

Nghiên cứu sử dụng đuôi quặng OTC làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng

Phạm Hữu Thiên^{1*}, Lê Việt Hùng¹, Tạ Văn Luân¹, Dương Thanh Qui¹

¹ Trung tâm Xi măng và Bê tông, Viện Vật liệu xây dựng

TỪ KHOÁ

Đuôi quặng OTC
Clinker xi măng

TÓM TẮT

Với nhu cầu sử dụng lớn, phục vụ cho nhiều lĩnh vực khác nhau, nguồn nguyên liệu quặng sắt phục vụ cho quá trình sản xuất xi măng ngày càng trở nên cạn kiệt. Việc thiếu hụt nguồn nguyên liệu này sẽ ảnh hưởng trực tiếp đến giá thành, chất lượng và tính năng xi măng, ngoài ra còn gây ra các vấn đề về ô nhiễm môi trường, biến đổi khí hậu,... Bên cạnh đó, cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp khai thác khoáng hiện nay, cần có những nghiên cứu, xử lý và tái chế lượng đuôi quặng OTC đang được phát thải tại các nhà máy tuyển khoáng tại Việt Nam. Nghiên cứu sử dụng đuôi quặng OTC để thay thế nguyên liệu trong sản xuất xi măng có ý nghĩa khoa học và thực tiễn, vừa giúp thay thế nguồn nguyên liệu quặng sắt đang ngày càng thiếu hụt, đồng thời là giải pháp để tiêu thụ lượng phế thải này. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về sử dụng đuôi quặng OTC làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng. Kết quả cho thấy rằng, khi thay thế ở tỷ lệ từ 0 – 100 % quặng sắt, các chỉ tiêu như lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết có xu hướng được cải thiện, tuy nhiên đối với chỉ tiêu cường độ lại có xu hướng giảm từ 0 -10 %. Khi đối chiếu với yêu cầu kỹ thuật của TCVN 2682, mẫu xi măng sử dụng đến 100 % đuôi quặng OTC thay thế quặng sắt vẫn hoàn toàn đáp ứng tốt các mức yêu cầu kỹ thuật và theo phân loại đạt mức PC40.

KEYWORDS

Oxide Tailing Cell
Cement clinker

ABSTRACT

With great demand for many different fields, iron ore raw materials for cement production are becoming increasingly depleted. The shortage of this raw material will directly affect the price, quality and properties of cement, in addition to causing problems with environmental pollution, climate change, etc. Besides, along with the development of the current mining industry, it is necessary to research, treat and recycle the amount of Oxide Tailing Cell being emitted at mineral processing plants in Vietnam. Research on using OTC ore tailings to replace raw materials in cement production has scientific and practical significance, not only helping to replace the increasingly lacking iron ore raw materials, but also being a solution to consume iron ore this waste. This article presents research results on using OTC as raw materials for cement production. The results show that, when replacing at a rate of 0 – 100 % iron ore, criteria such as standard water content and setting time tend to be improved, however, the strength criteria have some differences. downward trend from 0 - 10 %. When compared with the technical requirements of TCVN 2682, cement samples using up to 100 % OTC to replace iron ore still fully meet the technical requirements and according to the classification reach PC40 level.

1. Tổng quan

Giống như những loại nguyên liệu khác, nguồn quặng sắt dùng cho sản xuất xi măng đang ngày dần cạn kiệt cùng với nhu cầu và sự phát triển của ngành xây dựng. Tình trạng ngày càng thiếu hụt nguyên liệu quặng sắt dẫn đến hệ quả là vật liệu chủ yếu trong ngành xây dựng là xi măng ngày càng đắt đỏ hơn, đồng thời các đặc tính kỹ thuật của sản phẩm cũng bị biến đổi để phù hợp với nguyên liệu đầu vào. Vì vậy, việc nghiên cứu ứng dụng và tìm các giải pháp thay thế quặng sắt tự nhiên phục vụ cho xây dựng đang ngày càng trở nên cấp thiết, đặc biệt là từ nguồn đuôi quặng OTC, phế thải công nghiệp.

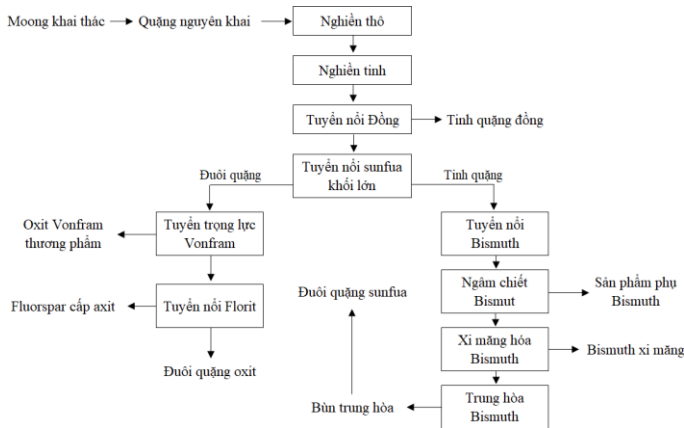
Đuôi quặng OTC (Oxide Tailing Cell) là phế thải phát sinh trong quá trình tuyển khoáng (Sơ đồ phát sinh được thể hiện trong Hình 1).

Thành phần hóa học của quặng đuôi chủ yếu bao gồm SiO_2 (46-48) %, Al_2O_3 (8-10) %, CaO (10-12) %, Fe_2O_3 (17-20) %, v.v, hàm lượng của các oxit có biên độ dao động phụ thuộc trực tiếp vào các thành phần của quặng và quá trình khai thác, chế biến quặng [1]. Do có hàm lượng oxit Fe_2O_3 trong mẫu OTC khoảng (17-20) %, nên việc tái sử dụng OTC cho mục đích thay thế quặng sắt để chế tạo clinker xi măng cần phải quan tâm tới tỷ lệ F/A (tỷ lệ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$) cho khả năng điều chỉnh mô đun p. Để thay thế cho quặng sắt thì cần có tỷ lệ $F/A > 1$, khi tỷ lệ F/A của OTC càng cao thì càng dễ điều chỉnh mô đun p (khi thay thế cho quặng sắt). Tỷ lệ F/A của mẫu OTC dao động trong khoảng là 1,7-2. Do đó việc sử dụng OTC để tính toán làm nguyên liệu điều chỉnh sắt vào bài phối liệu chế tạo clinker xi măng là hoàn toàn có tính khả thi.

*Liên hệ tác giả: phamhuuthienxd96@gmail.com

Nhận ngày 08/05/2024, sửa xong ngày 06/07/2024, chấp nhận đăng ngày 15/07/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.04.2024.702>



Hình 1. Sơ đồ phát thải đuôi quặng OTC.

Trên thế giới đã có một số nhóm tác giả nghiên cứu sử dụng đuôi quặng OTC làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng như nghiên cứu của nhóm tác giả L. Luo, Y. Zhang và cộng sự [2] nghiên cứu đã chỉ ra rằng do sự tồn tại của các nguyên tố vi lượng và thành phần khoáng chất cụ thể của quặng đuôi, việc sử dụng quặng đuôi đã cải thiện khả năng đốt cháy của nguyên liệu thô và thúc đẩy sự hình thành C_3S , giúp tăng cường tính chất cơ học của xi măng. Hơn nữa, việc sử dụng chất thải làm vật liệu alumino-silicate đã thúc đẩy các phản ứng ở trạng thái rắn và tăng tốc độ phản ứng của nguyên liệu thô. Nhóm tác giả Z. Shi và

cộng sự [3] cũng kết luận rằng do thành phần hóa học của quặng đuôi khá đa dạng, nhiều khi quặng đuôi có hàm lượng SiO_2 cao không thể sử dụng để sản xuất clinker xi măng, hoặc quặng đuôi có hàm lượng oxit tạp chất cao chỉ có thể sử dụng làm chất khoáng hóa nên liều lượng sử dụng quặng đuôi để sản xuất clinker xi măng dưới 5%.

Ở trong nước, hiện nay theo công bố của Công ty TNHH Khai thác Chế biến Khoáng sản Núi Pháo, mỗi năm nhà máy phát thải ra từ 1,7 – 2,1 triệu tấn/năm, tính đến cuối năm 2022 lượng tồn trữ khoảng 10 triệu tấn và sẽ tiếp tục tăng theo từng năm. Lượng phế thải này đang được nhà máy tập kết tại bãi chứa, chưa có biện pháp xử lý, gây ra các vấn đề về ô nhiễm môi trường và diện tích chứa [1]. Ngoài ra, về mặt nghiên cứu, ở trong nước cũng chưa có nghiên cứu nào sử dụng loại phế thải này làm vật liệu xây dựng. Từ đó thấy rằng, việc nghiên cứu xử lý, ứng dụng và tiêu thụ đuôi quặng OTC cũng rất cần thiết và cấp bách.

2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu sử dụng

Các nguyên vật liệu đá vôi, quặng sắt, đất sét và cao silic được lấy từ nhà máy xi măng Sông Thao và đuôi quặng OTC được lấy từ Công ty TNHH Khai thác Chế biến Khoáng sản Núi Pháo. Thành phần hóa học của các nguyên vật liệu trên được cho trong Bảng 1.



Hồ chứa đuôi quặng OTC



Khu vực lấy mẫu đuôi quặng OTC

Hình 2. Hồ chứa và đuôi quặng OTC tại Mỏ Núi Pháo.

Bảng 1. Thành phần hóa nguyên liệu chế tạo phối liệu clanke xi măng.

Mẫu	Thành phần hóa học, % khối lượng											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN	SO ₃	TiO ₂	MnO	Tổng
Đá vôi	1,10	0,21	0,27	53,20	0,40	0,11	0,20	42,18	-	-	-	97,67
Đất sét	62,48	16,89	8,62	0,01	1,50	3,19	0,52	5,41	-	0,40	-	99,02
Quặng sắt	24,74	17,37	41,18	0,84	0,40	0,62	0,22	12,73	-	0,69	-	98,79
Cao silic	77,72	9,72	2,78	1,40	0,63	1,78	0,15	4,89	-	0,09	-	99,16
OTC	46,48	9,40	18,03	11,55	1,85	1,84	0,87	1,98	2,54	-	0,36	94,90

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp thí nghiệm như sau:

- ❖ Phương pháp tiêu chuẩn
 - Xác định thành phần hóa clanhke theo TCVN 141
 - Xác định thành phần hóa của đá vôi theo TCVN 9191
 - Xác định thành phần hóa của đá sét, cao silic theo TCVN 7131
 - Xác định thành phần hóa của quặng sắt theo TCVN 4653-1 và QT VLXD 01
 - Xác định thành phần hóa các mẫu đuôi quặng OTC theo TCVN 141
 - Xác định lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết, độ ổn định thể tích theo TCVN 6017
 - Xác định cường độ nén theo TCVN 6016
 - Xác định độ mịn theo TCVN 4030
- ❖ Phương pháp phi tiêu chuẩn
 - Phương pháp XRD nhằm đánh giá thành phần khoáng của các mẫu clanhke
 - Phương pháp phân tích nhiệt vi sai (DTA và TG) nhằm đánh giá các sản phẩm thủy hóa của các mẫu đá xi măng

3. Tính toán phối liệu

Để tiến hành tính toán phối liệu, nhóm nghiên cứu lựa chọn các hệ số chế tạo theo kinh nghiệm nghiên cứu và quá trình sản xuất thực tế tại một số nhà máy, để đảm bảo chất lượng clanhke và dễ dàng vận hành hệ thống lò quay phương pháp khô đề tài lựa chọn hệ số chế tạo sau:

- Hệ số bão hòa vôi: $LSF = 95 \pm 1$
- Mô đun silic: $MS = 2,45 \pm 0,05$
- Mô đun nhôm: $MA = 1,5 \pm 0,05$

Trên cơ sở tính toán và giải các phương trình, nhóm nghiên cứu đưa ra bảng cấp phối thí nghiệm như sau:

Bảng 2. Tỷ lệ đơn phối liệu của các cấp phối nghiên cứu.

Ký hiệu	Cấp phối	Tỷ lệ đơn phối liệu, % khối lượng quy khô				
		Đá vôi	Đất sét	Q. sắt	Cao silic	OTC
M0	M0	78,96	15,75	1,38	3,91	-
M1	OTC 50	78,84	16,07	0,93	3,24	0,93
M2	OTC 100	78,57	16,77	-	1,76	2,91

4. Kết quả thí nghiệm

4.1. Nghiên cứu khả năng kết khối

Để đánh giá khả năng kết khối, các cấp phối được nung tại các nhiệt độ 1350, 1400 và 1450 °C trong lò điện. Các mẫu clanhke lò điện được kiểm tra hàm lượng vôi tự do, kết quả được cho trong bảng sau:

Bảng 3. Kết quả phân tích vôi tự do.

STT	Cấp phối	Hàm lượng vôi tự do, %		
		1350 °C	1400 °C	1450 °C
1	M0	1,11	0,51	0,00
2	M1	0,87	0,41	0,00
3	M2	0,65	0,32	0,00

Từ kết quả phân tích vôi tự do ta có thể thấy: nhiệt độ nung càng cao thì hàm lượng vôi tự do trong các mẫu clanhke càng giảm.

- Tại nhiệt độ nung 1350 °C và 1400 °C thì hàm lượng vôi tự do trong clanhke của các cấp phối có sử dụng OTC đều cho thấy thấp hơn mẫu M0.

- Tại nhiệt độ nung 1450 °C thì về cơ bản vôi tự do đều không còn trong các mẫu clanhke.

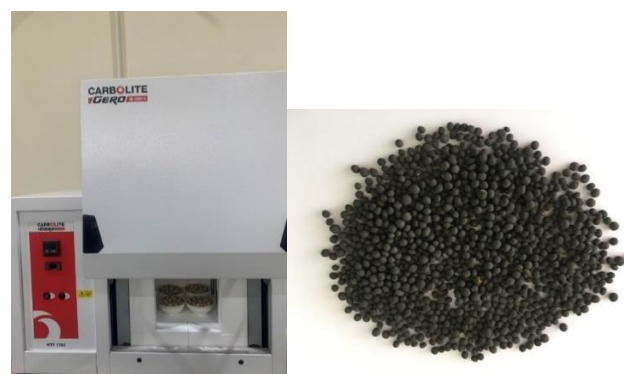
- Từ các kết quả trên có thể kết luận rằng từ mức nhiệt độ 1400 °C, các mẫu bột phối liệu đã có thể kết khối và phản ứng tạo khoáng khá tốt. Do đó dự án lựa chọn các mẫu clanhke được nung tại 1450 °C để phân tích hóa, đánh giá tiếp khả năng kết khối và tạo khoáng khi có sử dụng OTC thay thế quặng sắt.

- Thành phần hóa của các mẫu clanhke lò điện

Các mẫu clanhke nung tại nhiệt độ 1450 °C được xác định thành phần hóa học, kết quả được cho trong Bảng 4.

Nhận xét: Các cấp phối được nung tại nhiệt độ 1450 °C có thành phần hoá gần như tương đồng nhau, tuy nhiên về thành phần khoáng lại có sự chênh lệch về hàm lượng C₂S và C₃S. Các hệ số chế tạo LSF dao động từ 91 ÷ 93,5; hệ số n dao động từ 2,48 ÷ 2,51; hệ số p dao động từ 1,43 ÷ 1,50.

Kết quả phân tích XRD các mẫu clanhke lò điện được cho trong Hình 4.



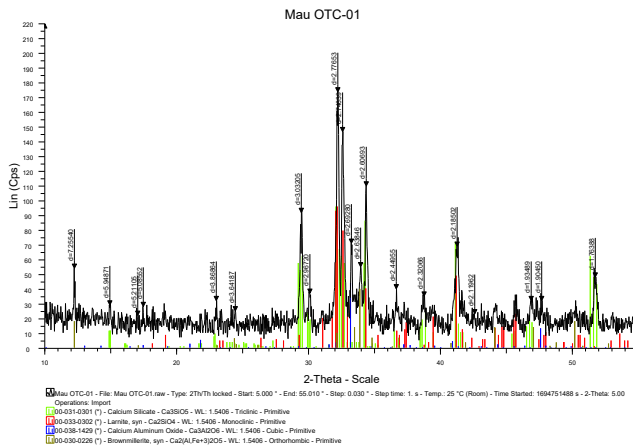
Mẫu bột phối liệu trước nung

Mẫu clanhke sau nung

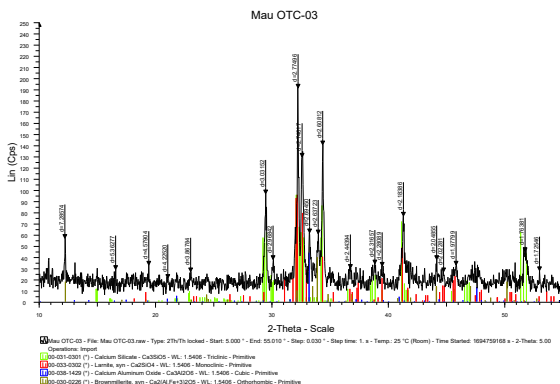
Hình 3. Nung mẫu phối liệu bằng lò điện.

Bảng 4. Kết quả phân tích hóa các mẫu clanhke lò điện tại 1450 °C.

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị	Cấp phối		
			M0	M1	M2
Thành phần hóa học					
1	SiO ₂	%	22,31	22,09	21,79
2	Al ₂ O ₃	%	5,27	5,19	5,27
3	Fe ₂ O ₃	%	3,68	3,6	3,52
4	CaO	%	64,8	64,78	65,04
5	MgO	%	1,32	1,19	1,12
6	K ₂ O	%	0,28	0,24	0,27
7	Na ₂ O	%	0,2	0,22	0,21
Thành phần khoáng					
12	C ₃ S	%	53,21	55,36	57,94
13	C ₂ S	%	23,82	21,56	18,76
14	C ₃ A	%	7,74	7,66	8,01
15	C ₄ AF	%	11,19	10,94	10,7
Hệ số chế tạo					
16	LSF		91,17	92,13	93,56
17	MS		2,49	2,51	2,48
18	MA		1,43	1,44	1,5



Kết quả XRD mẫu M0



Kết quả XRD mẫu M2

Hình 4. Kết quả phân tích XRD mẫu clanhke xi măng.

Kết quả bán định lượng thành phần khoáng được cho trong bảng sau:

Bảng 5. Tổng hợp kết quả bán định lượng khoáng.

Tên mẫu	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Pha vô định hình
M0	54	16,5	12,5	7,5	9,5
M2	58	11,5	9	8,5	13

Kết quả bán định lượng các khoáng có thể nhận thấy rằng các mẫu clanhke lò điện (nung tại 1450 °C) đều thể hiện sự xuất hiện của 4 khoáng chính là C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF. Khoáng chủ đạo chiếm thành phần lớn nhất vẫn là khoáng C₃S (dao động quanh mức 54 – 58 %), tiếp theo là khoáng C₂S (dao động quanh mức 11 – 16 %), kết hợp với bảng 4 ta có thể nhận định việc sử dụng đuôi quặng OTC thay thế quặng sắt đã có ảnh hưởng tích cực tới quá trình tạo khoáng C₃S của clanhke.

4.2. Tính chất cơ lý của các mẫu xi măng chế tạo từ các cấp phối nghiên cứu

Để xác định các tính chất cơ lý của clanhke, các cấp phối bột liệu thô được cân định lượng từ các nguyên vật liệu (đã được nghiền mịn đến độ mịn theo yêu cầu, sót sàng 009 < 10 %) theo các bài cấp phối, sau đó được đồng nhất bằng máy trộn trong vòng 30 phút, tiếp theo được trộn ẩm (với độ ẩm tối ưu là 20 %) và nặn tạo bánh bột phối liệu với đường kính 30 cm. Bánh phối liệu sau khi được nặn tạo hình sẽ được phơi khô tự nhiên trong 24 giờ, sau đó được sấy trong tủ sấy tại nhiệt độ 100 ± 5 °C trong 24 giờ để loại bỏ hết ẩm vật lý. Bánh phối liệu sau sấy được nung trong lò gas tại nhiệt độ 1450 °C.



Hệ thống lò nung gas



Mẫu lanhke sau nung

Hình 5. Chế tạo mẫu lanhke xi măng.

Các mẫu lanhke lò gas được gia công nhỏ bằng máy kẹp hàm, sau đó được nghiền mịn cùng với 4 % thạch cao trong máy nghiền bi thí nghiệm đến độ mịn $3200 \text{ cm}^2/\text{g}$. Các tính chất cơ lý của mẫu xi măng được kiểm tra bao gồm cường độ nén tại các độ tuổi 3, 7, 28 ngày bảo dưỡng; thời gian đông kết; độ ổn định thể tích, kết quả được cho trong các bảng sau:

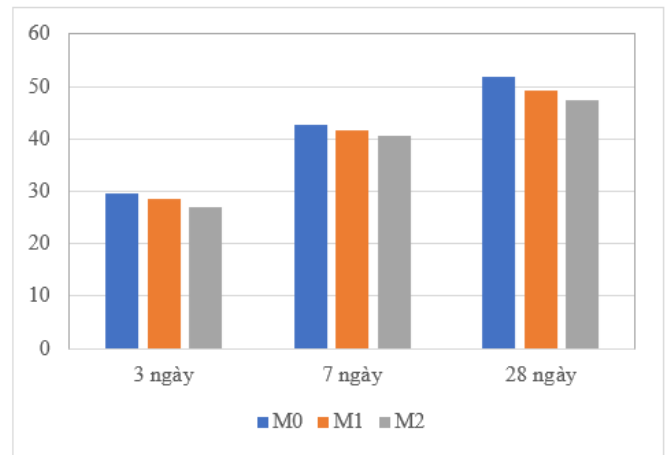
Bảng 6. Thời gian đông kết và độ ổn định thể tích.

Ký hiệu mẫu	LNTC, %	Thời gian đông kết, phút			Độ ổn định thể tích Le Chatelier, mm
		Bắt đầu	Kết thúc	Delta	
M0	29,15	131	170	39	0,5
M1	28,85	120	155	35	0,5
M2	28,65	125	150	25	0,5

Các mẫu lanhke được gia công đập nhỏ bằng máy kẹp hàm, sau đó được nghiền mịn cùng với 4 % thạch cao trong máy nghiền bi thí nghiệm đến độ mịn $3100 \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$. Kết quả thử nghiệm cường độ nén tại các độ tuổi bảo dưỡng khác nhau của các mẫu xi măng được cho trong Bảng 7. Biểu đồ so sánh kết quả cường độ nén các mẫu lanhke được thể hiện trong Hình 4.

Bảng 7. Cường độ nén các mẫu lanhke lò gas.

Ký hiệu mẫu	Kết quả cường độ nén các mẫu tại các độ tuổi					
	R ₃		R ₇		R ₂₈	
	Mpa	Δ, %	Mpa	Δ, %	Mpa	Δ, %
M0	29,73		42,66		51,72	
M1	28,59	-3,83	41,72	-2,20	49,33	-4,62
M2	26,97	-9,28	40,69	-4,62	47,34	-8,47



Hình 6. Cường độ nén các mẫu lanhke lò gas.

Từ kết quả trên, ta thấy:

- Lượng nước tiêu chuẩn của các mẫu lanhke có sử dụng OTC trong phối liệu đều thấp hơn so với mẫu đối chứng. Mức giảm lớn nhất là 0,5 % so với mẫu đối chứng.
- Thời gian bắt đầu đông kết của các mẫu lanhke có sử dụng OTC trong phối liệu đều ngắn hơn (nhiều nhất là 11 phút) so với mẫu đối chứng.
- Thời gian kết thúc đông kết của các mẫu lanhke có sử dụng OTC trong phối liệu thể hiện xu hướng tương tự như thời gian bắt đầu, đều ngắn hơn (nhiều nhất là 20 phút) so với mẫu đối chứng.
- Thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của các mẫu lanhke có sử dụng OTC trong phối liệu đều thỏa mãn các mức yêu cầu của TCVN 7024:2013.
- Độ ổn định thể tích của các mẫu lanhke nghiên cứu đều tương đương so với mẫu đối chứng.
- Cường độ nén tại các độ tuổi thử nghiệm của các mẫu lanhke có sử dụng OTC trong phối liệu đều thấp hơn so với mẫu đối

chứng từ 3-10 % tùy thuộc vào tuổi thí nghiệm. Tỷ lệ sử dụng OTC tăng dần trong phối liệu thì cho thấy mức độ giảm nhiều hơn về mặt cường độ so với mẫu đối chứng.

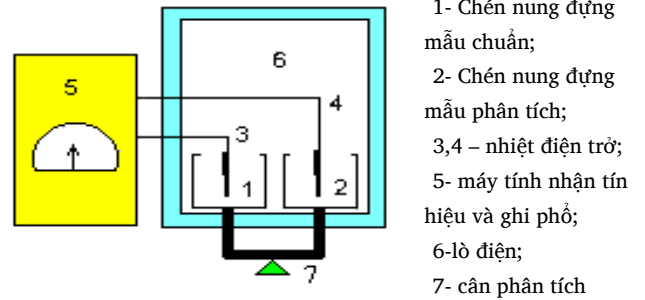
Tuy nhiên khi so sánh với TCVN 2682 có thể thấy, cường độ nén tại tuổi 3 ngày, so với mức yêu cầu đều đạt cường độ lớn hơn 25 MPa. Ở cường độ tuổi 28 ngày các cấp phối sử dụng OTC đều lớn hơn 40 MPa và đạt mức PC40.

Kết quả phân tích nhiệt vi sai DTA

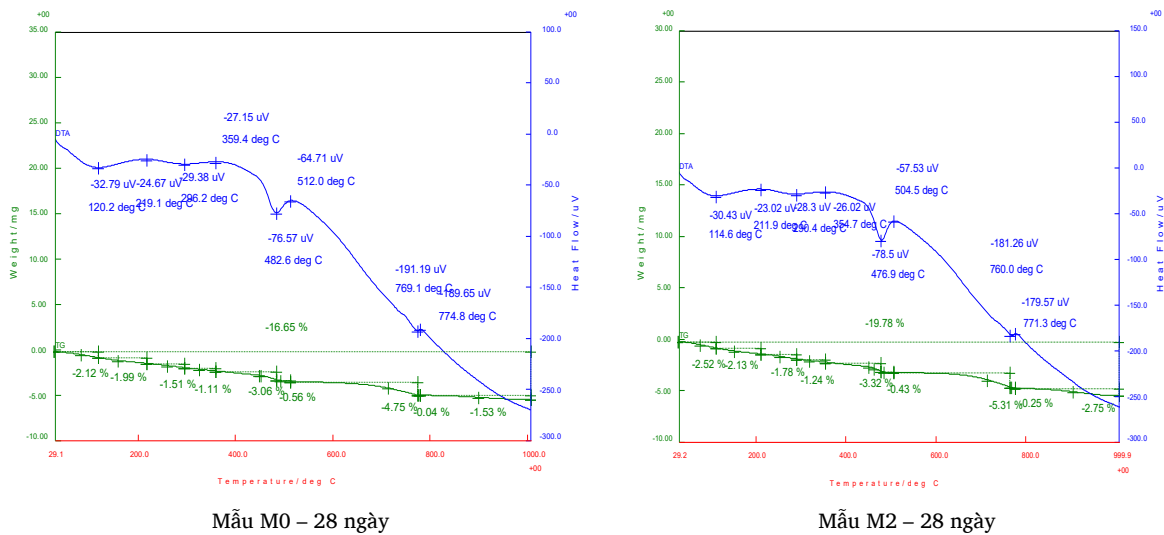
Để gián tiếp xác định khối lượng các sản phẩm hydrat được tạo thành, sau những khoảng thời gian hydrat hóa nhất định đá xi măng (được chế tạo từ hỗn hợp xi măng nước theo tỷ lệ N/XM = 0,4) được đinh chỉ quá trình hydrat hóa bằng axeton và đem đi vi phân tích nhiệt. Thiết bị vi phân tích nhiệt có nguyên lý cấu tạo như Hình 8. Việc phân tích được thực hiện với tốc độ nâng nhiệt 10 °C/phút từ nhiệt độ phòng

đến 1000 °C. Đồng thời với việc phân tích DTA, mẫu được xác định phần mất trọng lượng khi nung (TGA) qua đó cho phép xác định hàm lượng của hợp chất cần phân tích.

Kết quả phân tích nhiệt vi sai các mẫu hồ xi măng thủy hóa tại độ tuổi 28 ngày được cho trong Bảng 8 và Hình 9.



Hình 8. Sơ đồ nguyên lý cấu tạo của thiết bị vi phân tích nhiệt.



Hình 9. Giải đồ phân tích TD/DTG của các mẫu hồ xi măng nghiên cứu ở 28 ngày.

Bảng 8. Vị trí các đỉnh peak và sự giảm khối lượng tương ứng (28 ngày tuổi).

Tên mẫu	Đơn vị/ Điểm	Peak thứ nhất				Peak thứ hai		Peak thứ ba			Tổng Peak thứ nhất	Tổng
		(1)	(2)	(2')	(2'')	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)		
M0	°C	120,2	219,1	296,2	359,4	482,6	512,0	769,1	774,8	> 800		
	%	-2,12	-1,99	-1,51	-1,11	-3,06	-0,56	-4,75	-0,04	-1,53	-6,73	-16,65
	uV	-32,79	-24,67	-29,38	-27,15	-76,57	-64,71	-191,19	-189,65			
M2	°C	114,6	211,9	290,4	354,7	476,9	504,5	760,0	771,3	> 800		
	%	-2,52	-2,13	-1,78	-1,24	-3,32	-0,43	-5,31	-0,25	-2,75	-7,67	-19,78
	uV	-30,43	-23,02	-28,3	-26,02	-78,5	-57,53	-181,26	-179,57			

Nhận xét:

Ở tuổi 28 ngày, các mẫu xi măng thủy hóa đều 3 peak thu nhiệt rõ nét ở khoảng nhiệt độ 210 – 360 °C; 480 – 510 °C và 760 – 780 °C.

Điểm nhiệt độ (1) ở peak thứ nhất ở 120 °C. Trong khoảng nhiệt độ này hiệu ứng thu nhiệt có thể là do $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mất nước hấp thụ 1 phần (100 – 200 °C); $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ phân hủy 1 phần (100 – 170 °C); $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ mất phần lớn nước (100 – 170 °C). Lượng sản phẩm thủy hóa được tạo ra ở tuổi 28 ngày tại điểm nhiệt độ này cũng thấp hơn khi so sánh với tuổi 3 ngày, điều này hoàn toàn hợp lý do ở tuổi sớm thì khoáng C_3A hoạt động mạnh hơn. Tổng lượng sản phẩm thủy hóa đo được tại khoảng nhiệt độ 120 °C này của mẫu sử dụng OTC lớn hơn 1 chút so với mẫu M0.

Ở điểm nhiệt độ (2) đến (2'') (trong peak thứ nhất) thì nhiệt độ của các mẫu dao động từ 210 – 360 °C thì hiệu ứng thu nhiệt có thể do $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ (tobemolit) để hydrat hóa 1 phần; $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ mất phần lớn nước và dehydrat hóa một phần; $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ mất hoàn toàn nước, C_3AH_6 mất nước một phần và $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mất nước. Lượng sản phẩm thủy hóa được tạo ra của mẫu clanhke sử dụng OTC tại các điểm nhiệt độ này cao hơn 1 chút so với M0.

Ở điểm peak thứ nhất này các sản phẩm thủy hóa đều liên quan phần lớn tới khoáng C_3A . Từ đó có thể nhận định rằng mẫu clanhke xi măng có sử dụng OTC trong phối liệu có tác động thúc đẩy tới hoạt tính của khoáng C_3A .

Đối với peak thu nhiệt thứ hai, tại điểm nhiệt độ (3), nhiệt độ đạt được của mẫu có sử dụng OTC thấp hơn 1 chút so với M0. Ở khoảng nhiệt độ 480 °C này, thì hiệu ứng thu nhiệt có thể do sự dehydrat hóa của $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (450 - 550 °C). Lượng sản phẩm thủy hóa đo được tại điểm nhiệt độ (3) này của mẫu sử dụng OTC cao hơn 1 chút so với mẫu M0.

Tại điểm nhiệt độ (4) của peak thu nhiệt thứ hai, nhiệt độ đạt được của mẫu có sử dụng OTC thấp hơn 1 chút so với M0. Ở khoảng nhiệt độ 500 °C này, theo Bảng 8 thì hiệu ứng thu nhiệt có thể do sự dehydrat hóa của $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (450 - 550 °C); CSH (B) bắt đầu dehydrat hóa (500 – 600 °C); $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ dehydrat hóa (500 °C); C_3AH_6 bắt đầu mất 1.5 H_2O và dehydrat hóa (500 – 550 °C), là các sản phẩm thủy hóa của C_3S , C_2S , C_3A . Lượng sản phẩm thủy hóa đo được tại điểm nhiệt độ (4) này của các mẫu là không nhiều khi so với điểm nhiệt độ (3), khi so sánh với mẫu đối chứng M0 thì mẫu có sử dụng OTC tạo ra ít lượng sản phẩm hơn.

Đối với peak thu nhiệt thứ ba, tại điểm nhiệt độ (5) và (6), nhiệt độ đạt được của mẫu có sử dụng OTC thấp hơn 1 chút so với M0, tuy nhiên lượng sản phẩm thủy hóa tạo ra tại các điểm này lại lớn hơn 1 chút so với M0. Theo Bảng 8 thì hiệu ứng thu nhiệt có thể do sự dehydrat hóa của $\text{C}_4\text{S}_5\text{H}_5$ (780 – 800 °C).

Tại khoảng nhiệt độ 800 °C, lượng sản phẩm thủy hóa được tạo ra của mẫu có sử dụng OTC cao hơn so với mẫu M0.

Từ các kết quả phân tích sản phẩm thủy hóa của đá xi măng, ta có thể nhận thấy rằng, mẫu clanhke có sử dụng OTC trong phối liệu khi thủy hóa thì cũng tạo ra các sản phẩm thủy hóa tương tự như so với mẫu clanhke đối chứng. Tổng lượng sản phẩm thủy hóa được tạo ra của mẫu clanhke có sử dụng OTC trong phối liệu là nhiều hơn so với mẫu đối chứng đặc biệt là ở peak thứ nhất, thể hiện sự ảnh hưởng của OTC tới độ hoạt tính của khoáng C_3A trong clanhke, tuy nhiên lượng sản phẩm thủy hóa đóng góp chính về mặt cường độ nén (thể hiện ở peak thu nhiệt thứ hai) thì chỉ tương đương so với mẫu M0.

5. Kết luận

Căn cứ kết quả thí nghiệm về thành phần hóa của đuôi quặng OTC, kết quả tính toán các hệ số công nghệ của phối liệu cho chế tạo clanhke xi măng, cũng như kết quả thí nghiệm xi măng chế tạo từ clanhke thử nghiệm có thể thấy rằng đuôi quặng OTC có thể thay thế hoàn toàn quặng sắt cho sản xuất clanhke xi măng. Khi đó lượng đuôi quặng OTC sử dụng chiếm tỷ lệ khoảng 2,9 % khối lượng phối liệu. Tính chất của xi măng sử dụng nguyên liệu đuôi quặng OTC tương đương hoặc thay đổi không nhiều so với mẫu đối chứng và đáp ứng yêu cầu kỹ thuật với xi măng poóc lăng theo TCVN 2682:2020.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Lê Việt Hùng và cộng sự, "Nghiên cứu sử dụng đuôi quặng OTC làm nguyên liệu cho sản xuất xi măng, gạch không nung và vật liệu san lấp, nền móng đường giao thông", 2023.
- [2]. L. Luo, Y. Zhang, S. Bao, T. J. A. i. M. S. Chen, and Engineering, "Utilization of iron ore tailings as raw material for Portland cement clinker production," vol. 2016.
- [3]. Z. Shi et al., "Applied research on utilization of metallic tailings as clay for cement production in dry rotary kiln," vol. 27, no. 2, pp. 348-352, 2007.