



(12) **BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ**

(19) **Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)**

CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)

1-0021700

(51)⁷ **C04B 7/02, 7/24, 7/38, 7/42**

(13) **B**

(21) 1-2012-02766

(22) 11.03.2011

(86) PCT/JP2011/055732 11.03.2011

(87) WO2011/111811 15.09.2011

(30) 2010-056745 12.03.2010 JP

(45) 25.09.2019 378

(43) 25.02.2013 299

(73) MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION (JP)

3-2, Otemachi 1-chome, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8117 Japan

(72) Makio YAMASHITA (JP), Yoichiro NAKANISHI (JP), Hisanobu TANAKA (JP)

(74) Công ty TNHH Tâm nhìn và Liên danh (VISION & ASSOCIATES CO.LTD.)

(54) **CLINKE XI MĂNG ĐÃ NUNG VÀ PHƯƠNG PHÁP SẢN XUẤT CLINKE XI MĂNG NÀY**

(57) Sáng chế đề cập đến clinke xi măng đã nung bao gồm ít nhất một thành phần được lựa chọn từ nhóm bao gồm flo, lưu huỳnh, clo và brom, và ít nhất một (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn. Tốt hơn là, lượng flo nằm trong khoảng từ 300mg/kg đến 750mg/kg, lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5% đến 3,0% khối lượng, lượng của ít nhất một (các) đương lượng clo được lựa chọn từ nhóm bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150mg/kg đến 350mg/kg, và lượng của ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 0,2% đến 0,8% khối lượng.

Ngoài ra, sáng chế còn đề cập đến phương pháp sản xuất clinke xi măng đã nung.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến clinke xi măng đã nung mà có thể được nung ở nhiệt độ thấp hơn so với trước đây; và phương pháp sản xuất clinke xi măng này. Cụ thể hơn, sáng chế đề cập đến clinke xi măng đã nung cho phép nhiệt độ nung giảm với việc bổ sung của flo, clo và lưu huỳnh, cũng như thành phần kim loại nhất định, và phương pháp sản xuất clinke xi măng này.

Quyền ưu tiên được yêu cầu dựa trên đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2010-056745 nộp ngày 12/03/2010, nội dung của đơn sáng chế này được đưa vào đây bằng cách viện dẫn.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Trong quy trình sản xuất xi măng, có nhu cầu về lượng nhiệt năng khổng lồ để nung clinke xi măng ở nhiệt độ cao. Việc hình thành alit khoáng chủ yếu nằm trong clinke xi măng đòi hỏi quá trình nung nhiệt độ cao sử dụng lượng lớn năng lượng. Việc bổ sung các khoáng chất như florua đã được biết đến trong quá khứ để hạ thấp nhiệt độ hình thành alit và tăng tốc phản ứng của nó.

Ví dụ, tài liệu sáng chế 1 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-161412) bộc lộ hợp phần xi măng, được sản xuất bằng cách bổ sung hợp chất chứa clo và thạch cao vào trong clinke xi măng đã được nghiên được làm từ các chất thải chứa clo và còn chứa mỗi lượng nhất định của flo, lưu huỳnh và clo.

Tài liệu sáng chế 2 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-179512) bộc lộ hợp phần xi măng, trong đó hợp phần xi măng bao gồm sản phẩm clinke xi măng nghiên chứa mỗi lượng nhất định của flo, lưu huỳnh và clo, và thạch cao, chất có thể giãn nở và các chất tương tự.

Tài liệu sáng chế 3 (Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-190904) bộc lộ chất gia cố đất chứa thạch cao và sản phẩm clinke xi măng nghiên chứa từng lượng nhất định flo, lưu huỳnh và clo.

Đã tính tới theo cách truyền thống lợi ích đối với hợp phần xi măng đã biết thông thường hoặc chất gia cố đất để sử dụng clinke xi măng có thể được nung ở nhiệt độ thấp. Tuy nhiên, clinke xi măng đã nung được bộc lộ trong ví dụ trong tài liệu sáng

chế 1 chứa từ khoảng 1500 đến khoảng 2200 mg/kg flo để hạ thấp nhiệt độ nung xuống còn từ 1270°C đến 1300°C. Clinke xi măng đã nung được bọc lô, ví dụ trong tài liệu sáng chế 2 và 3 chứa khoảng 1000 mg/kg flo để nung chúng ở nhiệt độ nung 1370°C. Do vậy, bất kỳ clinke xi măng đã nung thông thường có thể được nung ở nhiệt độ thấp sẽ chứa lượng lớn flo.

Tuy nhiên, flo được chứa trong clinke xi măng có thể có các yếu tố làm giảm chất lượng, bao gồm việc đóng rắn chậm rõ rệt của xi măng, và do đó, đường như không mong muốn làm tăng lượng flo.

Danh sách tài liệu viện dẫn

Tài liệu sáng chế 1: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-161412

Tài liệu sáng chế 2: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-179512

Tài liệu sáng chế 3: Công bố đơn yêu cầu cấp patent Nhật Bản số 2009-190904

Chất khoáng hóa chứa flo, clo và lưu huỳnh đã được sử dụng thường để hạ thấp nhiệt độ nung. Clinke xi măng đã nung theo sáng chế nhằm cho phép nhiệt độ nung giảm đáng kể của clinke xi măng mà không làm tăng hơn nữa lượng flo và clo để thực hiện việc sản xuất clinke xi măng tiết kiệm bằng cách bổ sung như (các) thành phần chất khoáng hóa flo, clo và lưu huỳnh, cũng như một hoặc nhiều (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn. Hơn nữa, xi măng được tạo ra bằng cách sử dụng clinke xi măng đã nung theo sáng chế có thể hoạt động tương tự như xi măng pooclan truyền thống thông thường. Ngoài ra, xi măng được chế tạo bằng cách sử dụng clinke xi măng đã nung theo sáng chế cũng có thể phù hợp với các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản hiện hành (JIS R 5210), các đặc tính kỹ thuật thông tin chính thức được yêu cầu bởi các học viện và tương tự.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề xuất clinke xi măng đã nung giải quyết được các vấn đề nêu trên qua các thành phần cấu thành dưới đây và phương pháp sản xuất clinke xi măng này.

[1] Clinke xi măng đã nung bao gồm ít nhất một thành phần được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm flo, lưu huỳnh, clo và brom, và ít nhất một (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn.

[2] Clinke xi măng đã nung theo [1], trong đó trong clinke xi măng đã nung này, lượng flo nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg, lượng lưu huỳnh (được biểu

diễn dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0% khối lượng, lượng của ít nhất một đương lượng clo được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150 đến 350 mg/kg, và lượng của ít nhất một trong số (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng.

[3] Clinke xi măng đã nung theo [2], trong đó hàm lượng của (các) đương lượng clo tương ứng với tổng hàm lượng clo và hàm lượng brom được biểu diễn dưới dạng clo.

[4] Clinke xi măng đã nung theo [2] hoặc [3], trong đó (các) nguyên tố kim loại là ít nhất một trong số (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm vanadi, coban, nikén, đồng và kẽm, và lượng (các) nguyên tố kim loại tương ứng với tổng lượng kẽm và lượng của các nguyên tố kim loại tương ứng được biểu diễn dưới dạng kẽm.

[5] Phương pháp sản xuất clinke xi măng đã nung bao gồm: bước bổ sung cho nguyên liệu thô clinke xi măng, chất khoáng hóa bao gồm thành phần chứa ít nhất một thành phần được lựa chọn từ nhóm bao gồm thành phần flo, thành phần lưu huỳnh, clo và brom, và thành phần chứa ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn, và sau đó nung chúng; hoặc bước bổ sung các thành phần tương ứng đối với từng nguyên liệu thô clinke xi măng, và sau đó nung chúng.

[6] Phương pháp sản xuất clinke xi măng đã nung theo [5], trong đó chất khoáng hóa được bổ sung vào nguyên liệu thô clinke xi măng, và nung chúng, và chất khoáng hóa bao gồm thành phần chứa một hoặc nhiều thành phần bất kỳ được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm thành phần flo, thành phần lưu huỳnh, clo và brom, và thành phần chứa (các) nguyên tố kim loại sao cho trong clinke xi măng đã nung thu được, lượng flo nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg, lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0% khối lượng, lượng của ít nhất một (các) đương lượng clo được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150 đến 350 mg/kg và lượng của ít nhất một (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng.

Hiệu quả có lợi của sáng chế

Theo sáng chế, clinke xi măng đã nung bao gồm ít nhất một thành phần bất kỳ được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm flo, lưu huỳnh, clo và brom và một hoặc nhiều

(các) nguyên tố kim loại bất kỳ được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn cho phép nhiệt độ nung của clinke xi măng được hạ xuống mà không làm tăng lượng flo. Cụ thể, clinke xi măng có thể được nung ở nhiệt độ 1300°C hoặc thấp hơn thậm chí lượng flo trong đó nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg.

Ví dụ, như được thể hiện trong ví dụ 1, clinke xi măng đã nung đạt được bằng cách nung clinke xi măng ở 1300°C sao cho trong clinke xi măng đã nung, hàm lượng flo nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg, hàm lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0% khối lượng, hàm lượng của một hoặc nhiều (các) dương lượng clo bất kỳ được lựa chọn từ nhóm bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150 đến 350 mg/kg và hàm lượng của một hoặc nhiều (các) nguyên tố kim loại bất kỳ được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng có thể có 1,0% khối lượng hoặc lượng nhỏ vô tự do, chỉ ra rằng clinke xi măng gần như đã được nung. Hơn nữa, xi măng được tạo ra bằng cách sử dụng clinke xi măng đã nung có thể có 60 N/mm² hoặc lớn hơn về độ bền ở tuổi vật liệu của nó 28 ngày và cũng hoạt động theo cách tương tự với xi măng pooclan thường theo cách thông thường.

Mô tả chi tiết sáng chế

Sáng chế sẽ được mô tả cụ thể dưới đây qua các phương án thực hiện.

Sáng chế đề xuất clinke xi măng đã nung, bao gồm ít nhất một thành phần được lựa chọn từ nhóm bao gồm flo, lưu huỳnh, clo và brom và ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn, và phương pháp sản xuất sản phẩm này.

[Clinke xi măng đã nung]

Để hạ thấp nhiệt độ nung của clinke xi măng, đã biết rằng trong thời gian dài bổ sung chất khoáng hóa chứa flo, lưu huỳnh và clo vào trong clinke xi măng. Theo các phương án thực hiện của sáng chế, tuy nhiên, ít nhất một thành phần được lựa chọn từ nhóm bao gồm flo, lưu huỳnh, clo và brom và ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn (dưới đây được gọi là “các nguyên tố kim loại”) sẵn có cho (các) thành phần chất khoáng hóa. Thành phần chứa ít nhất một thành phần được lựa chọn từ nhóm bao gồm thành phần flo, thành phần lưu huỳnh, clo và brom và thành phần còn lại chứa các

nguyên tố kim loại có thể được bổ sung riêng rẽ vào trong nguyên liệu thô xi măng để nung, hoặc chất khoáng hóa trong đó tất cả các thành phần được kết hợp có thể được bổ sung vào nguyên liệu thô xi măng để nung.

Đối với nguyên liệu thô xi măng mà chất khoáng hóa được bổ sung vào đó, nguyên liệu thô xi măng thông thường có thể được sử dụng. Các thành phần trong clinke xi măng không được dự định để bị giới hạn đặc biệt miễn là nó có thể áp ứng, ví dụ, các tiêu chuẩn công nghiệp Nhật Bản (JIS - Japanese Industrial Standards).

Vì (các) thành phần chất khoáng hóa, flo có thể được sử dụng ở dạng canxi florua hoặc dạng tương tự; lưu huỳnh có thể được sử dụng ở dạng thạch cao khan hoặc dạng tương tự; clo có thể được sử dụng ở dạng canxi clorua hoặc dạng tương tự; và brom có thể được sử dụng ở dạng canxi bromua hoặc dạng tương tự.

Ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn, có thể được sử dụng làm (các) thành phần chất khoáng hóa, tốt hơn là có thể bao gồm các nguyên tố kim loại từ nhóm IV của Bảng tuần hoàn. Trong số các nguyên tố kim loại từ nhóm IV, được ưu tiên đặc biệt là kẽm, vanadi, coban, nikken và đồng do chúng có tác dụng hạ thấp nhiệt độ nung của clinke xi măng. Tốt hơn nữa là, ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm kẽm, vanadi, coban, nikken và đồng có thể được đưa vào trong chất khoáng hóa làm (các) thành phần này.

Trong số các nguyên tố kim loại, do các nguyên tố nhóm V đến nhóm XII của Bảng tuần hoàn có thể không săn có và đắt tiền, tốt hơn là các nguyên tố kim loại từ nhóm IV có thể được sử dụng. Các nguyên tố kim loại có thể được sử dụng nhất là ở dạng các oxit của chúng.

Hơn nữa, bùn ô nhiễm flo được xả từ nhà máy bán dẫn có thể được sử dụng làm nguồn flo, và bột của lớp trát thô thạch cao bỏ đi có thể được sử dụng làm nguồn lưu huỳnh. Như nguồn của các nguyên tố kim loại, xỉ xuất hiện trong quá trình tinh luyện đồng, kẽm và dạng tương tự; các sợi đồng phủ nhựa vinyl clorua được tách từ các phần thừa của thiết bị cắt điện tử hoặc tự động hoặc dạng tương tự; và vanadi được thu hồi từ sự bốc khói tạo ra trong nhà máy nhiệt điện; và loại tương tự cũng có thể sử dụng. Hơn nữa, các vật liệu thải bao gồm chất làm chậm ngọn lửa gốc brom và chất tương tự cũng có thể săn có.

Tốt hơn là, trong clinke xi măng đã nung, lượng flo nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg, lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ

1,5 đến 3,0% khối lượng, lượng của ít nhất một (các) đương lượng clo được lựa chọn từ nhóm bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150 đến 350 mg/kg và lượng của ít nhất một nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng.

Nhỏ hơn 300 mg/kg lượng flo có thể không tạo ra đủ nhiệt độ nung giảm, hoặc nhiều hơn 750 mg/kg lượng flo có thể dẫn đến sự phá hủy về chất lượng của xi măng tạo ra. Do đó, tốt hơn là lượng flo bằng 400 mg/kg hoặc nhiều hơn và 750 mg/kg hoặc nhỏ hơn, thậm chí tốt hơn nữa là 500 mg/kg hoặc nhiều hơn và 700 mg/kg hoặc Nhỏ hơn. Nhỏ hơn 1,5% khối lượng của lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) có thể không tạo ra đủ nhiệt độ nung giảm, hoặc nhiều hơn 3,0% khối lượng của lượng lưu huỳnh có thể dẫn đến làm giảm độ bền của xi măng tạo ra, và do đó, điều này là không mong muốn. Do đó, tốt hơn là lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) là 2,0% khối lượng hoặc lớn hơn và 3,0% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 2,2% khối lượng hoặc lớn hơn và 2,8% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

Lượng của (các) đương lượng clo tương ứng với tổng lượng clo và lượng brom được biểu diễn dưới dạng clo. Đặc biệt, nó tương ứng với tổng lượng clo [Cl] và hàm lượng brom được biểu diễn dưới dạng clo ([tỷ số nguyên tử của Cl/Br, 0,444 x [trọng lượng của Br]], đó là ([Cl] + 0,444 x [Br])). Nhỏ hơn 150 mg/kg lượng (các) đương lượng clo có thể không tạo ra đủ nhiệt độ nung giảm, hoặc nhiều hơn 350 mg/kg lượng (các) đương lượng clo có thể không đáp ứng các tiêu chuẩn về xi măng. Do đó, tốt hơn nữa là lượng (các) đương lượng clo là 175 mg/kg hoặc lớn hơn và 330 mg/kg hoặc nhỏ hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 200 mg/kg hoặc lớn hơn và 300 mg/kg hoặc nhỏ hơn.

Lượng các nguyên tố kim loại tương ứng với tổng lượng kẽm [Zn] và lượng các nguyên tố kim loại tương ứng được biểu diễn dưới dạng kẽm. Đặc biệt, nó tương ứng với tổng là như sau:

Lượng V được biểu diễn dưới dạng kẽm = [tỷ số nguyên tử của Zn/V] x [lượng V] = 1,284 x [V];

Lượng Co được biểu diễn dưới dạng kẽm = [tỷ số nguyên tử của Zn/Co] x [lượng Co] = 1,110 x [Co];

Lượng Ni được biểu diễn dưới dạng kẽm = [tỷ số nguyên tử của Zn/Ni] x [hàm lượng of Ni] = 1,114 x [Ni];

và lượng Cu được biểu diễn dưới dạng kẽm = [tỷ số nguyên tử Zn/Cu] x [hàm lượng Cu] = 1,029 x [Cu],

và do vậy, lượng các nguyên tố kim loại được tính toán từ công thức sau:

$$[Zn] + 1,284[V] + 1,110[Co] + 1,114[Ni] + 1,029[Cu].$$

Nhỏ hơn 0,2% khối lượng của hàm lượng của các nguyên tố kim loại có thể không tạo ra đủ nhiệt độ nung giảm, hoặc nhiều hơn 0,8% khối lượng của lượng của các nguyên tố kim loại có thể dẫn đến việc giảm độ bền của xi măng tạo ra, và do đó, điều này sẽ không mong muốn. Do đó, tốt hơn nữa là lượng các nguyên tố kim loại bằng 0,3% khối lượng hoặc lớn hơn và 0,7% khối lượng hoặc nhỏ hơn, và thậm chí tốt hơn nữa là 0,4% khối lượng hoặc lớn hơn và 0,6% khối lượng hoặc nhỏ hơn.

[Phương pháp sản xuất]

Florua như canxi florua, hợp chất lưu huỳnh như thạch cao khan loại II, clorua như canxi clorua và dạng tương tự được bổ sung vào trong nguyên liệu thô xi măng cùng với các oxit của các nguyên tố kim loại sao cho trong clinke xi măng đã nung tạo ra, lượng flo nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg, lượng lưu huỳnh (như SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5 đến 3,0% khối lượng, lượng (các) đương lượng clo nằm trong khoảng từ 150 đến 350 mg/kg và lượng của các nguyên tố kim loại nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng, tiếp đó là nung. Một cách tùy ý, chất khoáng hóa trong đó tất cả các thành phần nêu trên được kết hợp có thể đầu tiên được điều chế để bổ sung vào nguyên liệu thô xi măng, tiếp đó là nung. Ngoài ra, chất khoáng hóa mà tất cả các thành phần nêu trên được kết hợp trong đó có thể được tạo ra bằng cách thổi nó từ cuối lò nung Kiln đến nguyên liệu thô xi măng.

Các nguyên liệu thô xi măng có thể bao gồm hỗn hợp chứa đá vôi, đất sét, silic oxit và nguyên liệu sắt, cũng như các chất thải chứa thành phần có thể sử dụng cho các nguyên liệu thô xi măng và dạng tương tự.

Việc bổ sung các thành phần chất khoáng hóa vào trong các nguyên liệu thô xi măng có thể dẫn tới nhiệt độ nung giảm, và nhờ đó, khiến nó có thể nung clinke xi măng ở nhiệt độ 1300°C hoặc thấp hơn. Cụ thể, nhiệt độ được đòi hỏi cho việc nung clinke xi măng để tạo ra clinke xi măng đã nung có thể là 1200°C hoặc cao hơn và 1300°C hoặc thấp hơn.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Ví dụ về phương án thực hiện và ví dụ so sánh sẽ được minh họa dưới đây.

[Sản xuất các nguyên liệu thô, phương pháp thử nghiệm]

Để tạo ra nguyên liệu thô công nghiệp cho xi măng pooclan thông thường và clinke xi măng có các giá trị mô đun nhất định, các chất phản ứng canxi cacbonat, silic

oxit, nhôm oxit và sắt oxit được sử dụng. Ngoài ra, canxi florua, thạch cao khan loại II, canxi clorua và các oxit của các nguyên tố kim loại được sử dụng làm các thành phần chất khoáng hóa nằm trong clinke xi măng.

Các nguyên liệu được trộn sao cho hợp phần clinke xi măng như được thể hiện trong bảng 1 và các giá trị mô đun và thành phần khoáng của clinke xi măng như được báo cáo trong bảng 2 để nung hỗn hợp trong lò điện ở 1300°C trong 90 phút. Tiến trình nung được kiểm tra bằng cách đo lượng vôi tự do (canxi oxit tự do/f-CaO) trong clinke xi măng. Lượng vôi tự do được xác định bởi phương pháp thử nghiệm chuẩn của hiệp hội xi măng theo tiêu chuẩn Nhật Bản (the cement association of Japan standard (JCAS) I-01: 1997 “phương pháp để xác định canxi oxit tự do - method for determination of free calcium oxide”).

Clinke xi măng đã nung mà thạch cao được bổ sung vào đó để có 2% khối lượng của lượng SO₃ được nghiền trong máy nghiền thử nghiệm để làm giảm nó thành bột hâu như có 3300 cm²/g bề mặt riêng, khi đo được bằng phương pháp đo độ thẩm khí của Blaine (Blaine's air permeability method), tạo ra xi măng. Bằng cách sử dụng xi măng, thời gian đóng rắn và độ bền ở tuổi vật liệu 28 ngày được xác định theo JIS R 5201.

Bảng 1

[Hợp phần hóa học của clinke xi măng]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO	P ₂ O ₅	MnO	Tổng
22,07	5,73	2,97	66,25	1,22	0,43	0,29	0,31	0,18	0,23	0,03	99,71

Lưu ý: Được biểu diễn theo % khối lượng

Bảng 2

[Các giá trị mô đun của clinke xi măng và thành phần khoáng như đo được bằng công thức Bouge]

HM	SM	IM	AI	LSD	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
2,15	2,54	1,93	3,85	0,921	57,9	19,6	10,2	9

Lưu ý: HM: mô đun thủy lực, SM: mô đun silic oxit, IM: mô đun sắt, AI: chỉ số hoạt tính, LSD: độ bão hòa vôi, C₃S: tricanxi silicat, C₂S: đicanxi silicat, C₃A: tricanxi aluminat, C₄AF: canxi aluminoferit (từng thành phần khoáng được biểu diễn theo % khối lượng)

Ví dụ thử nghiệm 1

Clinke xi măng được điều chế bằng cách sử dụng chất khoáng hóa flo với lượng

clinke xi măng được thể hiện trong bảng 3 và cải biến độ giàu hàm lượng hóa học của toàn bộ các thành phần còn lại như được thể hiện trong các bảng 1 và 2, và được nung để tạo ra xi măng. Việc điều chế xi măng được tiến hành theo phương pháp đã mô tả ở trên để bổ sung thạch cao vào trong clinke xi măng và sau đó nghiên cứu. Bảng 3 thể hiện lượng vôi tự do trong mỗi clinke xi măng và thời gian đóng rắn của từng xi măng. Bảng 3 thể hiện việc bổ sung flo dẫn tới giảm lượng vôi tự do, và do đó, tác dụng khoáng hóa để hạ thấp nhiệt độ nung có thể quan sát được. Bảng 3 cũng thể hiện trong đó thời gian đóng rắn mất quá nhiều ở 950 mg/kg lượng flo, lượng vôi tự do xấp xỉ 3% khối lượng ở 260 mg/kg của hàm lượng flo, và sau đó, nó dẫn đến việc nung không đầy đủ. Do đó, lượng flo phù hợp được xem là nằm trong khoảng từ 300 đến 750 mg/kg.

Bảng 3

Số	Lượng F (flo) (mg/kg)	f-CaO (% khối lượng)	Thời gian đóng rắn	Ghi chú
A1	150	3,95	2:21	Nung không phù hợp
A2	260	2,96	2:15	Nung không phù hợp
A3	400	1,84	2:24	-
A4	750	1,36	2:40	-
A5	950	0,95	3:06	Thời gian đóng rắn quá dài

Ví dụ thử nghiệm 2

Clinke xi măng được điều chế bằng cách sử dụng làm chất khoáng hóa flo và lưu huỳnh để điều chỉnh hàm lượng flo và lượng SO₃ trong clinke xi măng đến 750 mg/kg và giá trị SO₃ được thể hiện trong bảng 4, một cách tương ứng, và cải biến độ giàu hàm lượng hóa học của toàn bộ các thành phần còn lại như được thể hiện trong bảng 1 và 2, và được nung toàn bộ để tạo ra xi măng. Sản xuất xi măng được tiến hành theo phương pháp đã mô tả ở trên để bổ sung thạch cao vào trong clinke xi măng và sau đó nghiên cứu. Lượng vôi tự do trong mỗi clinke xi măng, cũng như thời gian đóng rắn và độ bền của xi măng được thể hiện trong bảng 4. Như được thể hiện trong bảng 4, việc sử dụng SO₃ dẫn tới sự giảm về lượng vôi tự do, và do đó, tác dụng khoáng hóa để giảm nhiệt độ nung có thể quan sát được. Bảng 4 cũng thể hiện trong đó 4% khối lượng của hàm lượng SO₃ dẫn tới việc giảm độ bền của xi măng (ở tuổi vật liệu của nó bằng 28 ngày), 0,5% khối lượng của lượng SO₃, dẫn đến nhiều hơn 1% khối

lượng của lượng vôi tự do. Do đó, lượng SO_3 ưu tiên được xem là nằm trong khoảng từ 1,5% khối lượng đến 3% khối lượng để tạo ra xi măng với đủ độ bền và hạ thấp nhiệt độ nung của clinke xi măng.

Bảng 4

Số	Lượng SO_3 (% khối lượng)	f-CaO (% khối lượng)	Thời gian đóng rắn	Độ bền (N/mm ²)	Ghi chú
B1	0,5	0,36	2:40	6,25	-
B2	2	0,95	2:35	61	-
B3	3	0,84	2:24	60,8	-
B4	4	0,87	2:30	58,2	Giảm độ bền

Ví dụ thử nghiệm 3

Clinke xi măng được điều chế bằng cách sử dụng làm chất khoáng hóa flo, lưu huỳnh và clo để điều chỉnh hàm lượng flo, hàm lượng của SO_3 và lượng đương lượng clo trong clinke xi măng đến 750 mg/kg, 2% khối lượng và giá trị được thể hiện trong bảng 5, một cách tương ứng, và cải biến độ giàu hàm lượng hóa học của toàn bộ các thành phần còn lại như được thể hiện trong bảng 1 và 2, và được nung toàn bộ để tạo ra xi măng. Việc sản xuất xi măng được tiến hành theo phương pháp đã mô tả ở trên để bổ sung thạch cao vào trong clinke xi măng và sau đó nghiên chung. Lượng vôi tự do trong mỗi clinke xi măng, cũng như thời gian đóng rắn và độ bền của từng xi măng được thể hiện trong bảng 5. Như được thể hiện trong bảng 5, việc bổ sung clo dẫn tới sự giảm về lượng vôi tự do, và nhờ đó tác dụng khoáng hóa có thể quan sát được, và trong đó ở 80 mg/kg lượng đương lượng clo, thời gian đóng rắn của xi măng là 2 giờ 35 phút và hơi dài hơn, xi măng không đáp ứng các tiêu chuẩn của xi măng ở 520 mg/kg lượng của đương lượng clo. Do đó, lượng ưu tiên của đương lượng clo được xem là nằm trong khoảng từ 150 mg/kg đến 350 mg/kg.

Bảng 5

Số	Đương lượng clo (mg/kg)	f-CaO (% khối lượng)	Thời gian đóng rắn	Độ bền (N/mm ²)	Ghi chú
C1	80	0,95	2:35	61	-
C2	175	0,74	2:28	62,5	-
C3	330	0,71	2:25	62,3	-
C4	520	0,72	2:15	60,8	Không phù hợp

Lưu ý: Xi măng C4 không đáp ứng các tiêu chuẩn của xi măng.

Ví dụ 1

Clinke xi măng được sản xuất bằng cách sử dụng làm chất khoáng hóa flo, lưu huỳnh, clo và các nguyên tố kim loại để điều chỉnh lượng flo, hàm lượng SO_3 và lượng của đương lượng clo trong clinke xi măng đến 750 mg/kg, 2% khối lượng và 330 mg/kg, một cách tương ứng, việc điều chỉnh lượng của các nguyên tố kim loại đến giá trị được thể hiện trong bảng 6 và cải biến độ giàu hàm lượng hóa học của toàn bộ các thành phần còn lại như được thể hiện trong bảng 1 và 2, và được nung toàn bộ để tạo ra xi măng. Việc sản xuất xi măng được tiến hành theo phương pháp đã mô tả ở trên để bổ sung thạch cao vào trong clinke xi măng và sau đó nghiên chung. Lượng vôi tự do trong mỗi clinke xi măng, cũng như thời gian đóng rắn và độ bền của từng xi măng được thể hiện trong bảng 6. Lượng các nguyên tố kim loại tương ứng với tổng lượng kẽm, và lượng vanadi, coban, niken và đồng được biểu diễn dưới dạng kẽm ($\text{Zn} + 1,284 \text{ V} + 1,110 \text{ Co} + 1,114 \text{ Ni} + 1,029 \text{ Cu}$). Như được thể hiện trong bảng 6, việc bổ sung các nguyên tố kim loại dẫn tới sự giảm đáng kể về lượng vôi tự do và cũng tạo ra sự nung đáng kể thậm chí khi được nung ở 1300°C , và nhờ đó, tác dụng khoáng hóa có thể quan sát được. Mặt khác, trong khi 0,1% khối lượng của lượng các nguyên tố kim loại dẫn tới hơi quá nhiều lượng vôi tự do, 1,0% khối lượng của lượng các nguyên tố kim loại dẫn tới việc giảm độ bền của xi măng. Do đó, lượng các nguyên tố kim loại thích hợp được xem là nằm trong khoảng từ 0,2 đến 0,8% khối lượng.

Bảng 6

Số	Lượng nguyên tố kim loại (% khối lượng)	f-CaO (% khối lượng)	Thời gian đóng rắn	Độ bền (N/mm ²)	Đánh giá
D1	0,1	0,71	2:25	62,3	B
D2	0,2	0,55	2:26	61	A
D3	0,8	0,5	2:28	61,3	A
D4	1	0,47	2:43	56	Giảm độ bền

Lưu ý: Việc đánh giá A chỉ ra rằng xi măng đáp ứng tiêu chuẩn, và B chỉ ra rằng xi măng có hơi quá nhiều lượng vôi tự do.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Clinke xi măng đã nung chứa:

flo;

lưu huỳnh;

ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm bao gồm clo và brom; và

ít nhất một (các) nguyên tố kim loại được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các nguyên tố trong các nhóm từ 3 đến 12 của Bảng tuần hoàn, trong đó:

(các) nguyên tố kim loại ít nhất là một trong số (các) nguyên tố kim loại được chọn từ nhóm bao gồm vanadi, coban, niken, đồng và kẽm, và

lượng (các) nguyên tố kim loại nằm trong khoảng từ 0,2% đến 0,8% khối lượng.

2. Clinke xi măng đã nung theo điểm 1, trong đó trong clinke xi măng đã nung, lượng flo nằm trong khoảng từ 300mg/kg đến 750mg/kg, lượng lưu huỳnh (được biểu diễn dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5% đến 3,0% khối lượng, lượng của ít nhất một đương lượng clo được lựa chọn từ nhóm bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150mg/kg đến 350mg/kg.

3. Clinke xi măng đã nung theo điểm 2, trong đó lượng (các) đương lượng clo tương ứng với tổng lượng clo và lượng brom được thể hiện dưới dạng clo.

4. Clinke xi măng đã nung theo điểm 1, trong đó lượng (các) nguyên tố kim loại tương ứng với tổng lượng kẽm và lượng các nguyên tố kim loại tương ứng được biểu diễn dưới dạng kẽm.

5. Phương pháp sản xuất clinke xi măng đã nung bao gồm:

bước bổ sung, vào nguyên liệu thô clinke xi măng, chất khoáng hóa bao gồm thành phần flo; thành phần lưu huỳnh; thành phần chứa ít nhất một thành phần được chọn từ nhóm chỉ bao gồm clo và brom; và thành phần chứa ít nhất một (các) nguyên tố kim loại được lựa chọn từ nhóm bao gồm vanadi, coban, niken, đồng và kẽm, và sau đó nung chúng; hoặc

bước bổ sung các thành phần tương ứng vào từng nguyên liệu thô clinke xi măng, và sau đó nung chúng,

trong đó lượng (các) nguyên tố kim loại nằm trong khoảng từ 0,2% đến 0,8% khối lượng.

6. Phương pháp sản xuất clinke xi măng đã nung theo điểm 5, trong đó:

chất khoáng hóa được bổ sung vào nguyên liệu thô clinke xi măng, và nung chúng, và

21700

chất khoáng hóa bao gồm thành phần flo, thành phần lưu huỳnh và thành phần chứa một hoặc nhiều thành phần bất kỳ được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm clo và brom; sao cho trong clinke xi măng đã nung thu được, lượng flo nằm trong khoảng từ 300mg/kg đến 750mg/kg, lượng lưu huỳnh (được thể hiện dưới dạng SO₃) nằm trong khoảng từ 1,5% đến 3,0% khối lượng, lượng của ít nhất một trong số (các) đương lượng clo được lựa chọn từ nhóm chỉ bao gồm clo và brom nằm trong khoảng từ 150mg/kg đến 350mg/kg.