

Ảnh hưởng của xỉ lò cao đến tính chất của xi măng

Effect of granulated blast furnace slag on cement properties

Lê Xuân Hậu

Tóm tắt

Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của xỉ lò cao đến các tính chất của xi măng. Các kết quả nghiên cứu cho thấy lượng nước tiêu chuẩn có xu hướng giảm không đáng kể, từ 28% xuống còn 27,6% khi thay xi măng bằng 60% xỉ lò cao. Thời gian bắt đầu đông kết và thời gian kết thúc đông kết của xi măng đều kéo dài hơn khi dùng xỉ lò cao thay thế cho xi măng. Cường độ nén giảm dần ở tuổi 3 và 7 ngày khi tăng hàm lượng xỉ lò cao, lần lượt từ 36,82 MPa xuống 13,3 MPa và 43,5 MPa xuống 25,2 MPa. Ở tuổi 28 ngày, cường độ nén của các mẫu thay đổi không đáng kể, đặc biệt với tỷ lệ thích hợp (dùng 30% xỉ lò cao thay cho xi măng) sẽ có cường độ nén lớn nhất (54,8 MPa).

Từ khóa: xi măng, clanhke, xỉ lò cao, cường độ nén, thời gian đông kết, lượng nước tiêu chuẩn

Abstract

This paper presents research results on the influence of granulated blast furnace slag on the properties of cement. The research results showed that the normal consistency tended to decrease insignificantly, from 28% to 27,6% when replacing cement with 60% granulated blast furnace slag. The initial and final setting times of cement are both longer when blast furnace slag is used. The compressive strength gradually decreased at the age of 3 and 7 days with increasing blast furnace slag content, from 36,82 MPa to 13,3 MPa and 43,5 MPa to 25,2 MPa, respectively. At the age of 28 days, the compressive strength of the samples did not change significantly, especially with the appropriate ratio (using 30% blast furnace slag instead of cement) will have the maximum compressive strength (54,8 MPa).

Key words: cement, clinker, granulated blast furnace slag, compressive strength, setting time, normal consistency

ThS. Lê Xuân Hậu

Bộ môn Vật liệu xây dựng, Khoa Xây dựng

Email: haultx@hau.edu.vn

ĐT: 0388121252

Ngày nhận bài: 21/4/2023

Ngày sửa bài: 17/5/2023

Ngày duyệt đăng: 15/03/2024

1. Giới thiệu

Xỉ lò cao (XLC) là sản phẩm phụ của các ngành công nghiệp luyện gang. XLC được thu hồi từ xỉ nóng chảy, được làm lạnh đột ngột từ nhiệt độ khoảng 1400 – 1500°C xuống 30 – 40°C, bằng nước hoặc bằng không khí. XLC là phụ gia hoạt tính cao, có khả năng sử dụng hàm lượng lớn trong công nghiệp sản xuất vật liệu xây dựng [1]. Việc sử dụng XLC không những giảm chi phí sản xuất mà còn giải quyết tình trạng ô nhiễm môi trường. XLC được nghiên cứu và sử dụng rộng rãi làm phụ gia cho xi măng (XM) và bê tông [2].

Hàng năm, trên thế giới có khoảng 800 triệu tấn XLC và xỉ nhiệt điện được thải ra trong quá trình sản xuất [3]. Tại Việt Nam, hiện nay có Công ty gang thép Thái Nguyên có nguồn xỉ thu hồi từ quá trình luyện gang thép với tổng sản lượng trên 100.000 tấn/năm. Xi Thái Nguyên có hoạt tính tương đối tốt, do đó đa số được sử dụng làm phụ gia cho XM. Việc nghiên cứu sử dụng XLC cho sản xuất XM được quan tâm từ lâu, khoảng những năm 1970, tuy nhiên các nghiên cứu vẫn chưa đầy đủ, chỉ dừng lại ở mức thử nghiệm một số tỉ lệ pha vào XM để đánh giá các tính chất thông thường của XM. Bài báo này tiếp tục thử nghiệm, đánh giá ảnh hưởng của XLC đến các tính chất của XM.

2. Vật liệu sử dụng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu sử dụng

XM sử dụng trong nghiên cứu được nghiền từ clanhke XM Tam Điệp (96% khối lượng) và thạch cao tự nhiên $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4% khối lượng). Thành phần hóa của clinker XM Tam Điệp được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa của clanhke XM Tam Điệp (% theo khối lượng)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MKN	Tổng
21,84	5,30	3,55	65,42	1,71	0,21	0,28	0,79	0,00	0,27	99,37

XLC sử dụng trong đề tài là xỉ Thái Nguyên. Thành phần hóa của XLC trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Thành phần hóa của XLC (% theo khối lượng)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	TiO_2	K_2O	Na_2O	MKN	Tổng
32,05	14,28	0,22	42,98	7,66	1,47	0,00	0,32	0,24	-	99,22

XLC chứa chủ yếu các pha vô định hình và tồn tại tin một số tinh thể C_2S , SiO_2 , canxi aluminat.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Trong nghiên cứu sử dụng các phương pháp tiêu chuẩn gồm: Xác định cường độ nén mẫu XM theo TCVN 6016:2011; Xác định độ dẻo chuẩn và thời gian đông kết theo TCVN 6017:2015.

Phương pháp phi tiêu chuẩn được sử dụng để xác định sự có mặt của khoáng trong các mẫu: Phương pháp nhiễu xạ Ronghen - XRD D8 ADVANCE của Hãng Bruker - Đức sử dụng điện cực Cuka radiation (45 kV, 40 mA).

2.3. Cấp phối nghiên cứu

Thành phần cấp phối của các mẫu (từ mẫu 0 đến mẫu 6) có tỉ lệ % khối lượng XM giảm dần từ 100% xuống 40%, tương ứng % khối lượng của XLC tăng dần từ 0% lên 60% (Bảng 3).

Bảng 3. Thành phần cấp phối của các mẫu XM – XLC

KHM	Tỷ lệ, % khối lượng		KHM	Tỷ lệ, % khối lượng	
	XM	XLC		XM	XLC
Mẫu 0	100	0	Mẫu 4	60	40
Mẫu 1	90	10	Mẫu 5	50	50
Mẫu 2	80	20	Mẫu 6	40	60
Mẫu 3	70	30			

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng của XLC đến lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết của XM

Hàm lượng XLC ảnh hưởng tới lượng nước tiêu chuẩn (NTC), thời gian đông kết của mẫu XM – XLC được trình bày trong bảng 4.

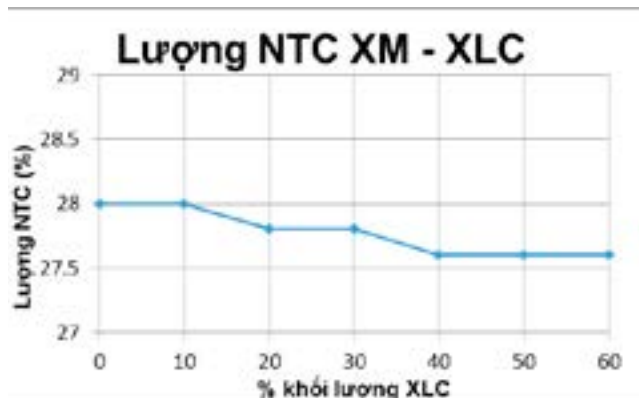
Lượng NTC hay còn gọi là độ dẻo tiêu chuẩn là lượng nước cần thiết cho vào XM tính theo % trọng lượng XM để thực hiện quá trình ban đầu của sự đông rắn, bao gồm: quá trình hòa tan, thủy phân, thủy hóa các khoáng tạo cho hồ, vữa XM có độ linh động để tạo khuôn dễ dàng [4]. Nếu cho quá nhiều nước thì lượng nước dư sau phản ứng hóa học sẽ giữ lại trong mẫu XM ở các lỗ rỗng làm giảm cường độ nén XM khi lượng nước này thoát ra sau này.

Nước tiêu chuẩn bao gồm nước vật lý và nước hóa học. Nhìn chung, nước tiêu chuẩn phụ thuộc vào:

- Tỷ diện: tỷ diện càng cao lượng nước yêu cầu để thấm ướt bề mặt càng lớn.
- Bản chất của phụ gia sử dụng trong XM.
- Hình dạng hạt.

Bảng 4. Lượng NTC, thời gian đông kết của XM – XLC

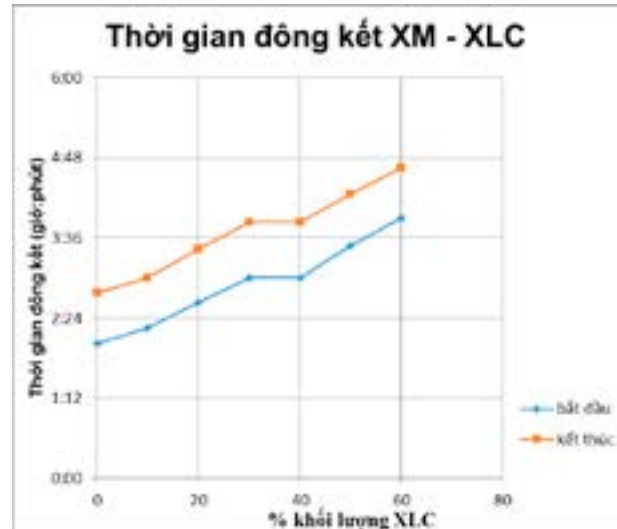
KHM	T _{bd} , giờ: phút	T _{kt} , giờ: phút	Nước TC, %
Mẫu 0	2:05	2:52	28
Mẫu 1	2:18	3:07	28
Mẫu 2	2:42	3:28	27,8
Mẫu 3	3:04	3:55	27,8
Mẫu 4	3:04	3:56	27,6
Mẫu 5	3:35	4:18	27,6
Mẫu 6	3:59	4:44	27,6



Hình 1. Lượng NTC, thời gian đông kết của XM – XLC

Hàm lượng XLC tăng, lượng NTC có xu hướng giảm không đáng kể, cụ thể từ 28% xuống còn 27,6% (ứng với mẫu chứa 60% XLC). Nguyên nhân là do XLC có độ mịn lớn (4000 cm²/g) mặt khác có thể là do các hạt XLC có dạng hình cầu bề mặt mịn gây nên hiệu ứng vòng bi đối với các hạt XM trong khoảng thời gian hydrat hóa ban đầu làm giảm nội lực ma sát giữa các hạt XM nên khi giảm một lượng lớn XM trong hỗn hợp mẫu mà lượng nước giảm không nhiều.

Theo quan điểm hóa lý thì quá trình đông kết của XM là quá trình chuẩn bị tạo khung cấu trúc trong hỗn hợp huyền



Hình 2. Thời gian đông kết của XM – XLC

phù của XM – nước. Ban đầu khoáng XM phản ứng với nước tạo cấu trúc keo tụ, có sự tiếp xúc giữa các hạt keo và các hạt XM và phụ gia chưa thủy hóa. Cấu trúc này sẽ được hình thành nhưng cũng dễ dàng bị phá vỡ. Thời gian bắt đầu thủy hóa là dấu hiệu nhận biết thời điểm vữa XM bắt đầu mất tính dẻo và khung cấu trúc đã được hình thành, kết thúc đông kết là thời điểm mà vữa XM đã mất hoàn toàn tính dẻo và định hình được khung cấu trúc ổn định, bền vững [5].

Với các loại XM sử dụng trong xây dựng, ta đều mong muốn có thời gian bắt đầu đông kết không quá ngắn và thời gian kết thúc đông kết không quá dài để tiện cho quá trình thi công. Điều này trong các tiêu chuẩn quy định thời gian bắt đầu đông kết không nhỏ hơn 45 phút và thời gian kết thúc đông kết không muộn hơn 10h (với XMP hỗn hợp) [6].

Từ đồ thị thấy khi hàm lượng XLC tăng, thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của XM đều kéo dài. Khi tăng XLC từ 0 – 60%, làm tăng thời gian bắt đầu đông kết từ 2 giờ 5 phút lên 3 giờ 59 phút, tức tăng lên 93,39% và tăng thời gian kết thúc đông kết tăng từ 2h52 phút lên 4 giờ 44 phút, tức tăng lên 66,07% so với mẫu 0.

Nguyên nhân kéo dài thời gian bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết của mẫu XM khi tăng hàm lượng xi là do giảm đi một lượng lớn XMP trong hỗn hợp XM – XLC, do đó sẽ làm giảm số lượng các phản ứng tạo gel và mật độ các hạt gel cũng bị pha loãng. Mặt khác, ngay bản thân các hạt XM cũng bị ngăn cách bởi các hạt XLC, làm cho lực hút giữa các phân tử XM yếu đi, dẫn tới thời gian đông tụ của XM kéo dài.

3.2. Ảnh hưởng của XLC đến cường độ chịu nén của xi măng

Hàm lượng XLC ảnh hưởng cường độ nén mẫu XM – XLC ở tuổi 3, 7, 28 ngày được trình bày trong bảng 5.

Đối với mỗi loại phụ gia XM, thông thường luôn có 2 ảnh hưởng trái ngược nhau đến cường độ của XM [7]:

Do giảm lượng XM nên có thể làm giảm hàm lượng các hợp chất kết dính như CSH(B), C3AH6... gây giảm cường độ.

Làm thay đổi thành phần hạt của XM, tạo mầm kết tinh, thúc đẩy quá trình hydrat, có phản ứng hóa học tạo các chất liên kết bền vững...những yếu tố này có thể làm tăng cường độ nén.

Bảng 5. Cường độ của XM – XLC

KHM	Tỷ lệ, % khối lượng		R3, MPa	R7, MPa	R28, MPa
	XM	XLC			
Mẫu 0	100	0	36,82	43,5	52,1
Mẫu 1	90	10	33,71	41,9	52,9
Mẫu 2	80	20	27,53	38,4	54,6
Mẫu 3	70	30	23,82	37,1	54,8
Mẫu 4	60	40	21,71	31,9	54,5
Mẫu 5	50	50	14,85	29,9	52,4
Mẫu 6	40	60	13,30	25,2	48,9

Khi sử dụng phụ gia khoáng hoạt tính XLC vào trong XM thì nó gây ra các ảnh hưởng đến cường độ như sau [8]:

Hiệu ứng pha loãng làm cho giảm lượng XM gây ra giảm cường độ ở tất cả các ngày tuổi.

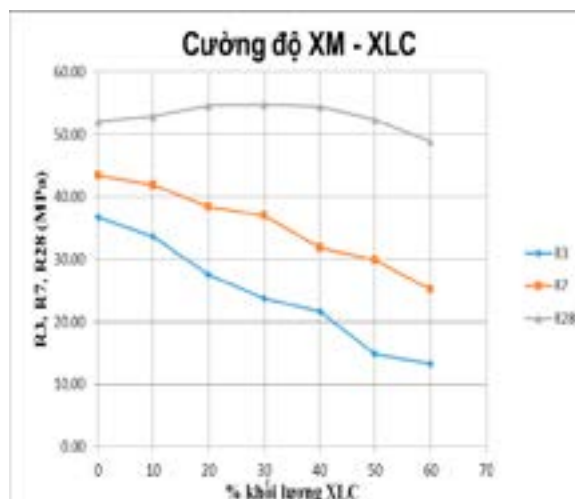
Hiệu ứng cấp phối cỡ hạt, bổ sung thành phần hạt làm lấp đầy khoảng không giữa 2 hạt XM. Hiệu ứng này làm tăng cường độ sớm.

Hiệu ứng tạo mầm kết tinh, tạo mầm để kết tinh các khoáng khi nồng độ các ion bão hòa, hiệu ứng này thúc đẩy phản ứng làm tăng cường độ sớm.

Hiệu ứng puzzolan, hiệu ứng này làm tăng lượng khoáng kết dính, tăng độ liên kết giữa vùng chuyển tiếp giữa cốt liệu và XM. Hiệu ứng này làm tăng cường độ ở tuổi muộn.

Có thể nhận xét rằng, khi pha trộn thêm XLC vào XM gốc thì ở tuổi 3 và 7 ngày, cường độ nén giảm dần khi tăng hàm lượng XLC, lần lượt từ 36,82 MPa xuống 13,3 MPa và 43,5 MPa xuống 25,2 MPa. Trong khi đó ở tuổi 28 ngày, cường độ nén của các mẫu thay đổi không đáng kể, đặc biệt với tỷ lệ thích hợp sẽ có cường độ nén lớn nhất (54,8 MPa), mà cụ thể ở đây là mẫu 3 với hàm lượng 30 % XLC.

Vì vậy, các nhận xét ở trên có thể giải thích là do tại các tuổi ban đầu, XLC chủ yếu tham gia vào vi cấu trúc của đá XM với tư cách là hạt cốt liệu mịn. Sự tương tác hóa học giữa XLC và các sản phẩm hydrat hóa của XM chưa đủ mạnh (phản ứng puzzolan) để tạo ra CSH có khả năng bù đắp lượng CSH thiếu hụt do một phần XM bị thay thế. Đối với những tuổi về sau, các sản phẩm hydrat hóa của XM được tạo ra nhiều hơn và quá trình phản ứng puzzolan xảy ra mức



Hình 3. Cường độ của XM – XLC

độ lớn hơn đóng góp đáng kể CSH thêm cho vi cấu trúc của đá XM, mặt khác trong giai đoạn này, một số hạt XLC có kích thước phù hợp sẽ đóng vai trò làm chất điền đầy các lỗ rỗng có kích thước lớn, hình thành trong đá XM làm mức độ suy giảm cường độ của đá XM ít hơn nên với những tỉ lệ thích hợp có thể tạo ra vi cấu trúc tốt hơn so với XM nên mà cụ thể hơn là ở hàm lượng XLC 30%.

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu đã trình bày có thể rút ra một số kết luận như sau:

Hàm lượng XLC tăng, lượng NTC có xu hướng giảm không đáng kể, từ 28% xuống còn 27,6% (ứng với mẫu chứa 60% XLC).

Thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của XM đều kéo dài. Thời gian bắt đông kết tăng từ 2 giờ 5 phút lên 3 giờ 59 phút và thời gian kết thúc đông kết tăng từ 2h52 phút lên 4 giờ 44 phút.

Cường độ nén giảm dần ở tuổi 3 và 7 ngày khi tăng hàm lượng XLC, lần lượt từ 36,82 MPa xuống 13,3 MPa và 43,5 MPa xuống 25,2 MPa. Ở tuổi 28 ngày, cường độ nén của các mẫu thay đổi không đáng kể, đặc biệt với tỷ lệ thích hợp sẽ có cường độ nén lớn nhất (54,8 MPa), mà cụ thể ở đây là mẫu 3 với hàm lượng 30 % XLC./.

Tài liệu tham khảo

- George, K.P., "Soil Stabilization Field Trial - Interim Report III", University of Mississippi/Mississippi DOT, Jackson, MS, 2003
- Higgins, Kinuthia, and Wild, "Soil Stabilization using Lime-Activated Ground Granulated Blast Furnace Slag", proceedings of the Sixth CANMET/ACI international Conference, Bangkok, Thailand, 1998,
- Higgins and Kennedy, "Lime + Ground Granulated Blast Furnace Slag Stabilisation of Boulder Clay on the 'A421' Tinglewick Bypass", 3rd European Symposium on the Performance and Durability of Bituminous Materials and Hydraulic Stabilised Composites, 1999,
- GS.TSKH, Võ Đình Lương, Hóa học và công nghệ sản xuất XM, Nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật, 2007.
- TS Vũ Đình Đầu, TS Bùi Danh Đại, Chất kết dính vô cơ, Nhà xuất bản Xây dựng, 2012.
- TCVN 6260:2020 – Xi măng Pooclang hỗn hợp – Yêu cầu kỹ thuật, Viện Vật liệu Xây dựng, Bộ Xây dựng, 2020.
- Đỗ Quang Minh, Hóa lý silicat, Nhà xuất bản ĐH Quốc gia TP. Hồ Chí Minh, 2018.
- Lê Trung Thành, Nguyễn Văn Tuấn, Lê Việt Hùng, Nguyễn Công Thắng, Phụ gia khoáng cho xi măng và bê tông, Nhà xuất bản Xây dựng, 2019.