

## Nghiên cứu sử dụng đá vôi có hàm lượng $MgCO_3$ cao để sản xuất clanhke xi măng

Hà Văn Lâm<sup>1\*</sup>, Tạ Văn Luân<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Viện Vật liệu xây dựng, 235 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, TP. Hà Nội

### TỪ KHOẢ

Xi măng poóc lăng  
MgO,  
MgCO<sub>3</sub>  
Xi măng hàm lượng cao MgO  
CaF<sub>2</sub>  
CaSO<sub>4</sub>

### TÓM TẮT

Các mỏ đá vôi để sản xuất clanhke xi măng tại Việt Nam thường đan xen giữa đá vôi chất lượng tốt và đá vôi lẫn các tạp chất không mong muốn (như: MgCO<sub>3</sub>; silic; sun phát...), và nhiều nhất vẫn là MgCO<sub>3</sub>. Khi hàm lượng MgCO<sub>3</sub> lớn hơn 5 %, các nhà máy sản xuất clanhke xi măng gặp khó khăn trong quá trình ổn định công nghệ và chất lượng xi măng không ổn định. Quá trình khai thác đá vôi thường phải bóc bỏ những vỉa đá có lẫn hàm lượng MgCO<sub>3</sub> cao, điều này dẫn đến lãng phí tài nguyên và tăng chi phí khai thác. Trong nghiên cứu này, đã sử dụng CaF<sub>2</sub> và CaSO<sub>4</sub> cũng như tăng hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong phối liệu để ổn định hàm lượng MgO trong khoáng và trong pha thủy tinh. Kết quả đạt được, có thể sản xuất clanhke xi măng poóc lăng với hàm lượng MgO lên đến 8,82 %, vẫn đảm bảo các tính chất cơ lý của xi măng.

### KEYWORDS

Cement portland  
MgO,  
MgCO<sub>3</sub>  
Cement high MgO  
CaF<sub>2</sub>  
CaSO<sub>4</sub>

### ABSTRACT

In Vietnam, Limestone mines had limestone good quality and limeston mixed with unwanted impurities (such as: MgCO<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>; CaSO<sub>4</sub>...), mostly MgCO<sub>3</sub>. When MgCO<sub>3</sub> is greater than 5%, The cement factories have difficulty operating and cement quality is unstable. Limestone mining often requires removing rock seams with high MgCO<sub>3</sub> content, which leads to waste of resources and increased mining costs. In this study, used CaF<sub>2</sub>, CaSO<sub>4</sub> and increased Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in cement mixing powder to stabilize MgO content in minerals and glass phase. Result, Can produce cement portland with MgO content up to 8,82%, ensuring the physical and mechanical properties of cement.

### 1. Nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu

- Đá vôi lẫn sét (ĐV1): Xi măng Vicem Hoàng Thạch
- Đá vôi cao MgO (ĐV-Mg): Xi măng Vicem Hoàng Thạch
- Đá sét (ĐS): Xi măng Vicem Hoàng Thạch
- Đất giàu sắt (quặng sắt) (QS): Xi măng Vicem Sông Thao
- Than cám (Than): Xi măng Vicem Hoàng Thạch (than đã nghiền mịn được lấy trong silo than mịn của nhà máy).
- Thạch cao (TCL): Thạch cao Lào, có hàm lượng SO<sub>3</sub> lớn hơn 45 %; Xi măng Vicem Hoàng Thạch.
- Canxi florua (CaF): là đá tự nhiên, có hàm lượng CaF<sub>2</sub> lớn hơn 70 %.

ĐV15: 85% ĐV1 + 15% ĐV-MgO;

ĐV25: 75% ĐV1 + 25% ĐV-MgO;

ĐV35: 65% ĐV1 + 35% ĐV-MgO

**Bảng 1.** Thành phần hoá của các loại nguyên vật liệu.

	Đơn vị tính: %				
	ĐV1	ĐV-Mg	ĐS	QS	Tro than
MKN	37,39	46,38	4,25	12,73	0,00
SiO <sub>2</sub>	11,18	0,69	71,46	24,74	58,46
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,55	0,19	7,18	41,18	6,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,46	0,20	12,75	17,37	24,69
CaO	46,06	39,48	0,84	0,84	2,66
MgO	1,31	13,10	0,35	0,40	1,60
SO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,42
K <sub>2</sub> O	0,11	0,00	1,60	0,62	4,06
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,13	0,22	0,32
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,44	0,69	0,42
Tổng:	99,06	100,04	99,00	98,79	99,17

### 2. Phân tích nguyên liệu và phối trộn nguyên liệu

Các nguyên liệu được đập nhỏ, đồng nhất sau đó lấy mẫu trung bình và phân tích thành phần hoá. Các nguyên liệu có thành phần hoá trung bình trong Bảng 1.

Độ tro khô của than: Ak = 25,72%; Nhiệt trị của than (do nhà máy cung cấp): Q = 5.500 kcal/kg.

Để tăng hàm lượng MgO trong phối liệu, nhóm đề tài thực hiện phối trộn ĐV1 và ĐV-MgO theo tỷ lệ như sau:

\*Liên hệ tác giả: halanvibm@gmail.com

Nhận ngày 29/11/2023, sửa xong ngày 19/12/2023, chấp nhận đăng 26/12 /2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.06.2023.615>

**Bảng 1.** Thành phần hóa của hỗn hợp đá vôi (theo phối trộn).

Đơn vị tính: %.

	ĐV1	ĐV15	ĐV25	ĐV35
MKN	37,39	38,74	39,64	40,54
SiO <sub>2</sub>	11,18	9,61	8,56	7,51
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,55	1,35	1,21	1,07
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,46	1,27	1,15	1,02
CaO	46,06	45,07	44,42	43,76
MgO	1,31	3,08	4,26	5,44
SO <sub>3</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
K <sub>2</sub> O	0,11	0,09	0,08	0,07
Na <sub>2</sub> O	0,00	0,00	0,00	0,00
TiO <sub>2</sub>	0,00	0,00	0,00	0,00
Tổng:	99,06	99,21	99,31	99,40
MgCO <sub>3</sub>	2,75	6,46	8,94	11,42
CaCO <sub>3</sub>	82,25	80,49	79,31	78,14

Theo số liệu phân tích hóa của các mẫu đá vôi có thành phần không đáp ứng tiêu chuẩn TCVN 6072:2013 – Đá vôi để sản xuất clanhke xi măng poóc lăng. Chỉ tiêu quy định trong TCVN 6072:2013 là: Hàm lượng CaCO<sub>3</sub> không nhỏ hơn 85 %; Hàm lượng MgCO<sub>3</sub> không lớn hơn 7 %. Các mẫu đá vôi được phối trộn đáp ứng yêu cầu nghiên cứu của đề tài (hàm lượng CaO nhỏ hơn 49 % và hàm lượng MgCO<sub>3</sub> lớn hơn 5 %).

**3. Tính toán các cấp phối phối liệu để chế tạo clanhke xi măng**

Trong nghiên cứu này, nhóm đề tài lựa chọn hệ số chế tạo như sau:

LSF: 91 – 96; MS: 2,2 – 3,3; MA: 1,1 – 1,4.

Dựa trên hệ số chế tạo, thành phần hóa của các nguyên liệu, nhóm đề tài tính toán lựa chọn các bài phối liệu sau.

**Bảng 2.** Tỷ lệ các nguyên liệu (%), các hệ số chế tạo.

Đơn vị tính: %

Ký hiệu mẫu	Hệ số chế tạo			ĐV1	ĐV-Mg	ĐS	QS	Than	Ghi chú
	LSF	MS	MA						
M1	96	2,65	1,1	72,04	12,71	4,83	1,74	8,67	ĐV25
M2	96	2,96	1,3	71,70	12,65	6,29	0,67	8,60	ĐV35
M3	91	2,95	1,3	70,90	12,51	7,09	0,85	8,64	ĐV35
M4	92	3,04	1,3	71,83	12,68	6,16	0,64	8,69	ĐV25
M5	92	2,64	1,1	71,37	12,60	5,46	1,86	8,71	ĐV25
M6	92	2,74	1,1	72,16	12,73	4,70	1,63	8,77	ĐV15
M7	95	3,30	1,37	73,25	12,93	5,06	0,04	8,72	ĐV15
M8	93	3,32	1,39	72,94	12,78	5,44	0,01	8,74	ĐV15

**Bảng 3.** Thành phần hóa của mẫu phối liệu theo tính toán.

Đơn vị tính: %

Mẫu	MKN	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
M1	37,25	12,19	2,29	2,07	41,28	3,98	0,00	0,17	0,01	0,04
M2	37,81	12,05	1,82	1,96	40,45	5,05	0,00	0,18	0,01	0,04
M3	37,46	12,63	1,92	2,08	40,03	5,00	0,00	0,19	0,01	0,04
M4	37,06	12,92	1,89	2,05	41,18	3,97	0,00	0,19	0,01	0,04
M5	36,97	12,65	2,38	2,17	40,92	3,95	0,00	0,18	0,01	0,04
M6	36,50	13,07	2,36	2,15	42,00	2,89	0,00	0,18	0,01	0,04
M7	36,82	13,04	1,69	1,91	42,60	2,93	0,00	0,17	0,01	0,02
M8	36,68	13,30	1,70	1,96	42,43	2,92	0,00	0,18	0,01	0,03

**Bảng 4.** Thành phần hóa của mẫu clanhke theo tính toán.

Đơn vị tính: %

Mẫu	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
M1	20,95	3,76	4,14	63,34	6,16	0,02	0,42	0,03	0,08
M2	20,90	3,07	3,99	62,62	7,86	0,02	0,44	0,03	0,07
M3	21,69	3,20	4,16	61,62	7,74	0,02	0,46	0,03	0,08
M4	22,00	3,14	4,08	62,98	6,12	0,02	0,44	0,03	0,07
M5	21,56	3,89	4,28	62,51	6,08	0,02	0,44	0,03	0,08
M6	22,05	3,83	4,21	63,66	4,44	0,02	0,43	0,03	0,08
M7	22,11	2,83	3,87	64,91	4,52	0,02	0,42	0,02	0,05
M8	22,46	2,84	3,93	64,51	4,49	0,02	0,43	0,02	0,06

**Bảng 5.** Thành phần khoáng của mẫu clanhke theo tính toán.

Đơn vị tính: %

Mẫu	C3S	C2S	C3A	C4AF	L <sub>1400oC</sub>	LSF	MS	MA
M1	65,41	10,69	4,60	11,44	27,08	96	2,65	1,1
M2	64,77	11,03	5,39	9,35	26,87	96	2,96	1,3
M3	53,42	21,86	5,61	9,74	27,55	91	2,95	1,3
M4	57,19	19,91	5,51	9,56	25,56	92	3,04	1,3
M5	56,24	19,37	4,76	11,83	27,72	92	2,64	1,1
M6	57,73	19,64	4,69	11,66	25,67	92	2,74	1,1
M7	66,04	13,56	5,48	8,60	22,59	95	3,30	1,37
M8	61,39	18,06	5,61	8,63	22,78	93	3,32	1,39

**4. Chế tạo mẫu nung clanhke và xác định các tính chất cơ lý xi măng**

Các nguyên liệu được định lượng theo Bảng 5, sau đó được nghiền mịn. Hỗn hợp nguyên liệu sau khi được nghiền mịn ta thu được mẫu phối liệu, mẫu này được để nghiên cứu các nội dung tiếp theo.

**4.1. Đánh giá khả năng kết khối của phối liệu**

Khả năng kết khối của mẫu phối liệu được đánh giá thông qua hàm lượng vôi tự do có trong clanhke. Các mẫu phối liệu được nung trong lò điện tại các nhiệt độ 1.300 °C, 1.350 °C, 1.450 °C, sau đó xác định hàm lượng vôi tự do. Kết quả được thể hiện trong Bảng 7.

Nhận xét: Dựa trên kết quả phân tích vôi tự do các mẫu clanhke ta thấy, nhiệt độ nung tăng thì hàm lượng vôi tự do giảm. Các cấp phối đều phản ứng tốt khi đạt nhiệt độ 1450 °C.

**Bảng 6.** Khả năng kết khối của mẫu phối liệu

Đơn vị tính: %

STT	Ký hiệu	Hàm lượng CaO <sub>td</sub> , %		
		1300 °C	1350 °C	1450 °C
1	M1	8,20	6,04	0,23
2	M2	8,90	6,40	0,26
3	M3	8,40	6,51	0,31
4	M4	7,86	6,20	0,12
5	M5	7,66	5,89	0,02
6	M6	7,42	6,18	0,97
7	M7	8,65	6,02	0,13
8	M8	7,81	5,56	0,03

4.2. Đánh giá các tính chất cơ lý của xi măng

Nhóm đề tài dùng phối liệu không có phụ gia khoáng hóa và sử dụng phụ gia khoáng hóa CaF<sub>2</sub> hoặc CaSO<sub>4</sub>.

Để đánh giá chất lượng clanhke, nhóm dự án tiến hành nung khối lượng lớn mẫu phối liệu trong lò gas thí nghiệm. Tốc độ nâng nhiệt khoảng 200 °C trong 30 phút cho đến khi đạt 1450 °C, lưu ở nhiệt độ này 45 phút sau đó tắt lò và thổi gió làm nguội mẫu đến khi đạt nhiệt độ môi trường.

Sau khi các mẫu được nung và làm nguội sẽ được nghiền mịn trong máy nghiền thí nghiệm với 4% thạch cao đến độ mịn còn lại trên sàng 0,08 mm nhỏ hơn 10 % để xác định các tính chất cơ lý theo yêu cầu kỹ thuật của xi măng poóc lăng (TCVN 2682:2020). Chất lượng mẫu xi măng được thể hiện trong Bảng 8, Bảng 9, Bảng 10.

**Bảng 7.** Tính chất cơ lý của các mẫu xi măng không sử dụng phụ gia khoáng hóa.

Ký hiệu	Cường độ nén, MPa		Nước tiêu chuẩn, %	Thời gian đông kết, phút		Độ nở autoclave, %	Hàm lượng MgO trong clanhke
	3 ngày	28 ngày		Bắt đầu	Kết thúc		
M1	27,2	45,6	27,2	185	220	0,83	6,16
M2	25,4	41,2	26,2	165	205	1,02	7,86
M3	26,1	42,0	27,0	170	195	1,05	7,74
M4	29,3	48,9	27,0	165	185	0,79	6,12
M5	30,4	51,1	27,3	165	183	0,67	6,08
M6	32,5	53,1	27,1	165	188	0,42	4,44
M7	33,2	53,8	26,6	160	180	0,45	4,52
M8	33,6	53,5	26,0	150	175	0,37	4,49

Nhận xét: Qua kết quả xác định tính chất cơ lý xi măng, Cường độ nén của mẫu xi măng tăng khi hàm lượng MgO trong Clanhke giảm. Độ nở Autoclave tăng khi Hàm lượng MgO trong clanhke tăng.

Các mẫu M1, M2, M3, M4 có độ nở Autoclave bằng và vượt so với tiêu chuẩn TCVN 2682:2020.

Nhận xét: Khi sử dụng phụ gia khoáng hóa CaF<sub>2</sub>, cường độ nén của các mẫu xi măng gần như không thay đổi, tuy nhiên độ nở Autoclave của các mẫu giảm đi đáng kể, và toàn bộ các mẫu trong nghiên cứu đều đạt độ nở trong giới hạn cho phép. Thời gian đông kết của các mẫu xi măng có sử dụng phụ gia khoáng hóa CaF<sub>2</sub> kéo dài hơn so với mẫu không sử dụng phụ gia khoáng hóa.

**Bảng 8.** Tính chất cơ lý của các mẫu xi măng sử dụng phụ gia khoáng hóa CaF<sub>2</sub>.

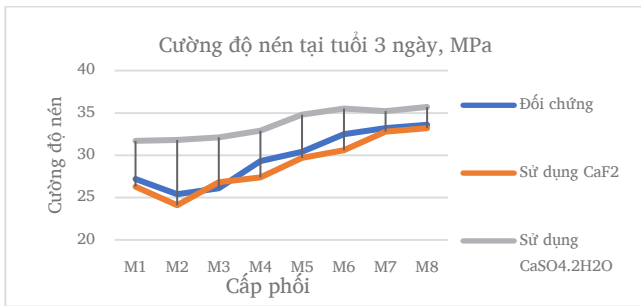
Ký hiệu	Cường độ nén, MPa		Nước tiêu chuẩn, %	Thời gian đông kết, phút		Độ nở autoclave, %	Hàm lượng MgO trong clanhke
	3 ngày	28 ngày		Bắt đầu	Kết thúc		
M1-CF	26,3	46,6	26,8	195	235	0,47	6,16
M2-CF	24,1	42,5	26,5	175	215	0,72	7,86
M3-CF	26,8	42,7	26,2	180	215	0,75	7,74
M4-CF	27,4	47,3	27,0	185	225	0,58	6,12
M5-CF	29,7	50,8	27,5	175	205	0,42	6,08
M6-CF	30,6	51,9	26,3	175	200	0,31	4,44
M7-CF	32,8	52,7	26,1	170	195	0,35	4,52
M8-CF	33,2	53,1	26,5	165	195	0,22	4,49

**Bảng 9.** Tính chất cơ lý của các mẫu xi măng sử dụng phụ gia khoáng hóa CaSO<sub>4</sub>.

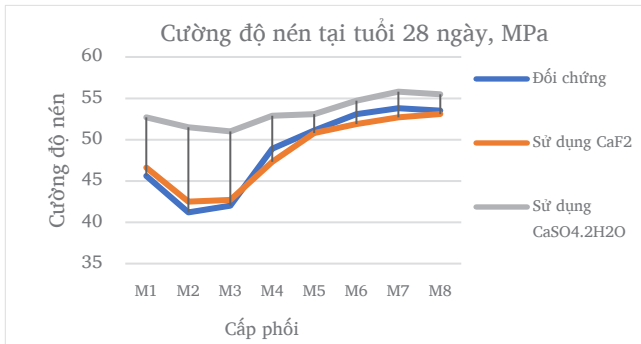
Ký hiệu	Cường độ nén, MPa		Nước tiêu chuẩn, %	Thời gian đông kết, phút		Độ nở autoclave, %	Hàm lượng MgO trong clanhke
	3 ngày	28 ngày		Bắt đầu	Kết thúc		
M1-CS	31,7	52,7	26,2	185	215	0,73	6,16
M2-CS	31,8	51,5	26,3	170	205	0,82	7,86
M3-CS	32,1	51,0	26,1	170	205	0,85	7,74
M4-CS	32,9	52,9	27,2	175	215	0,70	6,12
M5-CS	34,8	53,1	27,1	175	205	0,58	6,08
M6-CS	35,5	54,7	26,5	170	200	0,37	4,44
M7-CS	35,2	55,8	26,3	170	195	0,40	4,52
M8-CS	35,7	55,5	26,7	165	200	0,29	4,49

Nhận xét: Khi sử dụng phụ gia khoáng hóa CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, cường độ nén của các mẫu xi măng tăng đáng kể, tuy nhiên độ nở Autoclave của các có giảm nhưng thay đổi không nhiều, mẫu M2-CS và M3-CS có độ nở Autoclave vẫn vượt tiêu chuẩn cho phép. Thời gian đông kết của các mẫu xi măng có sử dụng phụ gia khoáng hóa CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O thay đổi không nhiều so với mẫu không sử dụng phụ gia khoáng hóa.

Một số biểu đồ so sánh các tính chất cơ lý của mẫu xi măng.  
- Về cường độ nén

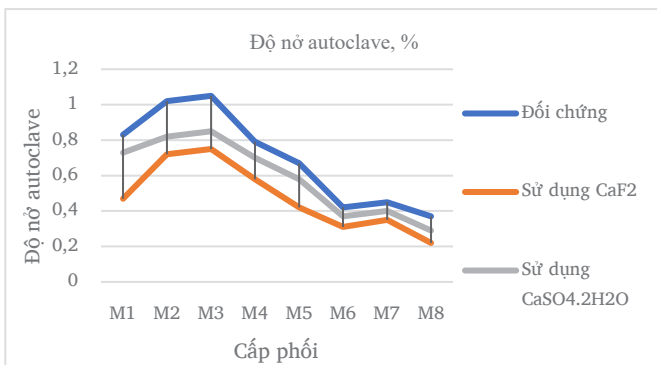


Hình 1. Biểu đồ cường độ nén của mẫu xi măng trong 3 ngày.



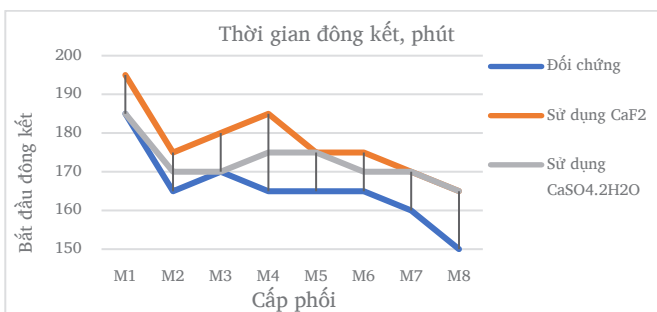
Hình 2. Biểu đồ cường độ nén của mẫu xi măng trong 28 ngày.

- Về độ nở Autoclave

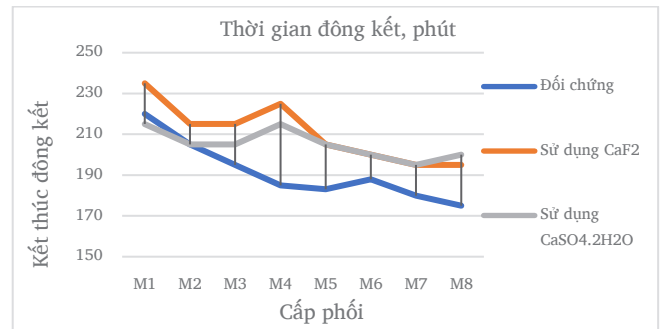


Hình 3. Biểu đồ độ nở Autoclave của mẫu xi măng.

- Về thời gian đông kết



Hình 4. Biểu đồ thời gian bắt đầu đông kết của mẫu xi măng.



Hình 5. Biểu đồ thời gian kết thúc đông kết của mẫu xi măng.

## 5. Kết luận

- Có thể sử dụng đá vôi có hàm lượng  $MgCO_3$  lên đến 8,9 % và hàm lượng  $CaCO_3$  lớn hơn 80 % để sản xuất clanhke xi măng mà không cần sử dụng phụ gia khoáng hóa. Tuy nhiên, cường độ nén của mẫu xi măng tạo ra từ clanhke này không đạt mức 50 Mpa.

- Trong trường hợp sử dụng phụ gia khoáng hóa  $CaF_2$ , có thể sử dụng đá vôi có hàm lượng  $MgCO_3$  lên đến 11,4 % và hàm lượng  $CaCO_3$  lớn hơn 78,2 % để sản xuất clanhke xi măng. Tuy nhiên, việc sử dụng phụ gia khoáng hóa này trong sản xuất xi măng công nghiệp sẽ ảnh hưởng lớn đến môi trường.

- Có thể sử dụng phụ gia khoáng hóa  $CaSO_4.2H_2O$  trong khi dùng đá vôi có hàm lượng  $MgCO_3$  lên đến 8,9% và hàm lượng  $CaCO_3$  lớn hơn 79,3 % để sản xuất xi măng. Việc dùng phụ gia khoáng hóa  $CaSO_4.2H_2O$  hạn chế được một phần độ nở Autoclave và tăng cường độ của mẫu xi măng. Tuy nhiên, cần chú ý đến tỷ lệ  $SO_3$ /kiềm theo khuyến cáo của nhà cung cấp thiết bị, công nghệ để đảm bảo quá trình vận hành (giá trị khuyến cáo tỷ lệ  $SO_3$ /kiềm của clanhke trong khoảng 0,8 đến 1,1).

## Tài liệu tham khảo

- [1]. PGS. TS. Bùi Văn Chén (1984), Kỹ thuật sản xuất xi măng và chất kết dính, Trường Đại học Bách khoa, Hà Nội.
- [2]. Harold F.W. TayLor (1997), Cement chemistry, Academic Press Inc., London.
- [3]. Akin Altun (1999), "Effect of  $CaF_2$  and  $MgO$  on sintering of cement clinker", Cement and Concrete research.
- [4]. M.M Ali and A.K Mullick (1998), "Volume stabilisation of high  $MgO$  cement effect of curing condition and fly ash addition", Cement and Concrete research, vol 28.
- [5]. Pei-wei Gao (2005), "Soundness evaluation of concrete with  $MgO$ ", Construction and building materials, Science direct.
- [6]. Odler, Ivan (2000), Special Inorganic Cements Modern Concrete Technology Series, Taylor & Francis Routledge.
- [7]. W.A. Klemm (1979), "Effects of  $CaF_2$  mineralization on silicates and melt formation in Portland cement clinker" Cement and Concrete research.
- [8]. Xiaocun liu, Yanjun Li (2005), "Effect of  $MgO$  on the composition and properties of alite-sulphoaluminate cement", Cement and Concrete research, Science direct