

Xi măng siêu ít Clanhke từ xỉ lò cao

Cement with super low Clinker content obtains blast furnace slag

Hoàng Minh Bằng⁽³⁾, Vũ Văn Huy⁽³⁾,
Nguyễn Thùy Linh⁽³⁾, Phạm Tuấn Dũng⁽³⁾, Nguyễn Mạnh Hùng⁽³⁾
Phạm Thanh Mai⁽²⁾, Lưu Thị Hồng^(1*), Trịnh Thị Châm⁽¹⁾

Tóm tắt

Môi trường ngày càng ô nhiễm do các ngành công nghiệp phát thải khí CO₂, NO_x và các khí độc hại khác, trong đó có ngành công nghiệp sản xuất xi măng. Bên cạnh đó lượng chất thải công nghiệp là xỉ lò cao mỗi năm thải ra gần 8 triệu tấn nếu không sử dụng sẽ tốn diện tích bãi chứa và ảnh hưởng đến môi trường. Do đó việc nghiên cứu chế tạo xi măng siêu ít clanhke từ xỉ lò cao nhằm giảm lượng dùng clanhke và giảm ô nhiễm môi trường là bài toán được nhiều nước trên thế giới quan tâm. Bài viết này trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo ra xi măng siêu ít clanhke từ xỉ lò cao với hàm lượng đến 80%, kết hợp với clanhke xi măng Poodăng Hoàng Thạch với hàm lượng clanhke dưới 10%, mục tiêu chế tạo được xi măng siêu ít clanhke có cường độ nén sau 28 ngày đạt trên 30MPa.

Từ khóa: xỉ lò cao, clanhke, xi măng siêu ít clanhke

Abstract

The environment is becoming increasingly polluted as a result of industries that emit CO₂, NO_x, and other harmful gases, including the cement industry. In addition, the amount of industrial waste such as blast furnace slag produces nearly 8 million tons per year, which consumes storage space and affects the environment. Therefore, the production of cement with super low clinker content from blast furnace slag in order to reduce the clinker content and reduce environmental pollution is a problem that many countries around the world are interested in. This article presents the research results to produce cement with super low clinker content from industrial waste which is blast furnace slag with content up to 80% by mass, combined with Hoang Thach Portland cement clinker with clinker content below 10% by mass. The purpose of this research is to manufacture cement with super low clinker content with compressive strength after 28 days reaching over 30MPa.

Key words: blastfurnace slag, clinker, cement with super low clinker content

(1*)TS, Phó Viện Trưởng, Viện Vật liệu xây dựng
ĐT: 0912425751, Email: luuthihongngoc@gmail.com

(2)ThS, Giảng viên, Bộ môn Vật liệu xây dựng
Khoa Xây dựng, Trường Đại học Kiến Trúc Hà Nội
ĐT: 0964756999, Email: maipat@hau.edu.vn

(3)Sinh viên ngành Công nghệ kỹ thuật Vật liệu xây dựng
Khoa Xây dựng, Trường Đại học Kiến Trúc Hà Nội
ĐT: 0978713901, Email: hoangminhbangx@gmail.com

Ngày nhận bài: 15/6/2021
Ngày sửa bài: 19/7/2021
Ngày duyệt đăng: 29/7/2021

1. Đặt vấn đề

Môi trường ngày càng ô nhiễm do các ngành công nghiệp phát thải khí CO₂, NO_x và các khí độc hại khác, trong đó có ngành công nghiệp sản xuất xi măng [1]. Trên thế giới đã có nhiều nhà khoa học nghiên cứu chế tạo các nhóm vật liệu kết dính có ít hoặc không có clanhke xi măng nhằm giảm lượng dùng clanhke và giảm ô nhiễm môi trường. Các nhóm vật liệu kết dính không sử dụng clanhke xi măng được nghiên cứu trong 20 năm gần đây là nhóm vật liệu geopolimer, tuy nhiên nhóm vật liệu này chưa được ứng dụng rộng rãi trong đời sống [3,6]. Một số nghiên cứu chế tạo xi măng ít clanhke với hàm lượng dưới 30% clanhke kết hợp với tro bay, xỉ lò cao, metacaolan, bentonit,... để nghiên cứu hệ xi măng kiểm mới [4].

Tại Việt Nam mới có nghiên cứu chế tạo xi măng có hàm lượng clanhke tối thiểu trong thành phần xi măng là 20% [5], hiện chưa có nghiên cứu nào nghiên cứu chế tạo xi măng ít và siêu ít clanhke với hàm lượng clanhke dưới 10% trong thành phần. Bên cạnh đó, lượng xỉ lò cao phát thải với khối lượng ngày càng tăng trong những năm gần đây và những năm sắp tới, đến năm 2020, lượng xỉ tạo ra đạt 8 triệu tấn, đến năm 2025 có thể đạt trên 10 triệu tấn, vì vậy đòi hỏi phải có các giải pháp để thúc đẩy việc xử lý, tái chế và sử dụng nhằm hạn chế việc tồn trữ gây tốn diện tích bãi chứa và ảnh hưởng đến môi trường [7].

Xỉ lò cao là phế thải của ngành công nghiệp luyện gang, là sản phẩm phụ của quá trình luyện quặng oxit sắt thành gang, thải phẩm ở dạng hạt có kích thước từ 10 ÷ 200 mm. Xỉ lò cao thường có hàm lượng oxit canxi lớn, CaO từ 40% ÷ 48%, SiO₂ từ 35% ÷ 38%, Al₂O₃ từ 6% ÷ 18%, và tổng hàm lượng CaO + MgO thường đạt 40% ÷ 50% hay cao hơn nữa. Như vậy, có thể coi xỉ lò cao như là một loại vật liệu có tính kiềm cao, môđun kiềm Mk = 0,9 ÷ 1,2 và môđun hoạt tính Ma = 0,16 ÷ 0,53. Chúng được coi là có hoạt tính thủy lực cao, có khả năng tự đóng rắn như xi măng poóc lăng. Hoạt tính thủy lực này được tăng lên rõ nét khi xỉ lò cao được hoạt tính hoá bằng kiềm – sun phat. Những loại xỉ kiềm cao có môđun hoạt tính Ma càng lớn và càng nhiều hàm lượng pha thủy tinh (pha lỏng) thì thể hiện hoạt tính thủy lực càng mạnh. Đặc điểm quan trọng này là căn cứ chủ yếu định hướng cho việc sử dụng xỉ lò cao cho sản xuất xi măng siêu ít clanhke và việc tận dụng phế thải xỉ lò cao trong sản xuất xi măng đã góp phần rất lớn vào việc xử lý nguồn phế thải công nghiệp [8].

Chính vì vậy, đề tài nghiên cứu chế tạo xi măng siêu ít clanhke từ nguồn phế thải công nghiệp là xỉ lò cao, với lượng clanhke sử dụng dưới 10%, mục tiêu chế tạo được xi măng siêu ít clanhke có cường độ nén sau 28 ngày đạt trên 30MPa.

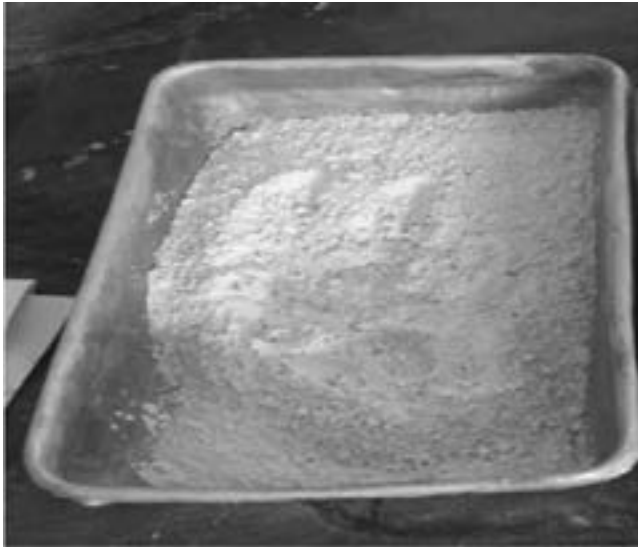
2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu thí nghiệm

2.1.1. Xỉ lò cao

Đề tài sử dụng xỉ lò cao S95 Hòa Phát, thành phần hoá học và một số tính chất của xỉ lò cao S95. (Bảng 1, 2)

$$\begin{aligned} \text{Có hệ số kiềm tính } K &= (\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_2 \\ &= (40.95 + 9.2 + 10.95) / 35.54 = 1.72 \end{aligned}$$



Hình 1. Xi lò cao S95

Như vậy, xi lò cao sử dụng thỏa mãn theo TCVN 4315-2007 xi hạt lò cao dùng để sản xuất xi măng.

2.1.2. Thạch cao

Đề tài sử dụng thạch cao FGD (Flue Gas Desulfurization) có thành phần hoá học và một số tính chất của thạch cao. (Bảng 3, 4)

Thạch cao FGD là thạch cao nhân tạo có hàm lượng $SO_3 > 39\%$ đảm bảo theo yêu cầu kỹ thuật của TCVN 9807 – 2013 về thạch cao để sản xuất xi măng.

2.1.3. Clanhke

Đề tài sử dụng clanhkexi măng Poocăng Hoàng Thạch, nghiền cùng 4% thạch cao của nhà máy nhiệt điện Nghi Sơn (FGD) để tạo thành xi măng nền.

Các tính chất của xi măng và thành phần khoáng, hoá của clanhke xi măng. (Bảng 5, 6)

Bảng 1. Thành phần hóa học của xi lò cao S95 sử dụng

Thành phần hóa, % khối lượng										
SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Cl-	MKN
35.54	40.95	10.95	0.72	9.2	0.14	0.67	0.43	0.32	<0.001	0.99

Bảng 2. Một số tính chất cơ lý của xi lò cao S95

TT	Tính chất	Kết quả
1	Độ ẩm, %	0.05
2	Độ sót sàng 80µm, %	1.6
3	Độ sót sàng 45 µm, %	1.7

Bảng 3. Thành phần hóa học của thạch cao

Thành phần hóa học, % khối lượng									
MKN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl-
21.18	0.73	0.06	0.08	31.92	0.3	43.73	0.06	0.02	479ppm

Bảng 6. Thành phần hoá, thành phần khoáng của clanhke xi măng

Thành phần hóa học, %									Thành phần khoáng, %			
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MKN	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
65.92	21.89	5.26	3.56	1.23	0.01	0.11	0.012	0.56	61.54	16.33	7.92	10.83

Bảng 5. Các tính chất xi măng

TT	Tính chất	Kết quả
1	Độ ẩm, %	0.46
2	Lượng nước tiêu chuẩn, %	30
3	Thời gian đông kết: - Thời gian bắt đầu đông kết, phút - Thời gian kết thúc đông kết, phút	90 170
4	Cường độ nén: - Ở 3 ngày tuổi R3, MPa - Ở 28 ngày tuổi R28, MPa	36.4 41.9
5	Độ mịn: - Độ sót sàng 80µm, % - Độ sót sàng 45µm, %	2.1 11.7

Xi măng đảm bảo yêu cầu kỹ thuật theo TCVN 2682 – 2009. (Bảng 6)

2.1.4. Phụ gia

Đề tài sử dụng phụ gia siêu dẻo polycarboxylate loại HS301(dạng bột mịn)

Đặc tính của phụ gia. (Bảng 7)

Bảng 7. Thông số kỹ thuật của phụ gia

Chỉ tiêu	Đánh giá
Mật độ	1g/cm ³ , 23°C
pH	6.0-8.5
Hàm lượng rắn	40 ±1%
Cl	0.005%
Na ₂ SO ₄	0.1%
Na ₂ O+K ₂ O*0,658	2.5%

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Phương pháp thí nghiệm sử dụng trong nghiên cứu là:



Hình 2. Thạch cao FGD trước và sau sấy

Phương pháp lý thuyết kết hợp với thực nghiệm.

Các phương pháp tiêu chuẩn:

+ TCVN 4030 : 2003 : Xi măng – Phương pháp xác định độ mịn.

+ TCVN 6017 : 2015 : Xi măng – Phương pháp xác định thời gian đông kết.

Phương pháp phi tiêu chuẩn:

+ Xác định cường độ dựa theo TCVN 6016 : 2011 nhưng điều kiện bảo dưỡng thay đổi.

+ Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) – Xác định thành phần khoáng.

+ Phương pháp phân tích SEM – Xác định cấu trúc khoáng.

3. Kết quả thí nghiệm

3.1. Cấp phối nghiên cứu

Sau quá trình nghiên cứu và thử nghiệm, nhóm nghiên cứu đưa ra được các cấp phối. (Bảng 8)

Bảng 8. Cấp phối nghiên cứu

TT	Ký hiệu mẫu	XLC, %	XM, %	TC khan, %	PG, %
1	MPG0	-	100	-	-
2	MPG1	80	10	10	-
3	MPG2	75	10	15	-
4	MPG3	70	10	20	0.11
5	MPG4	65	10	25	0.13
6	MPG5	60	10	30	0.15

Xi lò cao S95 được xác định thành phần hóa, thành phần hạt, xác định độ ẩm, độ mịn rồi cân theo hàm lượng sử dụng cho từng mẫu.

Xi măng nền được nghiền từ clanhke xi măng Pooclăng Hoàng Thạch và 4% thạch cao, được cân theo hàm lượng sử dụng cho từng mẫu.

Thạch cao có công thức hóa học là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ được sấy ở 250°C thành thạch cao khan CaSO_4 , sau đó cân theo hàm lượng sử dụng cho từng mẫu.

Qua quá trình nghiên cứu và thí nghiệm khảo sát, nhóm nghiên cứu quyết định sử dụng thêm phụ gia giảm nước giúp



cố định lượng nước của cấp phối để dễ dàng so sánh cường độ của các mẫu.

Các mẫu nguyên liệu được cân theo cấp phối rồi trộn mỗi mẻ khoảng 2 kg trong máy trộn trong khoảng thời gian 15-20 phút cho mỗi mẻ.

3.2. Kết quả xác định lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết

Kết quả thí nghiệm lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của các mẫu xi măng được thể hiện trong bảng 9:

Bảng 9. Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của các mẫu xi măng

TT	Ký hiệu mẫu	N_{tc} , %	T_{dk} , phút	
			$T_{bđk}$	T_{ktdk}
1	MPG0	30	90	170
2	MPG1	47	6	10
3	MPG2	52	5	9
4	MPG3	55	4	8
5	MPG4	60	4	7
6	MPG5	63	4	7

Qua kết quả nghiên cứu và từ đồ thị (hình 3) ta thấy, lượng nước tiêu chuẩn của các mẫu xi măng siêu ít clanhke cao hơn mẫu xi măng thông thường, cao hơn từ 17-33%. Khi hàm lượng thạch cao tăng thì lượng nước tiêu chuẩn cũng tăng lên, nguyên nhân là do thạch cao sử dụng trong nghiên cứu là thạch cao khan CaSO_4 , vì vậy lượng nước tiêu chuẩn của các mẫu đều cao hơn so với mẫu kiểm chứng MPG0 và lượng nước tăng khi tăng hàm lượng thạch cao khan trong các mẫu.

Các kết quả thí nghiệm thời gian đông kết của các mẫu xi măng thể hiện trong bảng 9 và đồ thị hình 3 cũng cho thấy thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của các mẫu xi măng siêu ít clanhke rất ngắn, điều này cũng là do hàm lượng thạch cao khan khảo sát trong nghiên cứu này tương đối lớn. Nhóm nghiên cứu đang tiếp tục nghiên cứu tiếp để có thể kéo dài thời gian đông kết của xi măng siêu ít clanhke để đảm bảo yêu cầu kỹ thuật của xi măng khi đưa vào sử dụng.

3.3. Kết quả xác định cường độ

Kết quả thí nghiệm cường độ nén của các mẫu xi măng được thể hiện trong bảng 10:

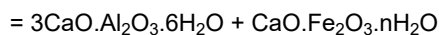
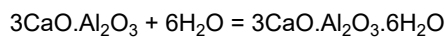
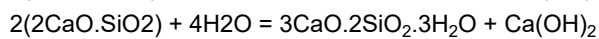
Bảng 10. Cường độ nén các mẫu xi măng

TT	Ký hiệu mẫu	R _n , MPa	
		R ₃	R ₂₈
1	MPG0	36.4	41.9
2	MPG1	27.5	33.1
3	MPG2	26.3	30.8
4	MPG3	24.4	31.5
5	MPG4	24.5	31.2
6	MPG5	25.2	31.4

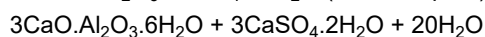
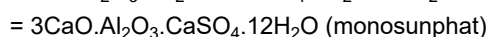
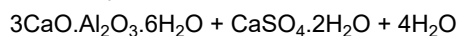
Qua kết quả nghiên cứu và từ đồ thị (hình 4) ta thấy, các mẫu xi măng siêu ít clanhke có cường độ tương đối tốt ở các ngày tuổi. Các mẫu xi măng siêu ít clanhke chế tạo từ đề tài có cường độ sau 28 ngày tuổi đều trên 30MPa, trong đó, mẫu MPG1 có cường độ cao nhất.

Kết quả nghiên cứu cũng cho thấy cường độ các mẫu xi măng siêu ít clanhke ở các ngày tuổi đạt 70 - 80% so với mẫu kiểm chứng MPG0 (mẫu 100% XM). Điều này có thể giải thích là do các mẫu xi măng siêu ít clanhke có hàm lượng xỉ lò cao lớn sẽ ảnh hưởng đến sự phát triển cường độ của các mẫu. Quá trình thủy hoá của hệ xi măng – xỉ – thạch cao – nước diễn ra như sau:

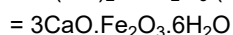
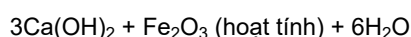
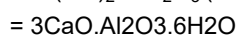
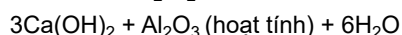
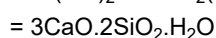
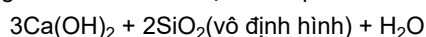
Sự thủy hoá các khoáng chính trong xi măng: [1,2]



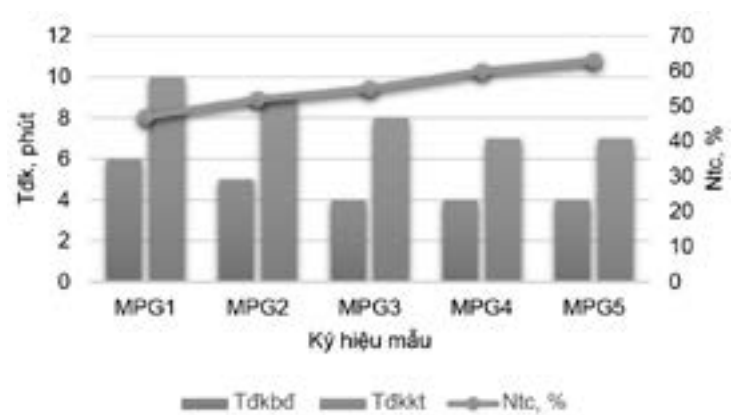
Khi có thạch cao, thạch cao sẽ tác dụng với các hydroaluminat canxi tạo thành hydromonosunphoaluminat canxi hoặc hydrotrisunphoaluminat canxi:



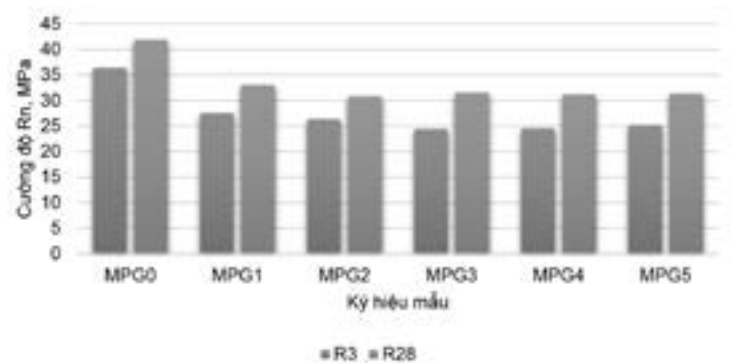
Sản phẩm phụ trong quá trình thủy hoá xi măng sẽ phản ứng với cấu tử của xỉ tạo thêm pha rắn có tính chất kết dính:



Bên cạnh đó, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ đóng vai trò làm chất kích thích sunfat, nó tác dụng với aluminat canxi của xỉ, hoặc với

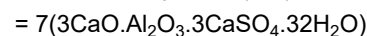
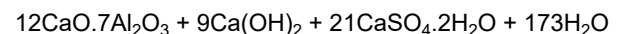
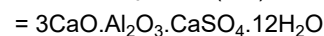
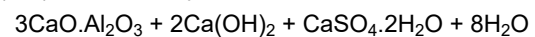


Hình 3. Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của các mẫu xi măng



Hình 4. Cường độ của các mẫu xi măng

Al(OH)_3 tạo thành hydrosunphoaluminat canxi.



Các mẫu xi măng siêu ít clanhke chế tạo từ đề tài với hàm lượng xỉ lò cao lớn sẽ thủy hoá chậm hơn mẫu xi măng gốc ở điều kiện thường và ở các ngày tuổi ngắn ngày, điều này giải thích các kết quả nghiên cứu được trình bày trong bảng 10 và đồ thị hình 4.

4. Kết luận

Có thể chế tạo được xi măng siêu ít clanhke (hàm lượng clanhke dưới 10%) từ xỉ lò cao với hàm lượng xỉ lò cao thay thế đến 80% clanhke. Các mẫu xi măng chế tạo được đều có cường độ sau 28 ngày tuổi cao trên 30 MPa, trong đó cao nhất là mẫu MPG1, tuy nhiên, nhóm đề tài vẫn đang tiếp tục nghiên cứu để có thể kéo dài thời gian đông kết của các mẫu xi măng siêu ít clanhke./.

Tài liệu tham khảo

1. Kiều Cao Thăng, Nguyễn Đức Quý, "Tình hình và phương hướng tái chế, sử dụng tro xỉ của các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam", Tuyển tập Báo cáo Hội nghị KHCN Tuyển khoáng toàn quốc lần III, NXB Khoa học tự nhiên và Công nghệ, Hà Nội, 2012.
2. GS.TSKH.Võ Đình Lương, Hoá học và công nghệ sản xuất xi măng, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội, 2008.
3. Leon Black, Low clinker cement as a sustainable construction material, Sustainability of Construction Materials, pp.415-457.
4. I García-Lodeiro, A Fernández-Jiménez and A Palomo, Cements with low Clinker Content, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 96 (2015) 012006.
5. TCVN 9501:2003 Xi măng đa cấu tử.
6. <http://cembureau.eu/about-our-industry/innovation/lower-clinker-cements/>
7. <https://www.vista.gov.vn/news/ket-qua-nghien-cuu-trien-khai/nghien-cuu-danh-gia-thuc-trang-quan-ly-su-dung-xi-luyen-gang-xi-luyen-thep-thu-duoc-tu-qua-trinh-san-xuat-gang-thep-tai-viet-nam-va-de-xuat-cac-bien-phap-quan-ly-xi-luyen-gang-xi-luyen-thep-607.html>
8. <https://ximang.vn/nguyen-nhien-lieu/xi-lo-cao-trong-san-xuat-xi-mang-va-be-tong-p1--8691.htm>