

NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG PUZOLAN KHE MẠ - THỪA THIÊN HUẾ LÀM PHỤ GIA HOẠT TÍNH CHO XI MĂNG PORTLAND

Trần Ngọc Tuyền¹, Nguyễn Đăng Tư²

¹Khoa Hoá - Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

²Nhà máy xi măng Long Thọ - Thừa Thiên Huế

Tóm tắt

Bài báo trình bày những kết quả nghiên cứu thành phần khoáng, độ hút vôi, khả năng sử dụng làm phụ gia hoạt tính cho xi măng portland của puzolan Khe Mạ - Thừa Thiên Huế. Sau khi hoạt hoá nhiệt ở 500°C trong 1 giờ, độ hút vôi của puzolan Khe Mạ đạt 81 mgCaO/g. Puzolan Khe Mạ hoạt hoá cải thiện đáng kể các tính chất cơ lý của xi măng Long Thọ. Với hàm lượng puzolan từ 10 đến 30%, các chỉ tiêu như cường độ chịu nén R₂₈, độ ổn định thể tích, thời gian bắt đầu đông kết, thời gian kết thúc đông kết ... của xi măng Long Thọ đều đạt yêu cầu theo TCVN 6260:1997.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Oxit CaO tự do là thành phần có hại trong xi măng. Khi nung luyện clinker xi măng ở nhiệt độ cao, những hạt CaO chưa tham gia phản ứng tạo khoáng sẽ tạo thành tinh thể có cấu trúc hoàn chỉnh. Loại CaO này rất trơ, bị hydrat hóa chậm, quá trình hydrat hóa làm tăng thể tích, gây nên ứng suất nội làm phá vỡ cấu trúc của xi măng [1]. Do vậy độ ổn định thể tích của xi măng phụ thuộc vào hàm lượng CaO tự do trong clinker. Theo TCVN 7024:2002, lượng CaO tự do trong xi măng $\leq 1,5\%$.

Puzolan là loại vật liệu silicates tự nhiên có hoạt tính, ở dạng bột mịn khi có mặt một lượng hơi nước nó sẽ phản ứng với CaO ở ngay nhiệt độ thường tạo thành các hợp chất canxi silicat hydrat, canxi aluminat hydrat, ... có khả năng đóng rắn [2,3]. Do vậy, puzolan được sử dụng làm phụ gia hoạt tính cho xi măng portland nhằm làm giảm hàm lượng CaO tự do trong clinker. Mặt khác, puzolan cũng tác dụng với pha portlandite (Ca(OH)₂) sinh ra trong quá trình thủy phân khoáng 3CaO.SiO₂ của clinker khi trộn xi măng với nước, do đó puzolan làm tăng độ bền nước, độ bền sulfat của bê tông [4]. Việc nghiên cứu sử dụng puzolan làm phụ gia hoạt tính cho xi măng portland là vấn đề thời sự.

Hiện nay, nhà máy xi măng Long Thọ sản xuất theo công nghệ lò đứng nên clinker có hàm lượng CaO tự do tương đối cao, độ ổn định thể tích kém. Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu sử dụng puzolan Khe Mạ đã hoạt hoá nhiệt làm phụ gia hoạt tính để giảm hàm lượng CaO tự do, cải thiện một số tính chất cơ lý của xi măng Long Thọ.

2. THỰC NGHIỆM

Mẫu puzolan được lấy tại khu vực Khe Mạ, Phong Mỹ, Phong Điền, Thừa Thiên Huế. Trữ lượng puzolan ở khu vực này khá lớn, ước đạt khoảng 1 triệu tấn [1].

Puzolan được hoạt hóa nhiệt ở các nhiệt độ 500, 600, 700 và 800°C (mẫu được ký hiệu tương ứng là Pu500, Pu600, Pu700 và Pu800). Độ hút vôi của puzolan tự nhiên và đã hoạt hóa nhiệt được xác định theo TCVN 3735-1982. Các chỉ tiêu cơ lý: chỉ số hoạt tính cường độ, độ ổn định thể tích của puzolan được xác định theo TCVN 6882 : 2001.

Mẫu xi măng gốc còn gọi là xi măng portland (kí hiệu là PC) được chuẩn bị từ clinker Long Thọ và thạch cao với tỷ lệ tương ứng là 97 : 3 (theo khối lượng). Mẫu xi măng hỗn hợp (kí hiệu là PCB) được chuẩn bị từ xi măng gốc và phụ gia puzolan hoạt hóa với các tỷ lệ 5, 10, 15, 20, 25 và 30% (theo khối lượng), mẫu được ký hiệu tương ứng là KH₅, KH₁₀, KH₁₅, KH₂₀, KH₂₅ và KH₃₀. Cường độ chịu nén của các mẫu xi măng hỗn hợp được xác định theo TCVN 6016: 1995. Thời gian đông kết, độ ổn định thể tích và độ mịn của xi măng hỗn hợp được xác định theo TCVN 6017 : 1995 và TCVN 4030: 2003.

Thành phần pha của clinker và puzolan được xác định bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D8 Advance BRUCKER (Đức). Các quá trình chuyển hóa xảy ra khi

nung được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt (TG-DTA) trên thiết bị Labsys TG/DSC SETARAM (Pháp).

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất cơ lý của clinker Long Thọ

Thành phần hoá học của các mẫu clinker Long Thọ (kí hiệu từ C₁ ÷ C₅) được xác định dựa theo TCVN 141:1998. Kết quả được trình bày ở bảng 1.

Bảng 1. Thành phần hóa học của các mẫu clinker Long Thọ

Thành phần (%)	Mẫu clinker					Theo TCVN 7024:2002
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	
CaO	61,9	62,9	63,3	62,8	61,6	58 - 67
SiO ₂	21,5	20,5	20,7	20,5	21,0	18 - 26
Al ₂ O ₃	5,9	5,1	5,3	5,4	5,2	3 - 8
Fe ₂ O ₃	4,7	4,9	4,8	4,6	4,7	2-5
MgO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	≤5
SO ₃	0,8	0,5	0,5	0,5	0,5	-
CaO _f	4,8	4,7	5,0	4,8	4,8	≤1,5
MKN	1,6	1,3	1,4	1,5	1,4	≤1,5

(CaO_f: lượng CaO tự do)

Thành phần hóa học của 05 mẫu clinker khác nhau không nhiều chứng tỏ quá trình chuẩn bị phối liệu của nhà máy là khá ổn định, hàm lượng các oxit quan trọng nhất (CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃) trong clinker Long Thọ đạt yêu cầu theo TCVN 7024:2002. Hàm lượng CaO tự do trong clinker dao động trong khoảng 4,7 ÷ 5,0%, vượt quá giới hạn cho phép của TCVN 7024:2002. Theo chúng tôi, khi nung luyện clinker theo công nghệ lò đứng, do nhiệt độ nung tại zone kết khối chưa đạt, sự phân bố nhiệt trong lò không đều như trong lò quay nên phản ứng tạo các khoáng 3CaO.SiO₂, 2CaO.SiO₂, 3CaO.Al₂O₃, 4CaO.Al₂O₃.Fe₂O₃... xảy ra không triệt để. Do vậy, trong clinker tồn tại một lượng CaO tự do khá cao, gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng xi măng, đặc biệt là độ ổn định thể tích của bê tông.

Để đánh giá chất lượng của clinker Long Thọ, chúng tôi tiến hành xác định các chỉ tiêu cơ lý đặc trưng của các mẫu xi măng gốc (ký hiệu từ PC₁ ÷ PC₅). Kết quả được trình bày ở bảng 2.

Bảng 2. Các tính chất cơ lý của xi măng gốc

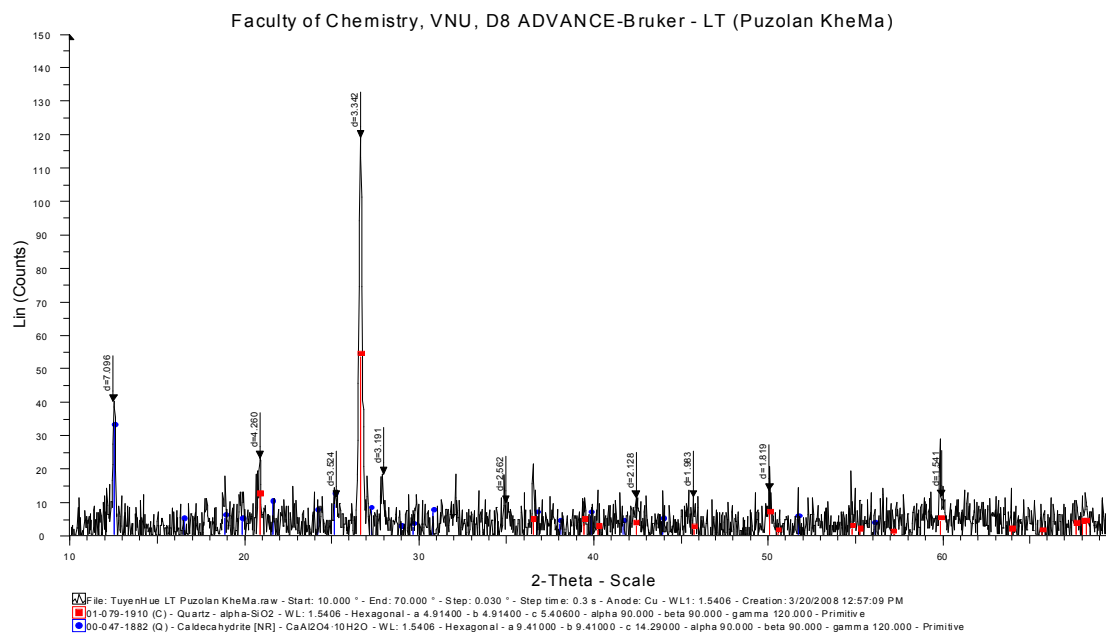
Chỉ tiêu	Đơn vị	Các mẫu xi măng gốc					TCVN 6260:1997
		PC ₁	PC ₂	PC ₃	PC ₄	PC ₅	
R ₃	(N/mm ²)	21,4	22,2	21,5	21,7	20,6	≥ 14
R ₂₈	(N/mm ²)	39,1	41,4	40,4	41,6	40,1	≥ 30
Thời gian bắt đầu đông kết	(phút)	116	114	110	106	105	≥ 45
Thời gian kết thúc đông kết	(phút)	174	172	172	175	167	≤ 600
Độ ổn định thể tích	(mm)	25,1	25,6	25,5	25,9	26,1	≤ 10
Độ mịn	(%)	5,0	4,5	4,5	5,5	5,0	≤ 12
SO ₃	(%)	1,8	1,9	1,8	1,9	1,8	≤ 3,5

Kết quả cho thấy: Cường độ chịu nén 3 ngày tuổi (R₃) và 28 ngày tuổi (R₂₈) dao động tương ứng từ 20,6 - 22,2 và 39,1 ÷ 41,6 (N/mm²), đạt yêu cầu đối với xi măng PC30 theo TCVN 6260: 1997. Thời gian bắt đầu đông kết, thời gian kết thúc đông kết, độ mịn, hàm lượng SO₃ đều đạt yêu cầu theo TCVN 6260: 1997. Tuy nhiên, độ ổn định thể tích của các mẫu xi măng gốc rất kém, dao động trong khoảng 25,1 ÷ 26,1 (mm), vượt xa giới hạn cho phép của TCVN 6260: 1997 (độ ổn định thể tích ≤ 10 mm). Điều này cho thấy hàm lượng CaO tự do trong

clinker Long Thọ cao đã ảnh hưởng rất lớn đến độ ổn định thể tích của xi măng. Để làm giảm hàm lượng CaO tự do, cần phải đưa vào clinker phụ gia khoáng hóa có chứa các oxit SiO₂ và Al₂O₃ hoạt tính như tro bay, xỉ lò, puzolan..., trong đó puzolan là phụ gia được quan tâm nhất trong thực tế.

3.2. Thành phần và độ hoạt tính của puzolan Khe Mạ

Hình 1 trình bày giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu puzolan Khe Mạ tự nhiên, kết quả cho thấy: Trên giản đồ xuất hiện một lượng khá lớn pha vô định hình (thủy tinh), đây là pha quyết định hoạt tính của puzolan. Đối với puzolan có nguồn gốc tuff bazan, pha vô định hình thường rất lớn (có khi đạt tới 60%), các pha kết tinh (quartz, plagioclaz, pyroxen, olivin...) chiếm khoảng 20 - 30% và thường bị biến dạng rất mạnh nên tuff bazan có hoạt tính puzolan cao. Thành phần pha tinh thể chủ yếu trong puzolan Khe Mạ là SiO₂ tự do ở dạng quartz (α -SiO₂), với pic nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 26,7^\circ$. Ngoài ra, một lượng nhỏ caldecahydrit (CaO.Al₂O₃.10H₂O) với pic nhiễu xạ đặc trưng tại $2\theta = 12,5^\circ$ cũng được phát hiện.



Hình 1. Giản đồ XRD của mẫu puzolan

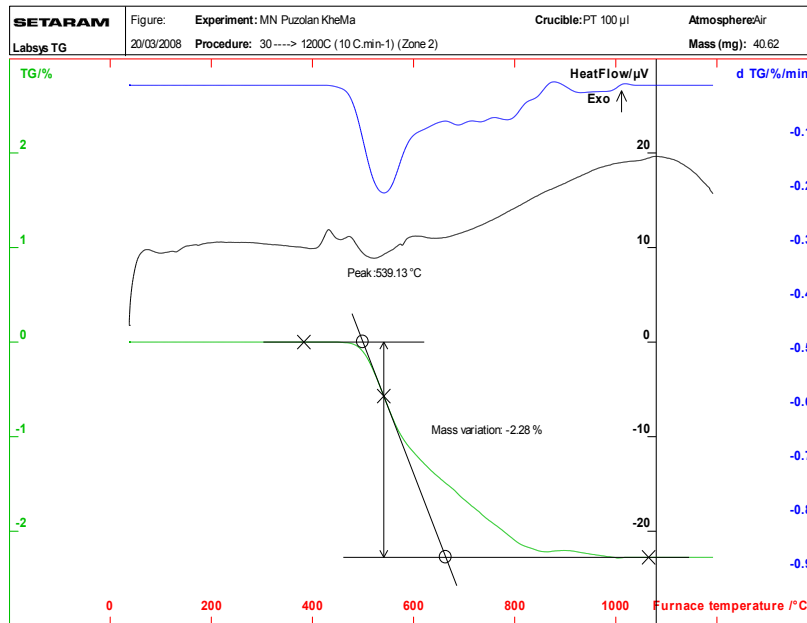
Bảng 3. Thành phần hóa học của các mẫu puzolan Khe Mạ

Thành phần (%)	Mẫu clinker				
	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
CaO	3,3	3,4	3,6	4,1	4,3
MgO	1,7	1,6	1,6	1,8	1,7
SiO ₂	63,2	63,7	62,9	62,3	62,5
Al ₂ O ₃	17,1	17,6	17,0	17,6	17,4
Fe ₂ O ₃	6,4	6,6	6,7	6,6	6,7
SO ₃	0,9	0,9	0,9	0,8	0,8
MKN	4,6	4,4	4,9	5,0	5,2

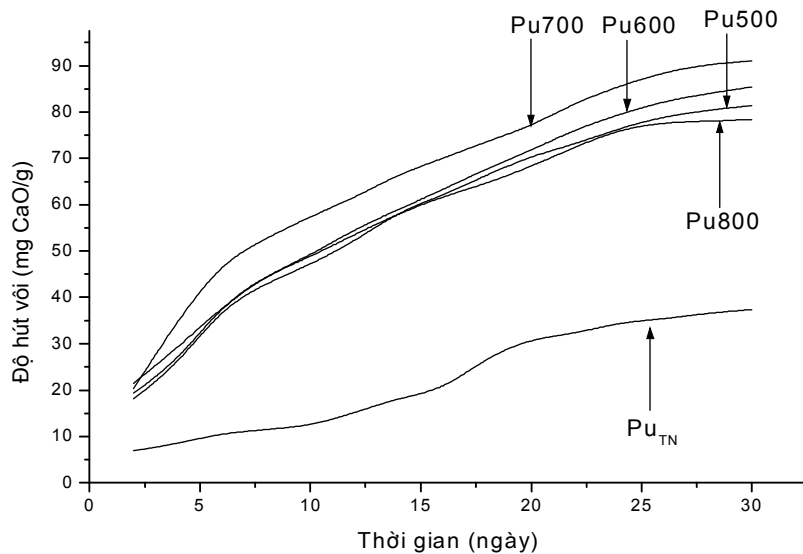
Thành phần hoá học của các mẫu puzolan (kí hiệu từ P₁ ÷ P₅) được trình bày ở bảng 3. Kết quả cho thấy hàm lượng SiO₂ trong puzolan rất cao, dao động từ 62,3 – 63,7 (%). Kết hợp với dữ kiện trên giản đồ XRD, có thể thấy rằng hoạt tính của puzolan Khe Mạ do lượng SiO₂ vô định hình quyết định. Mặt khác, hàm lượng các oxit có hại như MgO, SO₃ thấp, phù hợp với TCVN 6882: 2001.

Hình 2 là giản đồ TG-DSC của mẫu puzolan Khe Mạ tự nhiên. Trong khoảng nhiệt độ nung từ 500°C đến 800°C trên đường DSC xuất hiện hiệu ứng thu nhiệt rất mạnh ứng với cực đại ở 539°C. Độ giảm khối lượng của mẫu ứng với hiệu ứng này khoảng 2,3%. Đây là hiệu

ứng mất nước liên kết của dạng vô định hình $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ và khoáng calcehydrat ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Lúc này cấu trúc các khoáng sẽ bị phá hủy tạo thành các oxit SiO_2 , Al_2O_3 mới sinh có hoạt tính cao. Từ kết quả phân tích nhiệt, chúng tôi chọn khoảng nhiệt độ để hoạt hóa puzolan là từ $500 - 800^\circ\text{C}$.



Hình 2. Giảm đồ TG-DSC của mẫu puzolan Khe Mạ



Hình 3. Độ hút vôi của puzolan Khe Mạ tự nhiên và hoạt hoá ở các nhiệt độ khác nhau

Hoạt tính các mẫu puzolan tự nhiên và hoạt hóa nhiệt được đánh giá thông qua độ hút vôi. Kết quả ở hình 3 cho thấy: độ hút vôi của mẫu puzolan tự nhiên khá thấp, mẫu Pu_{TN} chỉ đạt 37 mg CaO/g sau 30 ngày. Sau khi nung hoạt hoá ở 500°C trong 1 giờ, độ hút vôi của puzolan tăng mạnh, đạt 81 mg CaO/g sau 30 ngày (đạt mức hoạt tính trung bình theo TCVN 3735-82). Khi tăng nhiệt độ nung từ 500°C lên 700°C , độ hút vôi của puzolan tăng chậm, mẫu Pu700 đạt 90 mg CaO/g. Tuy nhiên, khi nhiệt độ nung hoạt hóa đạt 800°C , độ hút vôi có xu hướng giảm, mẫu Pu800 chỉ còn 78 mg CaO/g. Điều này có thể do tại 800°C , bắt đầu xảy ra quá trình biến đổi thù hình, chuyển SiO_2 từ dạng vô định hình sang dạng tinh thể $\alpha\text{-SiO}_2$ có cấu trúc tinh thể hoàn chỉnh làm cho hoạt tính của chúng giảm.

Ngoài ra, để đánh giá hoạt tính của puzolan, chúng tôi xác định chỉ số hoạt tính cường độ sau 28 ngày so với mẫu đối chứng. Phương pháp xác định dựa theo TCVN 6882:2001. Mẫu được chuẩn bị từ puzolan và clinker Long Thọ theo tỷ lệ 20 : 80 về khối lượng. Mẫu được ký hiệu KM_{TN} , KM_{500} , KM_{600} , KM_{700} và KM_{800} tương ứng với puzolan tự nhiên và đã hoạt hóa ở các nhiệt độ 500, 600, 700 và 800°C.

Bảng 4. Chỉ số hoạt tính cường độ của puzolan Khe Mạ tự nhiên và đã hoạt hóa nhiệt

Chỉ tiêu	TCVN 6882:2001	Mẫu khảo sát				
		KM_{TN}	KM_{500}	KM_{600}	KM_{700}	KM_{800}
Chỉ số hoạt tính cường độ (%)	≥ 75	80,7	84,9	87,3	89,0	83,7
Độ ổn định thể tích (mm)	≤ 10	13,3	2,3	1,5	1,2	2,4

Kết quả ở bảng 4 cho thấy: các mẫu puzolan Khe Mạ tự nhiên và hoạt hóa nhiệt đều có chỉ số hoạt tính cường độ đạt yêu cầu làm phụ gia hoạt tính cho xi măng. Sự biến đổi chỉ số hoạt tính cường độ phù hợp với độ hút vôi của chúng. Tuy nhiên, độ ổn định thể tích của mẫu KM_{TN} không đạt yêu cầu. Điều này được giải thích bởi độ hoạt tính thấp của puzolan tự nhiên. Từ các kết quả thu được, chúng tôi chọn puzolan Khe Mạ hoạt hóa nhiệt ở 500°C trong 1 giờ làm phụ gia hoạt tính cho xi măng.

3.3. Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia puzolan đến chất lượng xi măng Long Thọ

Các tính chất cơ lý đặc trưng của xi măng PCB Long Thọ sử dụng puzolan Khe Mạ hoạt hóa ở 500°C làm phụ gia hoạt tính được trình bày ở bảng 5.

Bảng 5. Ảnh hưởng phụ gia puzolan Khe Mạ hoạt hóa đến chất lượng xi măng Long Thọ

Chỉ tiêu	TCVN 6260:1997	KH_5	KH_{10}	KH_{15}	KH_{20}	KH_{25}	KH_{30}
R_3 (N/mm ²)	≥ 14	20,6	19,5	18,3	18,0	17,3	16,8
R_{28} (N/mm ²)	≥ 30	38,7	37,1	35,2	33,4	32,3	30,2
Thời gian bắt đầu đông kết (phút)	≥ 45	121	122	123	125	122	123
Thời gian kết thúc đông kết (phút)	≤ 600	182	184	187	187	190	198
Độ ổn định thể tích (mm)	≤ 10	16,5	8,7	5,1	2,3	1,5	1,1
Độ mịn (%)	≤ 12	5,0	5,0	4,5	5,0	4,5	4,5
SO_3 (%)	$\leq 3,5$	1,7	1,8	1,9	1,8	1,8	1,7

Khi tăng hàm lượng puzolan Khe Mạ hoạt hóa từ 5 – 30%, cường độ chịu nén R_3 và R_{28} của các mẫu khảo sát giảm chậm. Mẫu KH_{30} với hàm lượng puzolan đạt đến 30% có các chỉ tiêu R_3 và R_{28} vẫn đạt yêu cầu của xi măng PCB30 theo TCVN 6260:1997. Điều này được giải thích trên cơ sở phản ứng giữa SiO_2 hoạt tính trong puzolan với CaO tự do trong clinker và pha $Ca(OH)_2$ tạo ra khi clinker phản ứng với nước tạo nên các khoáng canxi silicat hydrat, canxi aluminat hydrat,... có khả năng đông rắn.

Các chỉ tiêu cơ lý như thời gian bắt đầu đông kết, thời gian kết thúc đông kết, độ mịn, hàm lượng SO_3 của tất cả các mẫu đều đạt yêu cầu theo TCVN 6260: 1997.

Ngoại trừ mẫu KH_5 có độ ổn định thể tích kém ($\approx 16,5$ mm), tất cả các mẫu xi măng PCB Long Thọ có hàm lượng puzolan từ 10 – 30% đều có độ ổn định thể tích thỏa mãn yêu cầu theo TCVN 6260: 1997. Như vậy, khi sử dụng puzolan Khe Mạ hoạt hóa, chất lượng của xi măng Long Thọ được cải thiện rõ rệt, đặc biệt độ ổn định thể tích; đồng thời giá thành của xi măng giảm.

4. KẾT LUẬN

(1) Clinker Long Thọ có hàm lượng CaO tự do tương đối cao ($4.7 \div 5.0\%$), vượt quá quy định của TCVN 7024:2002 ($\leq 1,5\%$). Các tính chất cơ lý (R_3 , R_{28} , thời gian bắt đầu đông kết, thời gian kết thúc đông kết, độ mịn...) của xi măng gốc được chế tạo từ clinker Long Thọ với 3%

thạch cao đều đạt yêu cầu TCVN đối với xi măng PC30. Tuy nhiên, độ ổn định thể tích của nó rất kém (lên tới $25,1 \div 26,1$ mm), không đạt yêu cầu theo TCVN 6260:1997.

(2) Thành phần của puzolan Khe Ma tự nhiên có chứa một lượng khá lớn pha $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ vô định hình. Độ hút vôi của puzolan tự nhiên thấp (37 mg CaO/g). Sau khi hoạt hóa nhiệt ở 500°C trong 1 giờ, độ hút vôi tăng mạnh (81 mg CaO/g), đạt mức hoạt tính trung bình theo TCVN 3735-82.

(3). Với hàm lượng puzolan hoạt hóa trong xi măng hỗn hợp PCB từ 10 - 30%, các chỉ tiêu chất lượng: hàm lượng vôi tự do, độ ổn định thể tích, cường độ chịu nén R_{28} , thời gian bắt đầu đông kết, thời gian kết thúc đông kết ... của xi măng Long Thọ đều đạt yêu cầu theo TCVN 6260:1997

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Công ty cổ phần khoáng sản T&H, *Hồ sơ chất lượng phụ gia puzolan Phong Điền*, Thừa Thiên Huế, 2008.
- [2]. H. Binici, H. Temiz, M. M. Kose, The effect of fineness on the properties of the blended cements incorporating ground granulated blast furnace slag and ground basaltic pumice, *Construction and Building Materials*, 21, p.1122–1128, 2008.
- [3]. G. Mertens, R. Snellings, K.V. Balen, B.Bicer-Simsir, Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity, *Cement and Concrete Research*, 39, p. 233–240, 2009.
- [4]. A. Yilmaz, Relationship between compressive and chemical compositions of portland and pozzolanic cements, *BAÜ Fen Bil. Enst. Dergisi*, Balykesir University, Turkey, 2003.

STUDY ON USING POZZOLAN IN KHE MA, THUA THIEN HUE PROVINCE AS AN ACTIVE ADDITIVE OF PORTLAND CEMENT

Tran Ngoc Tuyen¹, Nguyen Dang Tu²

¹ *Department of Chemistry, College of Sciences, Hue University*

² *Long Tho cement company, Hue city*

Abstract

This paper presents the results of investigation into the phase compositions, lime absorption capacity of Khe Ma pozzolan and its usability as an active additive of Portland cement. After heat-activated at 500°C for 1 hour, lime absorption capacity of Khe Ma pozzolan reached 81 mgCaO/g. Pozzolanzation Portland cements were improved significantly their physico-mechanical properties. With Long Tho cements containing 10 - 30 % wt. of pozzolan, their physico-mechanical properties including thermal volume change, compressive strength R_{28} , initial setting time, final setting time meet requirements of Vietnamese Standards 6260:1997.

Địa chỉ liên hệ với tác giả:

TS. Trần Ngọc Tuyền Khoa Hóa - Trường Đại học Khoa học - Đại học Huế

Email: trntuyen@gmail.com Mobile: 0976.557.727