

Nghiên cứu tiềm năng sử dụng xỉ nhôm làm nguyên liệu thay thế trong sản xuất xi măng alumin

Lưu Thị Hồng^{1*}, Tạ Văn Luân¹, Trịnh Thị Châm¹, Nguyễn Hải Long²

¹ Viện Vật liệu xây dựng

² Công ty cổ phần INA

TỪ KHOÁ

Xi nhôm
Xi măng alumin
Oxit nhôm

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu về việc sử dụng xỉ nhôm thay thế một phần nguyên liệu truyền thống (hydroxit nhôm hoặc oxit nhôm) trong chế tạo xi măng alumin AC50. Hàm lượng xỉ nhôm được sử dụng trong phối liệu dao động từ 14 đến 38 %. Kết quả nghiên cứu cho thấy: Khi hàm lượng xỉ nhôm trong phối liệu tăng, cần nâng nhiệt độ nung để đảm bảo sản phẩm sau nung kết khối. Nhiệt độ nung tối ưu để sản xuất xi măng alumin AC50 sử dụng xỉ nhôm được xác định là 1350 °C. Tỷ lệ xỉ nhôm tối ưu trong phối liệu là 24,3 %, cho ra sản phẩm xi măng alumin AC50 – 13 có cường độ nén ở tuổi 1 ($R_1 = 53,63$ Mpa) và 3 ngày ($R_3 = 74,72$ Mpa), cao nhất so với các mẫu có sử dụng xỉ nhôm.

KEYWORDS

Num slag
Aluminous cement
Alumina (aluminum oxide)

ABSTRACT

This paper presents research results on the use of aluminum slag (salt cake) as a partial replacement for traditional raw materials (aluminum hydroxide or alumina) in the production of AC50 alumina cement. The aluminum slag content in the mix ranged from 14% to 38%. The results show that as the aluminum slag content increases, the firing temperature must be raised to ensure proper sintering of the product. The optimal firing temperature for producing AC50 alumina cement with aluminum slag was determined to be 1350 °C. The optimal aluminum slag proportion in the mix was 24.3%, yielding AC50–13 alumina cement with a compressive strength of 53.63 MPa at 1 day (R_1) and 74.72 MPa at 3 days (R_3), the highest values among the samples containing aluminum slag.

1. Lời nói đầu

Xi nhôm là nguyên liệu thu được từ quá trình tái chế phế liệu nhôm, như các lon bia và các vật dụng bằng nhôm. Thành phần xỉ nhôm gồm: $Al_2O_3 = 50-85$ %; $R_2O = 3-11$ %; $SiO_2 = 10-35$ %, $MgO = 3-11$ %, ngoài ra còn oxit khác như: CaO , Fe_2O_3 , ...Tùy thuộc vào loại phế liệu đầu vào mà khối lượng xỉ nhôm thu được sẽ khác nhau. Thông thường, để sản xuất 01 tấn nhôm thành phẩm sẽ tạo ra khoảng 200 - 500 kg xỉ nhôm. [1], [2].

Trên thế giới, đã có rất nhiều nghiên cứu về tái chế xỉ nhôm thành nguyên liệu cho ngành sản xuất khác nhau như: xi măng alumin, cốt liệu chịu lửa, gạch chịu nhiệt, và nguyên liệu sản xuất clanhke xi măng pooc lăng [3] - [6].

Xi măng alumin trên thế giới được sản xuất theo hai phương pháp: nung chảy và nung kết khối. Phương pháp nung chảy được áp dụng khi nguyên liệu có hàm lượng oxit sắt cao, trong quá trình nung sẽ loại bỏ một phần oxit sắt khỏi sản phẩm. Ngược lại, phương pháp nung kết khối được sử dụng khi nguyên liệu có hàm lượng oxit sắt thấp.

Trong nghiên cứu này, các nguyên liệu được sử dụng bao gồm: oxit nhôm từ nhà máy Tân Rai, xỉ nhôm của công ty Tân Thành (Hưng

Yên) và đá vôi Phú Thành (Hòa Bình). Công nghệ chế tạo xi măng alumin được lựa chọn là nung kết khối.

Kết quả nghiên cứu cho thấy có thể thay thế 50% oxit nhôm bằng xỉ nhôm để chế tạo xi măng alumin có hàm lượng oxit nhôm trong thành phần lớn hơn 46 %. Tuy nhiên, mẫu có hàm lượng xỉ nhôm cao cần thời gian giữ nhiệt dài hơn trung bình khoảng 15 phút và nhiệt độ nung cao hơn gần 50 °C để đạt mức độ kết khối tương đương với mẫu không sử dụng, hoặc chỉ sử dụng khoảng 10% xỉ nhôm thay thế oxit nhôm.

2. Các nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu

2.1. Đá vôi Phú Thành, Hòa Bình

Nguồn đá vôi được lựa chọn thỏa mãn tiêu chuẩn TCVN 6072:2013, với hàm lượng $CaCO_3 > 85$ % (tương đương $CaO > 47,6$ %) và hàm lượng $MgCO_3$, % (tính theo $MgO < 3,33$ %). Thành phần hóa học của Đá vôi được trình bày trong Bảng 1. Thành phần khoáng theo phân tích XRD của đá vôi được thể hiện trong Hình 1.

Đá vôi chứa chủ yếu khoáng Canxi cacbonat, với các peak đặc trưng tại khoảng cách: $d = 3,8642$; $3,03$; $2,4934$; $2,2934$. Ngoài ra, đá vôi còn chứa một lượng rất nhỏ tạp chất như quazt (SiO_2) và Đolomit.

*Liên hệ tác giả: luuthihongngoc@gmail.com

Nhận ngày 07/08/2025, sửa xong ngày 25/08/2025, chấp nhận đăng ngày 26/08/2025

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2025.1074>

Mẫu đá vôi được sấy khô ở nhiệt độ 100 -110 °C đến khi khối lượng không đổi, sau đó làm nguội đến nhiệt độ phòng và nghiền trong máy nghiền bi (công suất 5 kg/ mẻ) đến khi đạt độ mịn với phần còn lại trên sàng 0,08 mm nhỏ hơn 15 %. Độ mịn bột đá vôi sau nghiền là: 10,54 %.

2.2. Hydroxit nhôm

Hydroxit nhôm được lấy tại nhà máy sản xuất nhôm Tân Rai – Lâm Đồng. Loại Hydroxit nhôm được sử dụng trong nghiên cứu là cặn rửa từ bình phản ứng chứa hydroxit nhôm tinh khiết, thường được gọi là mảng bám hoặc hydrorat kết tủa. Thành phần hóa học của hydrat kết tủa được trình bày trong Bảng 2.

Hydroxit nhôm được sấy khô ở nhiệt độ 100 -110 °C đến khi khối lượng không đổi, sau đó được làm nguội đến nhiệt độ phòng thí nghiệm và nghiền trong máy nghiền bi (công suất 5 kg/ mẻ) cho đến khi độ mịn đạt yêu cầu, với phần còn lại trên sàng 0,08 mm nhỏ hơn 15 %. Độ mịn hydroxit nhôm sau nghiền là: 10,2 %

2.3. Xi nhôm

Xi nhôm được lấy từ công ty TNHH thương mại và sản xuất Tân Thành. Xi nhôm có nhiều mức chất lượng khác nhau, với hàm lượng oxit nhôm dao động từ 50 đến 85 %. Trong nghiên cứu này, xi nhôm được sử dụng có thành phần hóa học và khoáng vật được trình bày trong Bảng 3, Hình 2.

Xi nhôm chứa các khoáng gồm: Alumin, corundon, spinel, magnesilicat, ... xi nhôm khô có độ ẩm = 0,5 %, độ mịn 13,5 % tính theo phần còn lại trên sàng 0,08 mm.

3. Tính toán các cấp phối nghiên cứu và chế tạo mẫu nung

3.1. Các cấp phối nghiên cứu

Sau khi đạt yêu cầu kỹ thuật và độ mịn cần thiết, các nguyên liệu được phối trộn theo tỷ lệ xác định để chế tạo xi măng alumin AC50. Căn cứ theo tiêu chuẩn TCVN 7569: 2007, trong đó quy định hàm lượng Al_2O_3 từ 46-58 % và SiO_2 dưới 8 %, nghiên cứu này sử dụng tỷ lệ phối liệu và thành phần hóa học được tính toán, thể hiện trong Bảng 4.

3.2. Chế tạo mẫu nung

Các nguyên liệu được cân theo tỷ lệ trình bày trong Bảng 4, sau đó được trộn trong máy nghiền bi loại 5 kg với thời gian 15 phút. Hỗn hợp sau trộn được điều chỉnh độ ẩm về mức từ 15-18 % và tạo hình thành các viên mẫu có kích thước 5x5x5 mm. Các viên mẫu được sấy khô ở nhiệt độ 100 -110 °C cho đến khi khối lượng không đổi, sau đó được nung trong lò điện ở ba mức nhiệt độ: 1300; 1350 và 1400 °C. Tốc độ gia nhiệt và biểu đồ nhiệt độ nung được thể hiện trong Hình 3.

Các mẫu nung được gia nhiệt từ 25 °C đến nhiệt độ tối đa theo chương trình nung. Thời gian nâng nhiệt trung bình 30 phút với khoảng nâng nhiệt là 100 °C. Khi đạt đến nhiệt độ nung tối đa, nhiệt độ được

duy trì trong thời gian 2 giờ nhằm đảm bảo sự thẩm thấu nhiệt đồng đều vào viên mẫu, giúp quá trình kết khối diễn ra hoàn toàn. Sau thời gian giữ nhiệt, lò được tắt và các mẫu được làm nguội tự nhiên trong lò. Khi nhiệt độ trong lò giảm xuống khoảng 35 °C, các mẫu được lấy ra và tiếp tục để nguội đến nhiệt độ phòng.

4. Kết quả nghiên cứu

4.1. Đánh giá khả năng kết khối của mẫu tại các nhiệt độ nung khác nhau

Sau khi nguội tự nhiên, các mẫu được đập nhỏ và nghiền bằng máy nghiền siêu mịn đến độ mịn đạt 18,5 % phần còn lại trên sàng 0,045 mm. Khả năng kết khối của mẫu được kiểm tra nhằm xác định nhiệt độ nung tối ưu. Trong nghiên cứu này, phương pháp xác định vôi tự do được sử dụng. Vôi tự do (CaO tự do) là lượng CaO còn lại trong phối liệu do không phản ứng hoàn toàn với các thành phần khác để hình thành các khoáng.

Nguyên tắc xác định vôi tự do (CaO tự do) trong clanhke: Dung môi glycerol-ethanol (có công thức phân tử là $C_3H_8O_3$, Công thức cấu tạo: $HO-CH_2-CHOH-CH_2OH$) được sử dụng để hòa tan và chuyển hóa CaO tự do trong mẫu thành ion Ca^{2+} . Khi thêm dung dịch axit chuẩn độ HCl 0,1N cùng với chỉ thị phenolphthalein, phản ứng trung hòa xảy ra theo phương trình: $Ca^{2+} + HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$.

Nếu lượng axit thêm vào không đủ để trung hòa toàn bộ Ca^{2+} trong dung dịch, môi trường vẫn còn tính kiềm và dung dịch sẽ có màu hồng tím do sự hiện diện của chỉ thị phenolphthalein. Ngược lại, nếu toàn bộ Ca^{2+} đã phản ứng hết và axit dư thừa trong dung dịch, Phenolphthalein sẽ mất màu do môi trường chuyển sang axit.

Kết quả xác định vôi tự do của các mẫu sau khi nung được trình bày trong Bảng 5. Hình ảnh các mẫu sau nung tại các mức nhiệt độ khác nhau, thể hiện khả năng kết khối được trình bày trong Hình 4.

Kết quả xác định vôi tự do cho thấy mẫu nung ở nhiệt độ 1300 °C – 1400 °C có hàm lượng vôi tự do khá thấp. Riêng đối với mẫu có hàm lượng xi nhôm cao, cần nhiệt độ kết khối cao hơn để đạt cùng mức vôi tự do trong thành phần xi măng.

Hình ảnh nung mẫu (Hình 4.c) cho thấy, mẫu nung ở nhiệt độ 1400 °C xuất hiện hiện tượng chảy lỏng trên bề mặt, tức là bị quá nhiệt. Để tránh hiện tượng chảy và dính cục bộ, nhiệt độ nung được duy trì trong khoảng 1300 - 1350 °C.

Thành phần hóa học của các mẫu được trình bày trong Bảng 6. Thành phần hóa học của xi măng alumin AC50 với hàm lượng lớn xi nhôm cao vẫn đảm bảo hàm lượng Al_2O_3 lớn hơn 46 %. Tuy nhiên, ở mẫu AC50-16 hàm lượng SiO_2 đã bắt đầu vượt ngưỡng tiêu chuẩn cho phép.

4.2. Ảnh hưởng của xi nhôm tới tính chất của xi măng alumin AC50

Sau khi xác định được nhiệt độ nung tối ưu là 1350 °C, đề tài đã tiến hành tạo mẫu lớn nung trong lò điện, với quy trình nung và lưu mẫu được giữ nguyên.

Các mẫu sau nung được nghiền bằng máy nghiền bi siêu mịn trong 120 phút, với độ mịn còn lại là 18,5 % trên sàng 0.045 mm. Kết quả xác định thời gian đông kết và cường độ của mẫu được trình bày trong Bảng 7 và Bảng 8. Kết quả về lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết được thể hiện trong Hình 5, Hình 6.

Thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của mẫu không tuân theo quy luật tăng hoặc giảm theo hàm lượng oxit nhôm. Điều này cho thấy quá trình sản xuất xi măng alumin chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố, trong đó quá trình nung và chế độ làm lạnh đóng vai trò đặc biệt quan trọng.

Độ chảy của vữa được khống chế trong khoảng 13-15 cm, cho thấy lượng nước tiêu chuẩn của các mẫu thay đổi không theo quy luật khi hàm lượng oxit nhôm tăng hoặc giảm.

Tại thời điểm 6 giờ, các mẫu vẫn chưa tháo được khỏi khuôn. Tuy nhiên, cường độ của mẫu tăng rất mạnh sau thời điểm này, tính từ lúc trộn nước. Quá trình phát triển cường độ tuân theo quy luật thủy hóa của khoáng CA trong xi măng alumin – là loại khoáng phản ứng chậm với nước, ít tỏa nhiệt nhưng cường độ rất cao. [7]

Mối quan hệ giữa cường độ và hàm lượng oxit nhôm được thể hiện trong Hình 7.

Cường độ ở tuổi sớm có xu hướng giảm khi hàm lượng oxit nhôm trong xi măng giảm. Sự chênh lệch cường độ ở giai đoạn này khá lớn, với mức chênh gần 10 Mpa giữa mẫu có cường độ cao nhất và mẫu có cường độ thấp nhất. Trong khi đó, cường độ xi măng ở tuổi muộn không tuân theo quy luật rõ ràng nào khi thay đổi hàm lượng oxit nhôm trong thành phần.

Cường độ của mẫu xi măng bị ảnh hưởng bởi thành phần khoáng và cấu trúc vi mô của các pha khoáng. Nhóm nghiên cứu đã thực hiện phân tích khoáng bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và chụp ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đối với mẫu xi măng alumin, sử dụng hai mẫu đại diện: mẫu có hàm lượng oxit nhôm cao nhất và mẫu có hàm lượng trung bình (AC50 -13 và AC50 -14). Kết quả phân tích khoáng được trình bày trong Bảng 9 và Hình 8, 9, 10 và 11.

Bảng 1. Thành phần hóa học của Đá vôi.

Thành phần, %	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	tổng
	42,30	1,66	0,27	0,36	52,22	1,21	0,0	98,02

Bảng 2. Thành phần hóa học của Hydrat kết tảng.

Thành phần, %	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	tổng
	35,51	1,64	0,50	54,16	1,13	0,00	0,0	92,94

Bảng 3. Thành phần hóa học của xỉ nhôm.

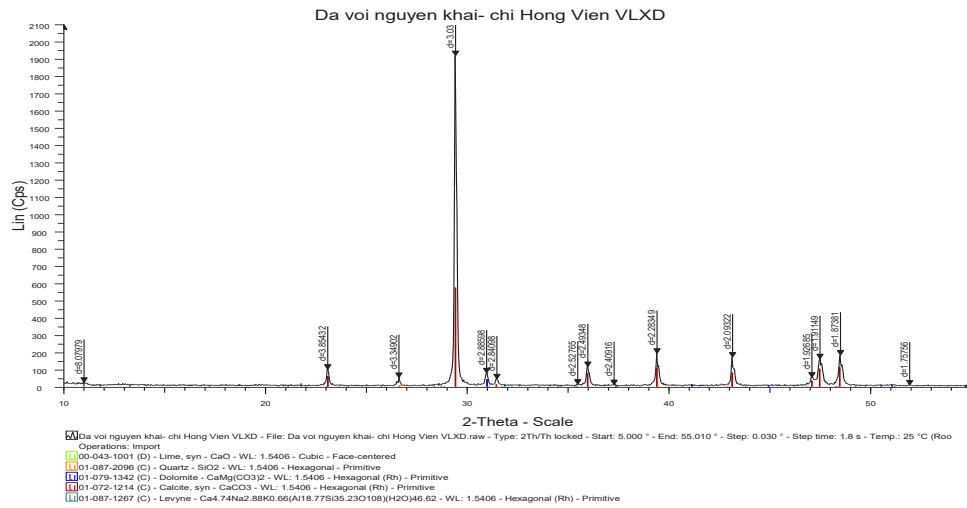
Thành phần, %	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	tổng
	9,77	11,2	2,22	55,7	1,37	11,7	1,07	93,03

Bảng 4. Cấp phối các thành phần nguyên liệu.

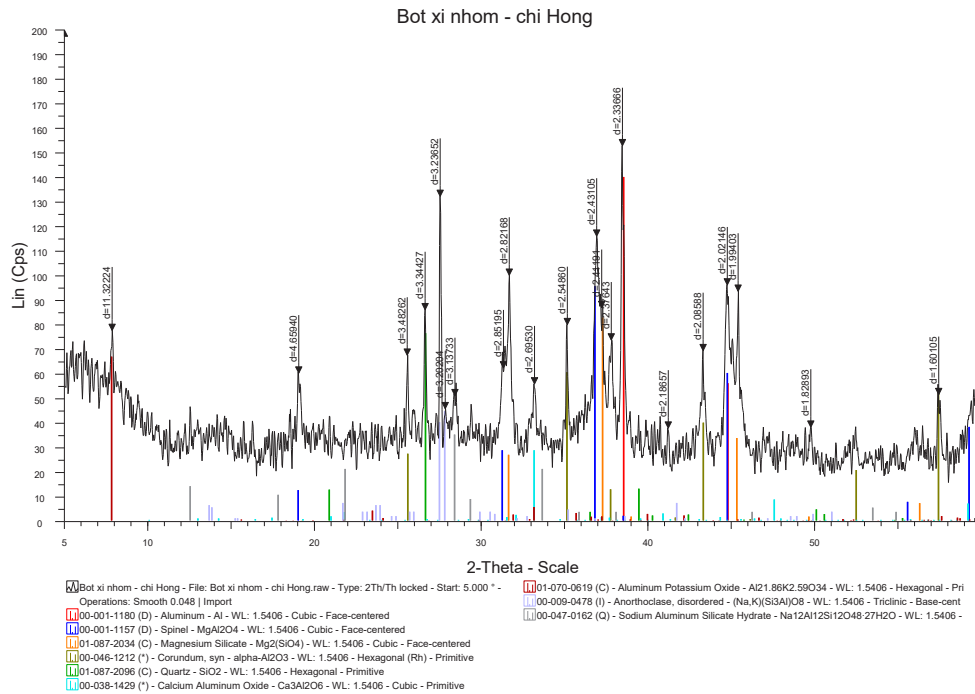
TT	Ký hiệu	Hydrat nhôm, %	Xi nhôm %	Đá vôi, %
1	AC50	58,29	0,0	41,71
2	AC50-11	48,1	14,3	37,6
3	AC50-12	42,57	19,4	38,03
4	AC50-13	37,26	24,3	38,44
5	AC50-14	32,13	29,03	38,84
6	AC50-15	27,2	33,6	39,2
7	AC50-16	22,4	38,0	39,6

Bảng 5. Vôi tự do của mẫu.

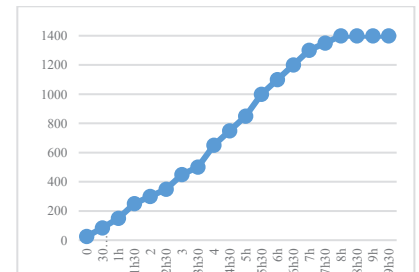
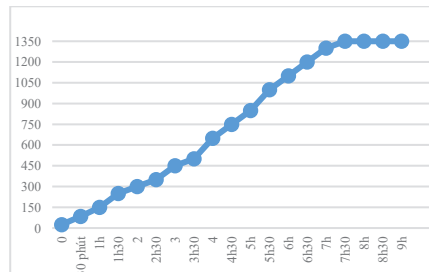
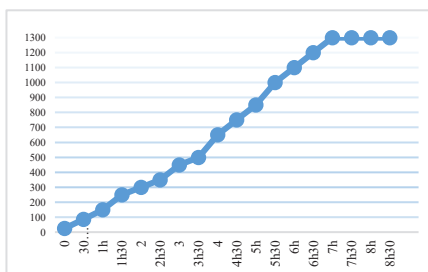
Nhiệt độ nung	Vôi tự do					
	AC50-11	AC50-12	AC50-13	AC50-14	AC50-15	AC50-16
1300 °C	1,01	1,03	1,32	1,33	1,53	2,03
1350 °C	0,52	0,71	0,75	0,91	1,12	1,34
1400 °C	0,00	0,31	0,42	0,51	0,85	1,01



Hình 1. Phân tích XRD của đá vôi.



Hình 2. Phân tích XRD của xỉ nhôm.



Hình 3. Sơ đồ tốc độ gia nhiệt mẫu nung.



Hình 4.a. Mẫu nung ở 1300 °C



Hình 4.b. Mẫu nung ở 1350°C (A: chưa nung, B sau nung)



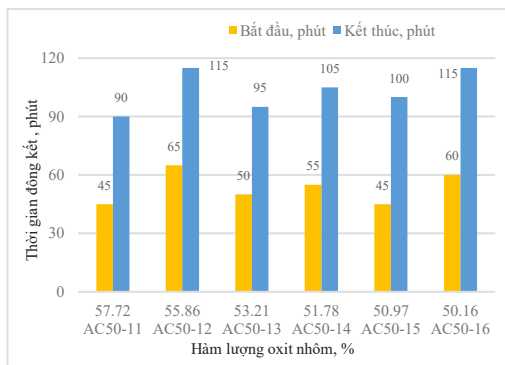
Hình 4.c. Mẫu nung ở 1400 °C

Bảng 6. Thành phần hóa học của các mẫu xi măng alumin.

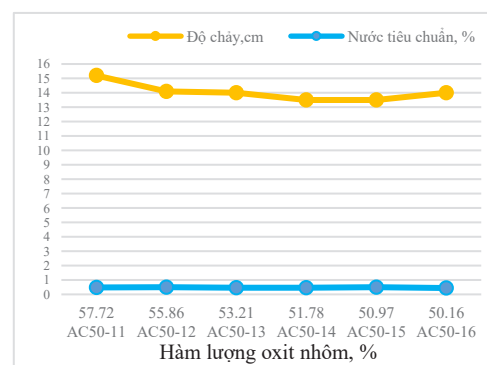
Chỉ tiêu	AC50-11	AC50-12	AC50-13	AC50-14	AC50-15	AC50-16
MKN	0,31	0,25	0,37	0,36	0,24	0,39
SiO ₂	6,47	6,84	7,44	7,81	7,85	8,12
Fe ₂ O ₃	0,79	0,89	1,20	1,25	1,32	1,36
Al ₂ O ₃	57,72	55,86	53,21	51,78	50,97	50,16
CaO	27,95	28,24	28,65	29,85	30,12	30,02
MgO	2,89	3,31	3,95	4,12	4,43	4,62
K ₂ O	2,1	3,04	3,87	3,04	3,12	3,23
Na ₂ O	0,13	0,13	0,15	0,18	0,20	0,21
TiO ₂	0,011	0,013	0,018	0,022	0,031	0,032
Tổng	98,37	98,57	98,86	98,41	98,28	98,68

Bảng 7. Nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết.

Chỉ tiêu	Nước tiêu chuẩn, %	Độ chảy, cm	Thời gian đông kết	
			Bắt đầu, phút	Kết thúc, giờ/ phút
AC50-11	0,48	15,2	45	1h30
AC50-12	0,50	14,1	65	1h55
AC50-13	0,47	14,0	50	1h35
AC50-14	0,47	13,5	55	1h45
AC50-15	0,50	13,5	45	1h40
AC50-16	0,44	14,0	60	1h55



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng oxit nhôm tới thời gian đông kết xi măng.



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng oxit nhôm tới lượng nước tiêu chuẩn và độ chảy của vữa.

Bảng 9. Thành phần khoáng của mẫu xi măng alumin.

Tên khoáng	AC50 -13	AC50 -14
C_2AS , %	6	8
CA, %	55	53
C_3A , %	10	15
C_5A_3 , %	8	9
CA_2 , %	2	1

Kết quả phân tích cho thấy mẫu xi măng AC50-13 có hàm lượng khoáng CA cao hơn so với mẫu AC50-14, do đó có cường độ nén ở 3 ngày tuổi lớn hơn. Điều này phù hợp với tài liệu [7], trong đó nêu rằng cường độ của xi măng alumin tăng theo hàm lượng khoáng CA. Ảnh SEM cũng cho thấy hình thái khoáng chủ yếu trong mẫu AC50 là các tinh thể lục giác chứa hoàn chỉnh.

5. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu trên, có thể khẳng định rằng xi nhôm hoàn toàn có thể được sử dụng như một nguyên liệu thay thế một phần hydroxit nhôm trong quá trình sản xuất xi măng alumin. Tuy nhiên, khi tỷ lệ xi nhôm trong phối liệu tăng cao, sẽ ảnh hưởng đến nhiệt độ nung và khả năng kết khối của phối liệu. Cụ thể, hàm lượng xi nhôm càng lớn thì nhiệt độ nung cần thiết để mẫu đạt được sự kết khối càng cao.

Trong xi măng alumin AC50, xi nhôm chỉ có thể thay thế một phần hydroxit nhôm do giới hạn về hàm lượng oxit Silic trong thành phần phối liệu. Trong nghiên cứu này, mẫu AC50-13 với hàm lượng xi nhôm 24 % trong phối liệu có nhiệt độ nung phù hợp 1300 °C, mẫu đảm bảo kết khối và hàm lượng vôi tự do thấp < 1 % và cường độ cao nhất. Phân tích XRD của mẫu AC50-13 cho thấy hàm lượng khoáng khoáng CA trong mẫu vượt quá 55 %.

Một hướng nghiên cứu mới được đặt ra là: trong các ứng dụng công nghiệp xây dựng không đòi hỏi khả năng chịu lửa của xi măng alumin, xi nhôm có thể được sử dụng hoàn toàn để thay thế thay thế hydroxit nhôm trong sản xuất xi măng cao nhôm. Loại xi măng này có thể được nung ở nhiệt độ thấp hơn so với clanhke xi măng pooc lăng thông thường, đồng thời đạt được cường độ ban đầu cao.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả xin trân trọng cảm ơn Bộ Khoa học và Công nghệ (Mã số: ĐTĐL.CN-30/21) đã hỗ trợ tài chính cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1]. L. West, "Benefits of Aluminum Recycling," Eferit, 1. [Online]. Available: . [Accessed 15/12/ 2024]., " 5 12 2024. [Online].
- [2]. P. Tsakiridis, "Aluminium salt slag characterization and utilization – A review," Journal of Hazardous Materials, , Vols. Vols. 217-218, no. , no. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.052, , 30 May . 2012, pp. pp. 1-10, 2012.
- [3]. A. Turan and U. Çınarlı, "Investigation of Alumina-Based Ceramic Production from Aluminum Black Dross," Springer, 3 July 2020. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/346424056_Investigation_of_Alumina-Based_Ceramic_Production_from_A. [Accessed 20 October Accessed 2020].
- [4]. L. P.-V. a. D. E.-Q. E. Bonet-Martínez, "Using Waste from Secondary Aluminum Recycling as Raw Material," MDPI,, "Manufacture of Sustainable Clay Bricks, 14 November 2018. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/3293. [Accessed 2 December 2018].
- [5]. B. e. al, "Process for the preparation of calcualumnates from aluminum dross residue". United states Patent Patent 5,407,459, , 18 April 1995.
- [6]. J. W. P. L. Morris, "Process for preparing calcium aluminate from aluminum dross". United States Patent Patent US6238633B1,, 29 May 2001.
- [7]. B. C. X. B. H. П.Ф. Румяцев, Гидратация алюминатов кальция - Издательство, Наука: ленинградское отделение ленинград, 1974.