

ẢNH HƯỞNG CỦA HÀM LƯỢNG Na_2CO_3 ĐẾN CƯỜNG ĐỘ CỦA CHẤT KẾT DÍNH SIÊU SUN PHÁT SỬ DỤNG XỈ LÒ CAO VÀ THẠCH CAO PHỐT PHO

Vũ Phương Lê^a, Nguyễn Ngọc Lâm^{a,*}, Nguyễn Tiến Long^a, Nguyễn Xuân Bách^a,

Vũ Tiến Đạt^a, Trần Tiến Dũng^a

^aKhoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội,
55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 12/10/2021, Sửa xong 13/11/2021, Chấp nhận đăng 15/11/2021

Tóm tắt

Việc nghiên cứu, ứng dụng xỉ lò cao nghiền mịn kết hợp với thạch cao phốt pho để chế tạo chất kết dính siêu sun phát đã được một số nước trên thế giới thực hiện. Tuy nhiên chủ đề này ở Việt Nam còn chưa nhận được nhiều sự quan tâm. Một trong những nhược điểm chính hạn chế tính khả thi của chất kết dính (CKD) này là quá trình thủy hóa và rắn chắc diễn ra tương đối chậm, đặc biệt ở tuổi sớm. Sử dụng muối Na_2CO_3 có thể khắc phục được nhược điểm. Kết quả nghiên cứu cho thấy, việc sử dụng từ 10 đến 20% PG kết hợp từ 70 đến 80% xỉ lò cao hạt hóa nghiền mịn (GGBFS) với một hàm lượng nhỏ xi măng và phụ gia kích hoạt có thể chế tạo CKD đạt cường độ nén tương đương xi măng mác 40. Cường độ nén lớn nhất sau 28 ngày tuổi có thể đạt trên 60 MPa. Hàm lượng phụ gia Na_2CO_3 tối ưu được xác định khoảng 3%. Thời gian đông kết thỏa mãn yêu cầu của xi măng dùng trong xây dựng. Việc nghiên cứu sử dụng các loại phế thải công nghiệp để chế tạo CKD sẽ góp phần làm giảm giá thành sản phẩm vữa và bê tông, nâng cao ý nghĩa phát triển xây dựng bền vững ở Việt Nam.

Từ khóa: chất kết dính; cường độ; thạch cao phốt pho; xỉ lò cao nghiền mịn.

EFFECT OF Na_2CO_3 CONTENT ON THE STRENGTH OF SUPER SULFATED CEMENT USING GROUND GRANULATED BLAST FURNACE SLAG AND PHOSPHOGYPSUM

Abstract

The research and application of ground granulated blast furnace slag combined with phosphogypsum to make super sulfated cement has been carried out in several countries worldwide. However, this topic in Vietnam has not received much attention. One of the main drawbacks of this binder is that the hydration and hardening processes are relatively slow, particularly at an early age. The use of Na_2CO_3 can overcome the disadvantage. Research results show that the combination of 10-20% PG along with 70-80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS) with a small amount of cement and activator in binders provides the compressive strength equivalent to grade-40 cement. The compressive strength that can be obtained at 28 days is over 60 MPa. The optimal content of the Na_2CO_3 activator is about 3%. The setting time meets the requirements of cement used in construction. The study of using industrial wastes to make binders will decrease the cost of mortar and concrete, improve the meaning of sustainable construction development in Vietnam.

Keywords: binder; compressive strength; phosphogypsum; ground granulated blast furnace slag.

[https://doi.org/10.31814/stce.huce\(nuce\)2021-15\(6V\)-08](https://doi.org/10.31814/stce.huce(nuce)2021-15(6V)-08) © 2021 Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (ĐHXDHN)

*Tác giả đại diện. Địa chỉ e-mail: lamnn@nuce.edu.vn (Lâm, N. N.)

1. Đặt vấn đề

Ô nhiễm môi trường đang là đề tài thu hút sự quan tâm của tất cả các quốc gia trên thế giới. Sự phát triển ồ ạt của nền sản xuất công nghiệp nói chung và ngành sản xuất vật liệu xây dựng nói riêng đã đặt ra vấn đề về lượng phát thải, rác thải ngày càng lớn, đòi hỏi được tái sử dụng để tránh ô nhiễm môi trường. Chính vì vậy, việc nghiên cứu sử dụng các thải phẩm công nghiệp để chế tạo ra các sản phẩm vật liệu xây dựng có ý nghĩa kinh tế kỹ thuật, đảm bảo nền sản xuất xanh và bền vững.

Xi lò cao là phế thải của ngành công nghiệp luyện gang thép, thải phẩm ở dạng hạt có đường kính từ 10 mm đến 200 mm. Đây là sản phẩm phụ của quá trình luyện quặng oxit sắt thành gang. Hiện nay, xỉ là vật liệu phổ biến được dùng trong sản xuất xi măng xỉ lò cao trên thế giới [1]. Việc tận dụng phế thải xỉ lò cao trong sản xuất xi măng và chất kết dính đã góp phần vào việc xử lý nguồn phế thải công nghiệp vì xi măng chứa xỉ lò cao có nhiều tính chất đặc biệt như bền trong môi trường nước biển, bền sunfat, ít tỏa nhiệt, phù hợp với bê tông khối lớn, chống thấm tốt, ...

Thạch cao photpho phế thải (PG) là một sản phẩm phụ của việc sản xuất axit phosphoric (H_3PO_4) bằng phương pháp ướt trong ngành sản xuất phân bón. Núi bã thải thạch cao photpho cao hàng chục mét, rộng nhiều ha, với lượng tồn trữ 3,5 triệu tấn của Công ty Cổ phần DAP Vinachem tại Khu công nghiệp Đình Vũ, thành phố Hải Phòng, khiến nhiều người dân lo lắng về hiểm họa môi trường, tồn tại suốt nhiều năm qua vẫn chưa giải quyết triệt để [2]. Tuy nhiên, một bài toán đặt ra làm thế nào để phát huy hiệu quả 2,56 triệu tấn bã PG của DAP, trong khi dư luận đang lo ngại bã PG gây ô nhiễm môi trường do chứa nhiều chất độc hại như axit HF, H_2SO_4 , H_3PO_4 và muối kim loại nặng [3]. PG được sử dụng trong một số lĩnh vực có tính khả thi cao về mặt kỹ thuật cũng như kinh tế và đã được chứng minh thông qua các số liệu nghiên cứu ở nhiều nước trên thế giới cũng như thực tế ở Việt Nam. Ở các nước phát triển như Pháp, Mỹ, Anh, Ấn Độ, Trung Quốc, PG sau khi tuyển có thể dùng cho chế tạo xi măng Portland và xi măng Portland xỉ, và kết quả thu được khẳng định hoàn toàn có thể sử dụng PG để thay thế thạch cao tự nhiên trong chế tạo xi măng Portland [4]. Ngoài ra, do sự hiện diện của amonium sulfate có giá trị cung cấp dưỡng chất cho đất, PG cũng được sử dụng như chất cải tạo đất đối với các loại đất thiếu canxi và phospho. Gần đây, việc nghiên cứu ảnh hưởng của các tạp chất photphat và fluoride trong PG đến thời gian đông kết cũng như sự phát triển cường độ, hình thái học của CKD thạch cao đã được đẩy mạnh [5].

Hiện nay, trên thế giới xuất hiện nhiều hướng nghiên cứu sử dụng chất kết dính siêu sun phát trong xây dựng như làm vật liệu san lấp dưới dạng hỗn hợp gia cố xi măng, làm lớp móng trong xây dựng đường giao thông, đường cao tốc, ... [6, 7], hoặc thay thế xi măng Pooc lăng làm CKD dùng để xây trát [8]. Chất kết dính hỗn hợp sử dụng loại phế thải PG này cũng được nghiên cứu nhiều trên thế giới [8–10]. Singh đã nghiên cứu CKD có độ bền cao dựa trên phế thải PG khan (thạch cao nung ở nhiệt độ cao), tro bay, GGBFS và xi măng poóc lăng thường [10]. Kết quả nghiên cứu còn cho thấy CKD này phù hợp để thay thế một phần (có thể đến 25%) xi măng trong bê tông mà không gây ra bất kỳ tác động bất lợi nào về cường độ.

Việc sử dụng vật liệu chất kết dính chứa hàm lượng xỉ lò cao lớn có thể mang lại những lợi ích như giảm nhiệt thủy hóa và cải thiện khả năng bền sun phát, chống thấm clorua, tăng độ bền lâu [11–13]. Tuy nhiên, vẫn có những vấn đề với các đặc tính cơ học của chất kết dính này [14, 15]: cường độ ban đầu thấp hơn, độ co ngót khi sấy khô cao hơn và khả năng chống cacbonat hóa thấp hơn so với xi măng Pooc lăng thông thường. Để sử dụng chất kết dính này một cách an toàn trong sản xuất bê tông, thì những hạn chế trên cần được cải thiện. Một số nghiên cứu đã chỉ ra rằng cường độ ban đầu thấp của chất kết dính chứa hàm lượng xỉ lớn có thể được khắc phục bằng cách thêm các chất hoạt hóa kiềm (ví dụ, natri hydroxit, natri silicat hoặc natri sun phát) thường được sử dụng để kích hoạt GGBFS. Các nghiên cứu trước đây đã khảo sát việc sử dụng nguồn natri cacbonat (Na_2CO_3) để kích

hoạt GGBFS [16–18]. Abdalqader và cs. [19] đã báo cáo ảnh hưởng đến cường độ nén của việc sử dụng Na_2CO_3 để kích hoạt hỗn hợp tro bay và xỉ. Các tác giả lưu ý rằng cường độ của hỗn hợp tro bay - xỉ được kích hoạt bằng Na_2CO_3 tăng lên theo thời gian đóng rắn cũng như hàm lượng Na_2CO_3 , và cường độ ở các độ tuổi ban đầu phụ thuộc vào hàm lượng Na_2CO_3 này. Do đó, có thể kỳ vọng rằng Na_2CO_3 có thể đóng một vai trò quan trọng trong quá trình phát triển cường độ giai đoạn đầu của chất kết dính siêu sun phát. Tuy nhiên, nghiên cứu về cường độ tuổi sớm của chất kết dính sun phát xỉ với Na_2CO_3 là chất hoạt hóa chính còn hạn chế nên bài báo hướng đến nghiên cứu này để có thể tăng tính ứng dụng thực tiễn của chất kết dính sun phát xỉ ở Việt Nam.

2. Vật liệu sử dụng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu sử dụng

Vật liệu sử dụng trong nghiên cứu gồm: Thạch cao phế thải photpho (PG), xỉ lò cao thương mại S95 của Hòa Phát (GGBFS), xi măng Bút Sơn PC40 (XM), phụ gia Natri Cacbonat (Na_2CO_3), phụ gia siêu dẻo MC-PowerFlow 3809. Tính chất kỹ thuật và thành phần hóa của vật liệu sử dụng được trình bày từ Bảng 1 đến Bảng 5.

Bảng 1. Thành phần hóa của vật liệu sử dụng

Ôxit	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	P_2O_5	MnO	MKN
Xi măng	20,3	5,05	3,51	62,81	3,02	-	-	2	-	-	1,83
Thạch cao	2,99	0,87	0,56	28,07	0,69	0,03	0,56	42,5	2,93	0,39	19,92
Xỉ Hòa Phát	12,38	0,66	-	34,52	7,25	0,43	0,24	41,54	-	-	0,96

Chú thích: ký hiệu “MKN”: lượng mất khi nung và “-”: hàm lượng không đáng kể

Bảng 2. Tính chất của xỉ lò cao nghiền mịn sử dụng trong nghiên cứu

STT	Các chỉ tiêu	Đơn vị	Giá trị	Phương pháp thử
1	Khối lượng riêng	g/cm^3	2,96	TCVN 4030:2003 [20]
2	Chỉ số hoạt tính với xi măng	%	106,2	TCVN 4315:2007 [21]
3	Đường kính hạt trung bình	μm	10,8	Phân tích Lazer
4	Mất khi nung (MKN)	%	0,96	TCVN 141:2008 [22]

Thành phần khoáng của thạch cao phế thải được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ Rơn ghen (XRD) và trình bày trong Bảng 3.

Bảng 3. Thành phần khoáng của thạch cao phế thải

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	CaSO_4
89	Ít	0,5

Phụ gia Soda Na_2CO_3 : có dạng bột màu trắng, hàm lượng Na_2CO_3 tối thiểu 99%, có độ tan rất lớn trong nước. Khối lượng riêng: $2,54 \text{ g/cm}^3$. Phụ gia Na_2CO_3 được sử dụng trong nghiên cứu thúc đẩy quá trình rắn chắc của chất kết dính hỗn hợp.

Bảng 4. Tính chất cơ lý của xi măng PC40 Bút Sơn

Tính chất	Đơn vị	Kết quả	Yêu cầu	Phương pháp thử
Độ mịn sàng	%	0,60	≤ 10	TCVN 4030:2003 [20]
Lượng nước tiêu chuẩn	%	29,5	-	TCVN 6017:2015 [23]
Thời gian bắt đầu đông kết	Phút	120	≥ 45	TCVN 6017:2015 [23]
Thời gian kết thúc đông kết	Phút	215	≤ 375	TCVN 6017:2015 [23]
Cường độ nén 3 ngày	MPa	28,8	$\geq 21,0$	TCVN 6016:2011 [24]
Cường độ nén 28 ngày	MPa	53,1	$\geq 40,0$	TCVN 6016:2011 [24]
Khối lượng riêng	g/cm ³	3,12	-	TCVN 4030:2003 [20]

Bảng 5. Tính chất của phụ gia siêu dẻo MC-PowerFlow 3809

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả	Ghi chú
1	Tỷ trọng	g/cm ³	1,07±0,05	
2	Màu sắc	-	Vàng nâu	
3	Liều lượng khuyến nghị	lít	0,6 – 1,6	lít/100 kg CKD
4	Liều lượng điển hình	lít	0,6 – 1,2	lít/100 kg CKD
5	Hàm lượng Clo	%	< 0,1	

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Bài báo sử dụng các phương pháp thí nghiệm theo tiêu chuẩn để xác định các tính chất kỹ thuật chủ yếu của vật liệu sử dụng (phương pháp cụ thể được ghi rõ trong các Bảng 2 đến Bảng 4). Tính chất kỹ thuật nghiên cứu này hướng đến là cường độ nén và thời gian đông kết của chất kết dính.

Quá trình trộn chất kết dính hỗn hợp được trộn theo quy trình sau:

Hỗn hợp CKD được trộn khô theo tỷ lệ cấp phối trong khoảng 3 phút để có hỗn hợp khô đồng nhất sau đó tiến hành đổ nước vào và trộn trong máy trộn ở chế độ thủ công, tổng thời gian từ lúc đổ nước đến lúc trộn xong khoảng 4 phút.

Quy trình trộn chia làm 2 giai đoạn:

- Trộn 1 phút trong máy trộn ở tốc độ chậm. Sau đó dừng trộn và tiến hành cạo đáy cối trộn để hỗn hợp được trộn đều.

- Trộn 2 phút trong máy trộn ở tốc độ nhanh.

Quá trình đúc mẫu: Khuôn vữa 50×50×50 mm sau khi lau dầu được đặt lên máy dầm, ngay sau khi quá trình trộn kết thúc tiến hành cho hồ vào 1/2 khuôn sau đó dầm 30 cái trong khoảng 30 giây, tiếp tục cho hồ vào đầy khuôn và dầm thêm 30 cái. Sau đó dùng thước thép gạt bằng mặt khuôn rồi ký hiệu mẫu và bọc mẫu trong túi nilon để bảo dưỡng trong khuôn trong thời gian 24 ± 2 h, tại nhiệt độ của phòng thí nghiệm (20 °C đến 30 °C). Cường độ nén của chất kết dính được đo ở 3 và 28 ngày. Kết quả được báo cáo là trung bình của ba mẫu.

Về thời gian đông kết của chất kết dính, lượng nước tiêu chuẩn không được dùng trong xác định thời gian đông kết như xi măng Pooc lăng theo TCVN 6017:2015 [23]. Bài báo cố định tỷ lệ N/CKD = 0,325 và hàm lượng Na₂CO₃ ở mức tối ưu để xác định thời điểm bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết của xi măng. Việc cố định tỷ lệ này nhằm loại bỏ ảnh hưởng bởi lượng nước nhào trộn (hiệu ứng pha loãng), mà chỉ quan tâm đến ảnh hưởng của tỷ lệ cấp phối đến quá trình đông kết của chất kết dính.

3. Cấp phối thí nghiệm

Ảnh hưởng của hàm lượng PG, GGBFS, xi măng và phụ gia đông kết nhanh Na_2CO_3 đến cường độ nén của CKD được nghiên cứu qua 27 cấp phối với tỷ lệ CKD khác nhau. Phụ gia kích hoạt Na_2CO_3 được thêm vào với tỷ lệ 2, 3 và 4% theo trọng lượng. Tỷ lệ N/CKD được cố định là 0,325. Cường độ nén của các mẫu CKD này sau đó được so sánh với cấp phối đối chứng (CKD sử dụng 100% xi măng) để thấy rõ được hiệu quả sử dụng phế thải thạch cao và phế thải xỉ lò cao trong chất kết dính. Tỷ lệ cấp phối các nguyên vật liệu thành phần cho chất kết dính được thể hiện trong Bảng 6.

Bảng 6. Thành phần của các cấp phối hỗn hợp chất kết dính được kích hoạt bằng Na_2CO_3 trong nghiên cứu

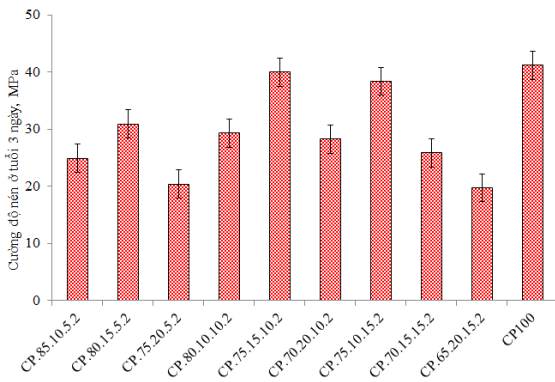
STT	Tên cấp phối	Thành phần cấp phối, %				Tỷ lệ N/CKD
		GGBFS	PG	Xi măng	Phụ gia Na_2CO_3	
1	CP.85.10.5.2	85	10	5	2	0,325
2	CP.85.10.5.3	85	10	5	3	0,325
3	CP.85.10.5.4	85	10	5	4	0,325
4	CP.80.15.5.2	80	15	5	2	0,325
5	CP.80.15.5.3	80	15	5	3	0,325
6	CP.80.15.5.4	80	15	5	4	0,325
7	CP.75.20.5.2	75	20	5	2	0,325
8	CP.75.20.5.3	75	20	5	3	0,325
9	CP.75.20.5.4	75	20	5	4	0,325
10	CP.80.10.10.2	80	10	10	2	0,325
11	CP.80.10.10.3	80	10	10	3	0,325
12	CP.80.10.10.4	80	10	10	4	0,325
13	CP.75.15.10.2	75	15	10	2	0,325
14	CP.75.15.10.3	75	15	10	3	0,325
15	CP.75.15.10.4	75	15	10	4	0,325
16	CP.70.20.10.2	70	20	10	2	0,325
17	CP.70.20.10.3	70	20	10	3	0,325
18	CP.70.20.10.4	70	20	10	4	0,325
19	CP.75.10.15.2	75	10	15	2	0,325
20	CP.75.10.15.3	75	10	15	3	0,325
21	CP.75.10.15.4	75	10	15	4	0,325
22	CP.70.15.15.2	70	15	15	2	0,325
23	CP.70.15.15.3	70	15	15	3	0,325
24	CP.70.15.15.4	70	15	15	4	0,325
25	CP.65.20.15.2	65	20	15	2	0,325
26	CP.65.20.15.3	65	20	15	3	0,325
27	CP.65.20.15.4	65	20	15	4	0,325
28	CP.100	0	0	100	0	0,325

4. Kết quả thí nghiệm

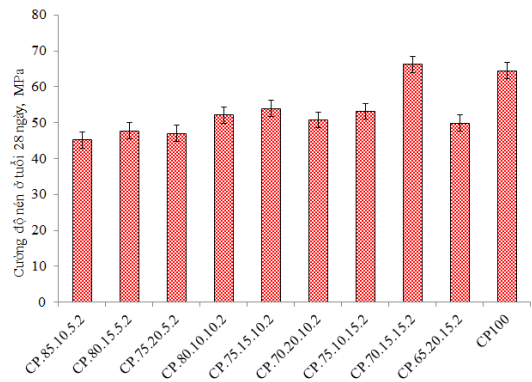
Đề tài hướng đến việc chế tạo được một loại chất kết dính siêu sun phát có cường độ nén tương đương xi măng mác 40, đồng thời khắc phục được nhược điểm hạn chế tính khả thi của chất kết dính này là quá trình thủy hóa và rắn chắc diễn ra tương đối chậm. Tính chất của chất kết dính được nghiên cứu bao gồm cường độ nén và thời gian đông kết. Cường độ nén của các mẫu CKD được so sánh với cấp phối đối chứng để thấy rõ được hiệu quả sử dụng phế thải thạch cao và phế thải xỉ lò cao trong chất kết dính.

4.1. Ảnh hưởng của hàm lượng xi măng đến cường độ chất kết dính có hàm lượng sun phát cao

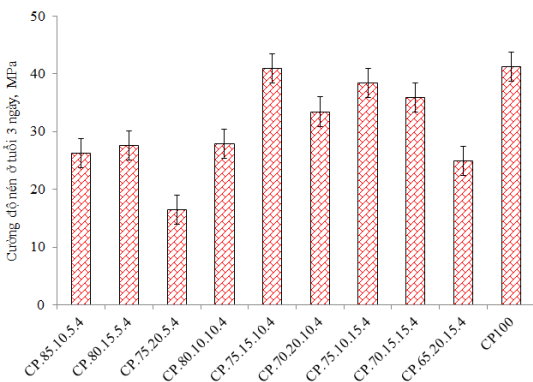
Kết quả ảnh hưởng của lượng dùng xi măng đến cường độ nén của các mẫu chất kết dính ở 3 ngày tuổi và 28 ngày tuổi được thể hiện trong Hình 1 đến Hình 6.



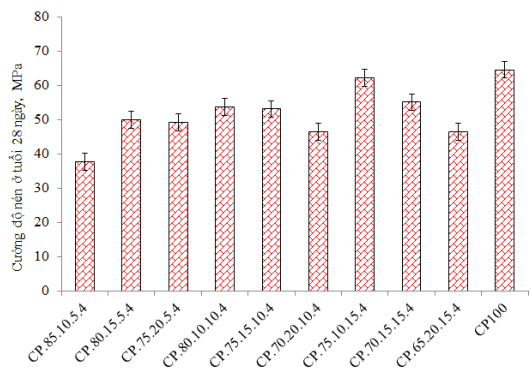
Hình 1. Cường độ nén các mẫu CKD ở 3 ngày tuổi sử dụng hàm lượng xi măng khác nhau và 2% phụ gia Na_2CO_3



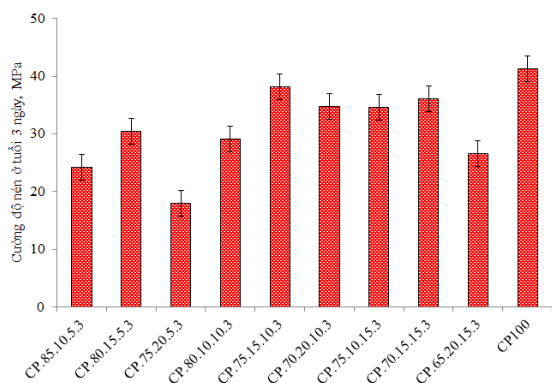
Hình 2. Cường độ nén các mẫu CKD ở 28 ngày tuổi sử dụng hàm lượng xi măng khác nhau và 2% phụ gia Na_2CO_3



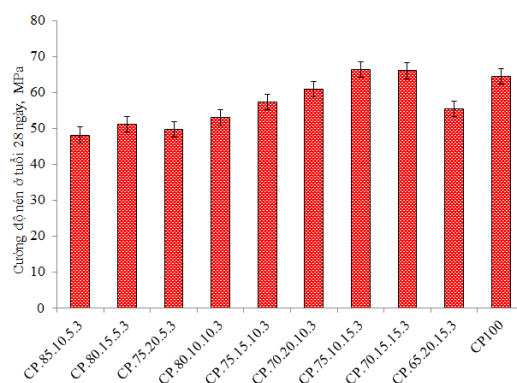
Hình 3. Cường độ nén các mẫu CKD ở 3 ngày tuổi sử dụng hàm lượng xi măng khác nhau và 4% phụ gia Na_2CO_3



Hình 4. Cường độ nén các mẫu CKD ở 28 ngày tuổi sử dụng hàm lượng xi măng khác nhau và 4% phụ gia Na_2CO_3



Hình 5. Cường độ nén các mẫu CKD ở 3 ngày tuổi sử dụng hàm lượng xi măng khác nhau và 3% phụ gia Na_2CO_3



Hình 6. Cường độ nén các mẫu CKD ở 28 ngày tuổi sử dụng hàm lượng xi măng khác nhau và 3% phụ gia Na_2CO_3

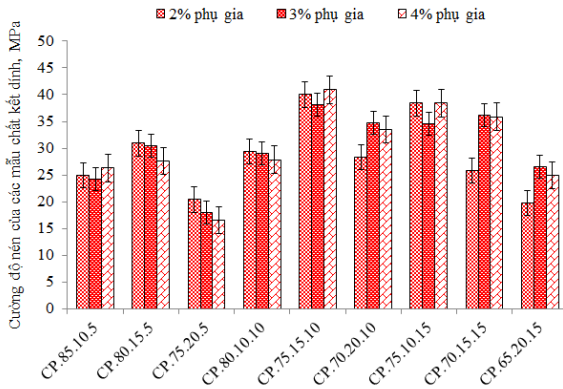
Các kết quả trên cho thấy: Cường độ ở tuổi 3 ngày của các mẫu CKD phụ thuộc lớn vào hàm lượng xi măng sử dụng. Cường độ của nhóm CKD sử dụng 5% xi măng thấp hơn nhóm sử dụng 10% và 15%, trong đó mẫu CP.70.20.5 có giá trị cường độ nén thấp nhất. Khi tăng hàm lượng xi măng lên 10%, cường độ nén ở tuổi 3 ngày của mẫu CP.75.15.10 đạt giá trị cao nhất (Hình 1, Hình 5, Hình 3). Ở tuổi 3 ngày, cường độ các mẫu CKD hầu hết đều không đạt 40 MPa, chênh lệch giá trị cường độ giữa các mẫu tương đối nhiều. Tuy nhiên, ở tuổi dài ngày thì cường độ các mẫu CKD này lại tăng đáng kể do tốc độ hình thành các khoáng có cường độ được đẩy mạnh. Quá trình phát triển cường độ này có liên quan đến sự hình thành C-S-H nhờ vào khả năng kích hoạt GGBFS của xi măng và thạch cao. Tuy nhiên, khi tỷ lệ xi măng trong CKD tăng lên 15%, nhất là cấp phối chứa hàm lượng sun phat cao thì cường độ có hiện tượng bị suy giảm. Nguyên nhân có thể là do các ion Ca^{2+} tích tụ và làm tăng độ kiềm trong quá trình hydrat ở tuổi muộn, ettringite dạng bó được hình thành nhiều hơn gây áp lực tinh thể làm nứt vỡ cấu trúc gây suy giảm cường độ [19, 25]. Do đó hàm lượng xi măng trong chất kết dính không nên vượt quá 15%.

Ở tuổi 28 ngày, có thể thấy hầu hết các mẫu chất kết dính có cường độ nén đạt trên 40 MPa. Quy luật ảnh hưởng của hàm lượng xi măng đến cường độ chất kết dính cũng tương tự như tuổi sớm ngày nhưng mức độ ít rõ rệt hơn. Cường độ nén của mẫu CP.75.10.15.3 đạt giá trị cao nhất là 66,4 MPa - cao hơn mẫu vữa xi măng đối chứng có cường độ là 64,5 MPa (Hình 6). Cường độ nén của mẫu CP.85.10.5.4 đạt giá trị nhỏ nhất là 37,6 MPa (Hình 4). Mẫu CKD sử dụng 15% xi măng và 65% thạch cao (nhóm cấp phối CP.65.20.15) vẫn có cường độ thấp nhất.

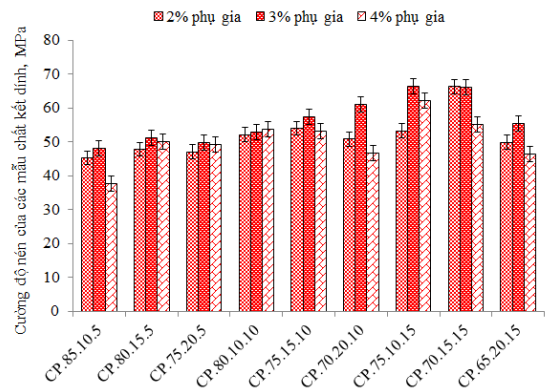
4.2. Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia Na_2CO_3 đến cường độ của chất kết dính

Một trong những nhược điểm lớn nhất của chất kết dính mà bài báo nghiên cứu là có cường độ ở tuổi sớm khá thấp, thậm chí sau 24 giờ mẫu vẫn chưa rắn chắc (đang còn mềm). Vì vậy, để tăng tính thực tiễn của việc ứng dụng loại chất kết dính này trong thực tế, cần thiết phải nghiên cứu loại và hàm lượng phụ gia kích hoạt phù hợp. Việc bổ sung Na_2CO_3 góp phần làm tăng độ hoạt hóa của GGBFS, nói cách khác là làm tăng cường hoạt tính pozzolanic của GGBFS, từ đó dẫn đến hình thành một lượng bổ sung khoáng canxi silicat hydrat C-S-H, thúc đẩy tốc độ rắn chắc và sự phát triển cường độ của chất kết dính [26].

Kết quả ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia Na_2CO_3 đến cường độ chất kết dính được thể hiện trong Hình 7 và Hình 8.



Hình 7. Cường độ nén mẫu CKD sử dụng 2%, 3%, 4% Na_2CO_3 ở 3 ngày tuổi



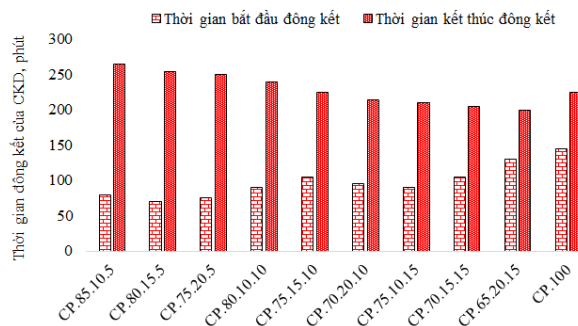
Hình 8. Cường độ nén mẫu CKD sử dụng 2%, 3%, 4% Na_2CO_3 ở 28 ngày tuổi

Các kết quả trên cho thấy: Khả năng kích hoạt cường độ ở tuổi sớm (3 ngày tuổi) của phụ gia Na_2CO_3 không thể hiện rõ nét đối với nhóm chất kết dính sử dụng 5% xi măng. Sau khi nhào trộn với nước, sản phẩm thủy hóa là ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) và C-S-H hình thành ngày càng nhiều. Ettringite kết tinh từ dung dịch quá bão hòa với sự có mặt của $\text{Ca}(\text{OH})_2$, độ pH khoảng 11,5-11,8 trong các lỗ rỗng lớn. Chính sự hình thành ettringite thúc đẩy cường độ của loại CKD này ở tuổi sớm [27, 28]. Với nhóm chất kết dính sử dụng 5% xi măng, lượng ettringite sinh ra chưa đủ để thúc đẩy cường độ tuổi sớm ngày. Cường độ nén ở tuổi 3 ngày của mẫu CP.75.20.5.4 đạt giá trị thấp nhất là 16,5 MPa (Hình 7).

Khi tăng hàm lượng phụ gia Na_2CO_3 từ 2% lên 4%, sự thay đổi về cường độ của chất kết dính không lớn và không thực sự rõ nét. Hàm lượng phụ gia Na_2CO_3 tối ưu khoảng 3% cho chất kết dính có cường độ cao nhất còn cấp phối chứa 4% Na_2CO_3 hầu như có cường độ nén thấp nhất. Cường độ nén ở tuổi 28 ngày của mẫu CP.75.10.15.3 đạt giá trị cao nhất là 66,4 MPa (Hình 8).

4.3. Thời gian đông kết của mẫu chất kết dính

Kết quả thí nghiệm xác định thời điểm đông kết của CKD được thể hiện trên Hình 4. Nghiên cứu sử dụng lượng nước theo tỷ lệ cố định $\text{N/CKD} = 32,5\%$ và hàm lượng Na_2CO_3 ở mức 3% để xác định thời điểm bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết của xi măng



Hình 9. Biểu đồ thời gian đông kết của các mẫu CKD so với mẫu đối chứng

Từ kết quả và biểu đồ trên Hình 9 có một số nhận xét quan trọng dễ dàng nhận thấy về thời gian đông kết của các mẫu CKD:

Khi hàm lượng xi măng tăng từ 5% đến 15%, thì thời gian bắt đầu đông kết dường như được kéo dài lâu hơn nhưng thời gian kết thúc đông kết lại có xu hướng ngắn lại. Mẫu CKD sử dụng 5% xi măng có thời gian bắt đầu đông kết ngắn nhất, khoảng từ 70 phút đến 80 phút, nhưng thời gian kết thúc đông kết lại lớn nhất, khoảng từ 250 phút đến 260 phút.

Kết quả nghiên cứu không chỉ ra được sự khác nhau trong cùng một nhóm cấp phối sử dụng 5% và 10%. Trong khi đó, nhóm mẫu sử dụng 15% xi măng thể hiện rõ xu hướng thời gian bắt đầu đông kết dài ra và kết thúc đông kết ngắn lại khi hàm lượng thạch cao tăng lên từ 10% đến 20% (tương ứng xỉ lò cao giảm xuống). Điều này có thể do khoáng ettringite hình thành sớm ngăn cản quá trình thủy hóa ban đầu của xi măng. Sau khi nhào trộn với nước, thạch cao bắt đầu bị hoà tan và ion sulfate sẽ nhanh chóng bão hoà trong dung dịch, đồng thời lúc này xi măng cũng bắt đầu bị thủy hóa để tạo ra khoáng C-S-H, ettringite và Ca(OH)_2 . Do được kích hoạt bởi Ca(OH)_2 và ion sulfate, xỉ lò cao bị hoà tan và sau đó phản ứng ngược lại với Ca(OH)_2 và các ion sulfate, hệ quả là hình thành ngày càng nhiều các sản phẩm thủy hóa là ettringite ($\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) và C-S-H [28]. Sự hình thành khoáng C-S-H cũng khá quan trọng trong sự phát triển cường độ của hỗn hợp chất kết dính này. Hơn nữa chính khoáng C-S-H đóng vai trò chính cho sự phát triển cường độ liên tục của loại chất kết dính này ở tuổi muộn.

Mẫu đối chứng (CP.100 - 100% xi măng, tỷ lệ N/X = 0,325) có thời gian bắt đầu đông kết 145 phút, kết thúc đông kết 225 phút. So sánh với việc sử dụng lượng nước tiêu chuẩn ($N_{tc} = 29,5\%$, thời gian bắt đầu đông kết 120 phút, kết thúc đông kết 215 phút), thì việc tăng lượng nước nhào trộn CKD lên 32,5% có làm tăng thời gian đông kết nhưng chỉ kéo dài thêm khoảng 10 phút đến 20 phút và vẫn trong miền quy phạm cho phép về thời gian đông kết. Vì vậy, có thể sơ bộ kết luận các mẫu CKD có hàm lượng sun phat cao có thời gian đông kết đáp ứng tiêu chuẩn quy định của xi măng.

5. Kết luận

Trên cơ sở nguyên vật liệu sử dụng và điều kiện thí nghiệm đã thực hiện, nghiên cứu đưa ra một số kết luận sau:

- Đề tài đã chế tạo được chất kết dính có hàm lượng sun phat cao từ thạch cao phế thải và xỉ lò cao nghiền mịn, cường độ nén cao nhất đạt đến 66 MPa ở tuổi 28 ngày. Việc sử dụng phụ gia rắn nhanh Na_2CO_3 đã khắc phục được nhược điểm rắn chắc chậm của chất kết dính này. Thời gian đông kết rắn chắc thoả mãn yêu cầu của xi măng dùng trong xây dựng. Hàm lượng phụ gia tối ưu khoảng 3%.
- Thành phần chủ yếu trong chất kết dính là phế thải công nghiệp, lượng xi măng sử dụng rất ít (5% đến 15%). Vì vậy, kết quả nghiên cứu của đề tài đáp ứng yêu cầu cấp thiết về phát triển vật liệu xanh trong bối cảnh chất thải công nghiệp ngày càng tăng như hiện nay. Mặt khác, việc sử dụng phần lớn phế thải trong chế tạo chất kết dính có ý nghĩa môi trường to lớn, hướng tới bảo vệ môi trường bền vững.

Lời cảm ơn

Tác giả chân thành cảm ơn sự hỗ trợ tài chính và hỗ trợ trang thiết bị của Trường Đại học Xây dựng Hà Nội cho nghiên cứu “Nghiên cứu chế tạo CKD thân thiện môi trường chứa hàm lượng xỉ lò cao lớn”.

Tài liệu tham khảo

- [1] Tạp chí điện tử Công nghiệp môi trường, Hiệp hội Công nghiệp môi trường Việt Nam. *Xỉ lò cao trong sản xuất xi măng bê tông*.
- [2] Xi măng Việt Nam, Hiệp hội Xi măng Việt Nam. *Ảnh hưởng của phế thải thạch cao PC và công nghệ tái chế*. Truy cập ngày 29/10/2018.
- [3] Lam, N. N. (2020). *Eco - concrete made with phosphogypsum-based super sulfated cement*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, 869:032031.
- [4] Singh, M., Garg, M. (2002). Production of beneficiated phosphogypsum for cement manufacture. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 61(7):533–537.
- [5] Singh, M. (2003). *Effect of phosphatic and fluoride impurities of phosphogypsum on the properties of selenite plaster*. *Cement and Concrete Research*, 33(9):1363–1369.
- [6] Ghafoori, N., Chang, W. F. (1991). Roller-compacted concrete slabs using phosphogypsum. *Transportation Research Record*, (1301):139–148.
- [7] Lopez, A. M., Seals, R. K. (1992). The environmental and geotechnical aspects of phosphogypsum utilization and disposal. *Mediterranean conference on environmental geotechnology*, 437–443.
- [8] Garg, M., Singh, M., Kumar, R. (1996). *Some aspects of the durability of a phosphogypsum-lime-fly ash binder*. *Construction and Building Materials*, 10(4):273–279.
- [9] Singh, M., Garg, M. (1995). *Phosphogypsum — Fly ash cementitious binder — Its hydration and strength development*. *Cement and Concrete Research*, 25(4):752–758.
- [10] Singh, M., Garg, M. (1999). *Cementitious binder from fly ash and other industrial wastes*. *Cement and Concrete Research*, 29(3):309–314.
- [11] Basheer, P. A. M., Gilleece, P. R. V., Long, A. E., Carter, W. J. M. (2002). *Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration*. *Cement and Concrete Composites*, 24(5):437–449.
- [12] Gruyaert, E., den Heede, P. V., Maes, M., Belie, N. D. (2012). *Investigation of the influence of blast-furnace slag on the resistance of concrete against organic acid or sulphate attack by means of accelerated degradation tests*. *Cement and Concrete Research*, 42(1):173–185.
- [13] Güneş, E., Gesoğlu, M. (2007). *A study on durability properties of high-performance concretes incorporating high replacement levels of slag*. *Materials of Structures*, 41(3):479–493.
- [14] Sheng Shi, H., Wan Xu, B., Chen Zhou, X. (2009). *Influence of mineral admixtures on compressive strength, gas permeability and carbonation of high performance concrete*. *Construction and Building Materials*, 23(5):1980–1985.
- [15] Song, H., Saraswathy, V. (2006). *Studies on the corrosion resistance of reinforced steel in concrete with ground granulated blast-furnace slag—An overview*. *Journal of Hazardous Materials*, 138(2):226–233.
- [16] Wang, J., Lyu, X., Wang, L., Cao, X., Liu, Q., Zang, H. (2018). *Influence of the combination of calcium oxide and sodium carbonate on the hydration reactivity of alkali-activated slag binders*. *Journal of Cleaner Production*, 171:622–629.
- [17] Ellis, K., Silvestrini, R., Varela, B., Alharbi, N., Hailstone, R. (2016). *Modeling setting time and compressive strength in sodium carbonate activated blast furnace slag mortars using statistical mixture design*. *Cement and Concrete Composites*, 74:1–6.
- [18] Bernal, S. A., Provis, J. L., Myers, R. J., Nicolas, R. S., van Deventer, J. S. J. (2014). *Role of carbonates in the chemical evolution of sodium carbonate-activated slag binders*. *Materials and Structure*, 48(3): 517–529.
- [19] Abdalqader, A. F., Jin, F., Al-Tabbaa, A. (2015). *Characterisation of reactive magnesia and sodium carbonate-activated fly ash/slag paste blends*. *Construction and Building Materials*, 93:506–513.
- [20] TCVN 4030:2003. *Xi măng - Phương pháp xác định độ mịn*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [21] TCVN 6016:2011. *Xi măng - Phương pháp thử - Xác định cường độ*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [22] TCVN 141:2008. *Xi măng poóc lăng - Phương pháp phân tích hóa học*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.

- [23] TCVN 6017:2015. *Xi măng - Phương pháp xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [24] TCVN 4315:2007. *Xi hạt lò cao dùng để sản xuất xi măng*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [25] Stark, J., Frohburg, U., Mielke, I. (2001). Supersulfated cement with and without cement clinker. *Proceedings of the International Symposium on Non-Traditional Cement and Concrete, held Brno (Czech Republic)*, 25–138.
- [26] Lam, N. N. (2020). Microstructure of Ettringite Binder Exposed to Natural Carbonation. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, IOP Publishing, 505(1):012002.
- [27] Kim, T., Jun, Y. (2018). [Mechanical Properties of Na₂CO₃-Activated High-Volume GGBFS Cement Paste](#). *Advances in Civil Engineering*, 2018:1–9.
- [28] Lam, N. N. (2018). [A study on super-sulfated cement using Dinh Vu phosphogypsum](#). 143:012016.