó lượng nước có trong xi làm lạnh bằng cách (1) khoảng  $\leq 30\%$ , phải đưa qua máy sấy.

## 2. THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA XI LÒ CAO

Thành phần hoá chính của xi lò cao gồm các oxit CaO, MgO, SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với tổng hàm lượng là 90 – 95%. Hàm lượng các oxit dao động trong phạm vi rộng vì phụ thuộc vào thành phần hoá của quặng sắt và tro nhiên(liệu). CaO = 30 – 50%, SiO<sub>2</sub> = 28 – 38%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 8 – 24%, MgO = 1 – 18% và S = 1 – 2.5%.

Thành phần thuận lợi nhất của chất nóng chảy lò cao nằm trong hàm lượng giới hạn các oxit kiềm (CaO + MgO + MnO) = 42 – 52%, oxit axit thể thủy tinh (SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) = 46 – 55%, hàm lượng oxit kiềm 50 – 52%, trong đó có 3 – 6% MgO, modul kiềm  $\frac{(CaO + MgO)\%}{(SiO_2 + Al_2O_3)\%} > 1$ , hợp chất sắt trong xi không vượt quá 1%, TiO<sub>2</sub> < 4% và (Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O) < 2%.

Bảng 2 – Thành phần hoá học của xi lò cao, % khối lượng [1].

Loại xi	Loại xi	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	SO <sub>3</sub>	S	Modul kiềm	Modul hoạt tính	Hàm lượng thủy tinh (%)
Loại 1	Hạt	41.92	6.60	0.33	0.14	44.8	2.38	0.90	1.37	0.46	0.97	0.16	64
	Tảng	37.93	7.52	0.26	0.40	46.45	2.95	1.37	2.02	0.47	1.09	0.20	18
Loại 2	Hạt	36.49	8.42	0.19	0.63	49.32	1.30	2.28	2.06		1.13	0.23	84
	Tảng	37.80	9.42	0.29	-	47.10	1.46	0.58	3.80		1.03	0.25	12
Loại 3	Hạt	38.64	8.81	0.19	0.69	41.93	7.24	1.06	0.14	1.52	1.04	0.23	55
	Tảng	40.76	7.87	0.48	1.38	43.59	1.63	0.66	2.61	0.57	0.93	0.19	21
	Bột	37.05	6.28	0.11	0.68	48.79	3.49	-	1.01	1.8	1.21	0.17	16

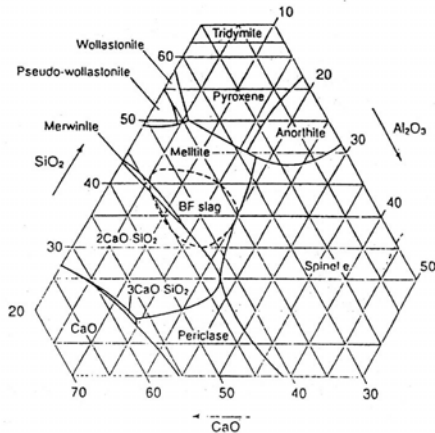
## 3. THÀNH PHẦN KHOÁNG CỦA XI LÒ CAO

Tùy thuộc vào chế độ và tốc độ làm lạnh mà xi lò cao có các thành phần khoáng khác nhau.

Nếu xi được làm lạnh chậm thì thành phần khoáng chủ yếu là : *Ghilenit* (2CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>, CaO.SiO<sub>2</sub>, 2CaO.SiO<sub>2</sub>). Ngoài ra còn có *Monticelit* (CaO.MgO.SiO<sub>2</sub>), *Akemanit* (2CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>), *Merwinit* (3CaO.MgO.2SiO<sub>2</sub>), *Anorthit* (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), *Spinel* (MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), *Fortenit* (2MgO.SiO<sub>2</sub>) và các *Aluminate canxi* (CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Nếu xi được làm lạnh nhanh thì các hợp chất phụ từ pha nóng chảy chuyển sang pha thủy

tinh. Có các khoáng CaO.SiO<sub>2</sub>, 2CaO.SiO<sub>2</sub>, CaO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và 12CaO.7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có khả năng hydrat hoá nhưng cho cường độ không cao.

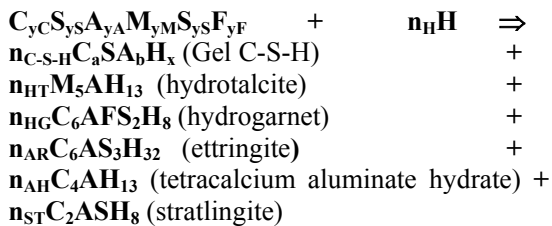


Hình 1 – Thành phần hoá của xi lò cao trong hệ 3 cấu tử CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> với 10% MgO [2].

#### 4. QUÁ TRÌNH HYDRAT HOÁ CỦA XI MĂNG PORTLAND XI

Các nhà khoa học đã cho rằng các sản phẩm chính của quá trình hydrat hoá của xi măng Portland xi là sản phẩm gel vô định hình C-S-H, hydrotalcite, tetracalciumaluminate hydrate, stratlingite, ettringite và hydrogarnet. Sản phẩm hydrat chính gel C-S-H của xi nguyên chất có tỷ lệ C/S khoảng 1.1, thấp hơn so với OPC, khoảng 1.7. Sự tương tác giữa xi và OPC trong xi măng xi hỗn hợp là một vấn đề cần nghiên cứu.

Phản ứng hoá học giữa xi nguyên chất hoạt hoá với các hợp chất kiềm xảy ra trước tiên. Số lượng và thành phần các sản phẩm hydrat hoá phụ thuộc vào thành phần hoá của xi, được tính toán theo phân tử gam. Phản ứng được cân bằng như sau :

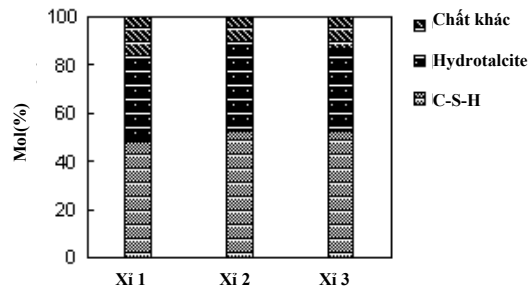


Trong đó : y : số mol oxit có trong xi  
n : số mol các chất tương ứng  
a,b,x : các thông số thành phần trong sản phẩm hydrat hoá C-S-H

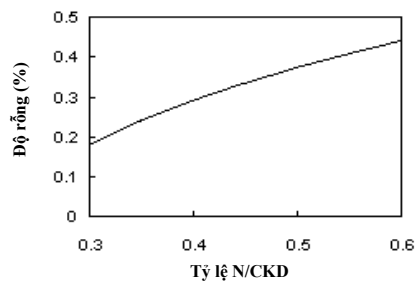
Số mol của các hợp chất và các thông số thành phần phụ thuộc vào số mol của oxit có trong xi. Dựa vào mức độ thay thế phân tử Al thành phân tử Si trong C-S-H sẽ tồn tại 3 dạng

hydrat hoá. 3 mô hình hydrat hoá này đã được công nhận và đã có một số kết quả.

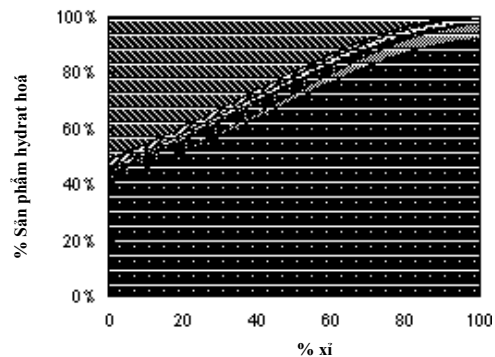
Các mô hình hydrat hoá của xi hoạt hoá kiềm có thể dự đoán được một số tính chất của đá xi hoạt tính kiềm đóng rắn, ví dụ như nước không bốc hơi trong sản phẩm, lượng nước yêu cầu được hydrat hoá hoàn toàn, sự co ngót, kích thước và số lượng lỗ rỗng, ...



Hình 2 – Tỷ lệ mol của các sản phẩm hydrat hoá của 3 loại xi [3].



Hình 3 – Mối quan hệ giữa độ rỗng và tỷ lệ nước/chất kết dính [3].



Hình 4 – Mối quan hệ giữa hàm lượng xi và thành phần mol các sản phẩm hydrat hoá [3].

#### 5. THỰC NGHIỆM CÁC TÍNH CHẤT CƠ BẢN CỦA XI MĂNG PORTLAND XI

Hàm lượng xi trong xi măng phụ thuộc vào thành phần hoá học của chúng và phạm vi sử dụng xi măng, nằm trong giới hạn 30 – 60%.

Việc sản xuất loại xi măng này đem lại hiệu quả kinh tế, đồng thời tạo cho chúng có những tính chất đặc biệt : toả nhiệt thấp, độ bền cao trong các môi trường khác nhau khi độ hoạt tính của chúng cao. Nhờ những đặc tính này mà xi măng Portland xi được sử dụng để sản xuất các cấu kiện bê tông cốt thép đúc sẵn cũng như bê tông toàn khối cho các công trình khối lớn, đặc biệt trong xây dựng thủy công.

Viện nghiên cứu khoa học về xi măng đã xác định rằng tỷ lệ cường độ mẫu bằng xi măng Portland xi sau khi chưng hơi với cường độ của mẫu đóng rắn tiêu chuẩn sau 28 ngày cao hơn so với tỷ lệ cường độ như vậy của mẫu xi măng

Portland. Xử lý nhiệt ẩm đối với bê tông bằng xi măng Portland xi nâng cao độ bền bằng giá của chúng và giảm biến dạng co so với bê tông đóng rắn tiêu chuẩn.

Lượng thạch cao phù hợp phụ thuộc vào lượng xi cho vào và khi lượng xi chiếm 40 – 50% thì lượng thạch cao thường là 5% theo khối lượng chung của xi măng Portland xi.

Mẫu chế tạo từ hồ có độ dẻo tiêu chuẩn khi xi chiếm 25%. Sau 28 ngày đóng rắn ở nhiệt độ 20°C trong điều kiện ẩm, cường độ nén có thể 600 – 700 kG/cm<sup>2</sup>. Khi hàm lượng xi chiếm 40 – 50% thì cường độ chịu nén là 450 – 600 kG/cm<sup>2</sup>.

Bảng 3 - Những tính chất chủ yếu của xi măng Portland xi của một số nhà máy tại Liên Xô [1].

Thành phần XM 57:38:5 (clinker:xi:thạch cao)  Loại xi	$\gamma_0$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\gamma_a$ (g/cm <sup>3</sup> )	Nước tiêu chuẩn (%)	Thời gian ninh kết (giờ:phút)		Tỏa nhiệt riêng (cal/g)	Cường độ khi nén (kG/cm <sup>2</sup> ) (Tỷ lệ vữa 1:3)	
				Bắt đầu	Kết thúc		Sau 28 ngày Vữa dẻo Vữa cứng	Sau khi chưng hơi mẫu từ vữa dẻo
Loại 1	1150	3.00	26	2:40	6:50	35	$\frac{190}{275}$	200
Loại 2	1110	3.10	27	2:30	6:10	37	$\frac{180}{285}$	190
Loại 3	1180	3.11	26	2:05	5:10	47	$\frac{250}{515}$	265

Tùy thuộc vào hàm lượng CaO trong xi cũng như lượng xi cho vào xi măng Portland xi mà có thể chế tạo được những loại xi măng đặc biệt có độ hoạt tính thủy lực thích hợp, sự toả nhiệt thấp khi đóng rắn, độ bền cao theo thời gian trong môi trường khác nhau và ở nhiệt độ cao.

Về cường độ chịu nén, xét trên mẫu có kích thước 4x4x16cm, vữa dẻo thành phần 1:3. Trong điều kiện thường thấy rằng cường độ của xi măng Portland xi thấp hơn so với cường độ của mẫu xi măng Portland nguyên ở thời gian đầu đóng rắn.

Bảng 4 – Tính chất cơ lý của xi măng Portland xi [1].

Loại xi măng	Tỷ diện (cm <sup>2</sup> /g)	Nước tiêu chuẩn (%)	Thời gian ninh kết (giờ:phút)		Vữa, N/X = 0.4, cường độ nén (MPa) sau ... ngày				
			Bắt đầu	Kết thúc	7	28	90	180	360
XMP	3000	25	3:15	5:50	41	52	56	60	62
XMP + xi lò cao	3000	25	3:20	5:40	30	40	53	58	60

## 6. ĐỘ BỀN CỦA XI MĂNG PORTLAND XI

Độ bền sunfat của xi măng được nghiên cứu trên mẫu vữa 4x4x16cm. Mẫu ở tuổi 28 ngày

được đặt trong dung dịch sunfat natri có nồng độ 10g/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Một mẫu thử được đánh giá là có độ bền sunfat thích hợp thì phải có hệ số bền ≥ 0.8.

Nhận thấy rằng độ bền sunfat của xi măng xi. có giảm đi khi tăng độ nghiền mịn của xi măng

Bảng 5 – Độ bền sunfat của mẫu xi măng Portland xi [1].

Loại xi măng	Tỷ diện (g/cm <sup>3</sup> )	Bảo dưỡng trong nước, cường độ nén (MPa) sau			Bảo dưỡng trong dung dịch Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10g/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				Bảo dưỡng trong dung dịch MgSO <sub>4</sub> 30g/l SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>			
		1 tháng	3 tháng	8 tháng	Cường độ nén (MPa)			Hệ số bền KC <sub>6</sub>	Cường độ nén (MPa)			Hệ số bền KC <sub>6</sub>
					1 tháng	3 tháng	6 tháng		1 tháng	3 tháng	6 tháng	
XMP	3000	54	56	60	55	49	37	0.60	29	23	0	0
XMP + xi loại 1	3000	50	55	58	50	47	41	0.71	20	13	0	0
XMP + xi loại 2	3000	54	56	59	40	48	50	0.85	24	10	0	0
	4000	50	58	62	46	48	49	0.80	27	16	5	0.08
XMP + xi loại 3	3000	49	54	57	37	52	59	1.02	37	36	35	0.61
	4000	52	58	60	44	51	54	0.90	39	33	30	0.50

## 7. KẾT LUẬN

Từ các kết quả trên, có thể kết luận :

1. Các sản phẩm hydrat hoá chủ yếu của đá xi măng Portland xi hoạt hoá kiềm là C-S-H, hydrotalcite, hydrogarnet, tetracalcium aluminate hydrate, stratling và ettringite. C-S-H là sản phẩm hydrat chính. Hàm lượng các khoáng hydrotalcite, hydrogarnet và ettringite phụ thuộc vào hàm lượng oxit của Mg, Fe và Si trong xi.
2. Al trong xi sẽ tác dụng trước hết với Mg, Fe và Si để trở thành các khoáng hydrotalcite, hydrogarnet và ettringite. Al được thay thế bởi Si trong khoáng C-S-H.
3. Lượng Al bị thay thế bởi Si trong khoáng C-S-H phụ thuộc vào tỷ lệ C/S. Nếu trong thành phần của xi rất cao Al thì khoáng C-S-H sẽ sinh ra nhiều nhất, lượng Al còn dư sẽ tiếp tục phản ứng tạo thành AFm (C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> hoặc C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub>). Nếu thành phần xi thấp Mg thì kết quả tương tự như cao Al.
4. Tỷ lệ C/S và A/S trong sản phẩm hydrat hoá C-S-H khác với tỷ lệ đó trong nguyên liệu xi ban đầu.
5. Các mô hình được sử dụng có thể xác định số lượng sản phẩm hydrat hoá, đồng thời xác định thành phần khoáng C-S-H trong thành phần khoáng của xi.

6. Theo mô hình trên, lượng nước liên kết trong các sản phẩm hydrat hoá có thể được tính toán và có thể rút ra được những công thức tính toán đó. Lượng nước cần hydrat hoá cho xi măng Portland xi hoạt tính kiềm nhiều hơn so với OPC.
7. Trong điều kiện bão hoà, sự co ngót của xi hoạt tính kiềm nhiều hơn so với OPC. Điều này cần được chú ý trong các ứng dụng của nó.
8. Các sản phẩm hydrat hoá C-S-H của quá trình hydrat hoá xi măng Portland xi hoạt tính kiềm có lỗ rỗng gel lớn hơn so với lỗ rỗng gel sinh ra do sự hydrat hoá OPC. Cấu trúc đá xi măng Portland xi hoạt tính kiềm mịn hơn so với đá OPC.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A.V. Völdenxki, Iu.X.Burôp, B.N.Vinogradôp, K.V.Gladkik, K.S.Đào Tiến Đạt dịch, P.T.S Lê Hữu Đồ hiệu đính. *Bê tông và các sản phẩm từ vật liệu tro, xi*. NXB Xây dựng, Hà Nội – 1984.
2. Peter C.Hewlett. *Lea's Chemistry of cement and concrete*. Arnold.
3. <http://www.cme.ctw.utwente.nl/en/onderzoek>.