

Nghiên cứu đánh giá khả năng sử dụng xỉ nhiệt điện và đá bazan chế tạo xi măng theo tiêu chuẩn Châu Âu

Nguyễn Văn Hoan ^{1*}, Lê Văn Tiến ¹

¹ Trung tâm Xi măng & Bê tông, Viện Vật liệu xây dựng

TỪ KHOÁ

Xi măng
 Đá bazan
 Xi nhiệt điện
 Phụ gia khoáng

TÓM TẮT

Trong bối cảnh ngành công nghiệp xi măng đang đối mặt với yêu cầu giảm phát thải CO₂, việc sử dụng phụ gia khoáng là giải pháp quan trọng để giảm tỷ lệ sử dụng clanhke và cải thiện tính chất bền lâu của xi măng. Do trong tiêu chuẩn EN 197-1 không quy định đối với một số nguồn phụ gia khoáng đang được sử dụng phổ biến tại Việt Nam như xỉ nhiệt điện, đá bazan, v.v... Vấn đề nghiên cứu sử dụng đá bazan và xỉ nhiệt điện làm phụ gia cho xi măng theo EN 197-1 có ý nghĩa quan trọng trong việc tháo gỡ khó khăn, vướng mắc đối với việc sử dụng nguồn phụ gia này, khi hệ thống tiêu chuẩn Quốc gia về xi măng Việt Nam đang được xây dựng theo định hướng tương đồng với tiêu chuẩn châu Âu EN 197-1. Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu đánh giá tính chất và khả năng sử dụng sản xuất xi măng poóc lăng CEM II theo tiêu chuẩn EN 197-1 của một số nguồn xỉ nhiệt điện (tro đáy) và đá bazan đang được sử dụng tại các nhà máy xi măng Việt Nam, các số liệu thí nghiệm sử dụng trong bài báo này trên cơ sở kết quả nghiên cứu của đề tài cấp Bộ Xây dựng RD 17-24.

KEYWORDS

Cement
 Basalt
 Bottom ash
 Mineral additive

ABSTRACT

In the context of the cement industry under pressure to reduce CO₂ emissions, the use of mineral additives has emerged as an important strategy for lowering clinker content and improving the long-term durability of cement. However, the European standard EN 197-1 does not include provisions for some mineral additives that are widely used in Vietnam, such as bottom ash from coal-fired power plants and basalt. Therefore, investigating the incorporation of basalt and coal bottom ash as mineral additives in cement within the EN 197-1 framework is crucial for overcoming current obstacles to the use of these materials, particularly since Vietnam is developing its national cement standards to align with EN 197-1. This paper presents the results of evaluating the properties and suitability of several sources of coal bottom ash and basalt (materials currently used by Vietnamese cement plants) as mineral additives for the production of CEM II Portland composite cement in accordance with EN 197-1. All experimental data in this study were obtained from the Vietnamese Ministry of Construction research project RD 17-24.

1. Giới thiệu

Tại Việt Nam có nhiều nguồn vật liệu tự nhiên và phụ phẩm công nghiệp đang được sử dụng làm phụ gia khoáng trong sản xuất xi măng poóc lăng hỗn hợp theo tiêu chuẩn hiện hành TCVN 6260 [1], tùy thuộc vào khu vực cũng như vùng miền, bao gồm các loại phụ gia được quy định trong tiêu chuẩn EN 197-1 (như xỉ hạt lò cao, tro bay nhiệt điện, puzzolan, đá vôi, ...), ngoài ra còn sử dụng các phụ gia mang tính địa phương, như từ các loại đá tự nhiên dạng đá bazan, đá vôi có hàm lượng CaCO₃ < 75 %, cho đến các loại phụ phẩm công nghiệp như xỉ nhiệt điện (tro đáy). Trong đó, nguồn đá bazan và xỉ nhiệt điện đang được nhiều nhà máy xi măng sử dụng làm phụ gia khoáng và được đánh giá theo yêu cầu của tiêu chuẩn TCVN 6882 về phụ gia khoáng cho sản xuất xi măng. Mặt khác, theo định hướng mới về biên soạn và ban hành tiêu chuẩn Quốc gia của ngành xây dựng được đưa ra trong

Quyết định số 198/QĐ-TTg ngày 09/02/2018 về việc Phê duyệt Đề án Hoàn thiện hệ thống tiêu chuẩn, quy chuẩn kỹ thuật xây dựng [2] và Quyết định số 390/QĐ-BXD ngày 12/05/2022 về việc Phê duyệt Định hướng và Kế hoạch biên soạn, hoàn thiện hệ thống tiêu chuẩn quốc gia ngành xây dựng đến năm 2030 (thuộc thẩm quyền, phạm vi quản lý nhà nước của Bộ Xây dựng) [3], tiêu chuẩn Quốc gia về xi măng thông dụng nước ta hiện nay đang được biên soạn để tương đồng với tiêu chuẩn Châu Âu (EN 197-1:2011 - Xi măng-Thành phần, thông số kỹ thuật và tiêu chí đánh giá sự phù hợp) [4]. Trong nội dung EN 197-1 không quy định cụ thể cho đá bazan và xỉ nhiệt điện làm cấu tử chính cho sản xuất xi măng. Do đó, cần thiết phải nghiên cứu đánh giá khả năng sử dụng các phụ gia khoáng mang tính địa phương tại Việt Nam nhằm tháo gỡ các vướng mắc trong quá trình sử dụng phụ gia, trong đó có nguồn phụ gia đá bazan, xỉ nhiệt điện.

*Liên hệ tác giả: Hoannv81@gmail.com

Nhận ngày 02/10/2025, sửa xong ngày 22/10/2025, chấp nhận đăng ngày 23/10/2025

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.06.2025.1115>

1.1. Đặc điểm, tính chất của đá bazan

Đá bazan là loại đá magma phun trào, được hình thành chủ yếu từ dung nham núi lửa khi phun trào ra bề mặt trái đất và nguội đi nhanh chóng trong điều kiện áp suất khí quyển. Quá trình nguội nhanh này khiến các tinh thể khoáng trong bazan thường rất nhỏ, tạo nên cấu trúc hạt mịn đặc trưng.

Thành phần khoáng vật của đá bazan thường gồm: Plagioclase feldspar (thường là labradorit hoặc bytownit), Pyroxene (augit), Olivin (thường tồn tại trong bazan tươi). Ngoài ra, bazan thường chứa lượng nhỏ các khoáng phụ như magnetit, ilmenit hoặc spinel. Trong bazan phong hóa, olivin và pyroxen thường bị biến đổi thành các khoáng sét như montmorillonit, kaolinit [5].

Thành phần hóa học của đá bazan điển hình gồm các ô xít sau: SiO_2 (45-52) %, Al_2O_3 (12-18) %, FeO và Fe_2O_3 (8-12) %, CaO (7-12) %, MgO (4-8) %, K_2O và Na_2O khoảng (2-4) %. Thành phần giàu sắt và magiê là đặc điểm đặc trưng của bazan so với các loại đá magma khác. Đây cũng là yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính khi sử dụng làm phụ gia khoáng.

Về tính chất vật lý của đá bazan: Đá bazan thường có màu xám xanh, xám đen đến đen, có kết cấu khối đặc sít, đôi khi có lỗ rỗng nếu bị khí thoát ra khi dung nham nguội. Khối lượng riêng của đá bazan dao động khoảng 2,8 đến 3,1 g/cm^3 và độ hút nước thấp, thường dưới 1 %.

Do trong thành phần đá bazan có chứa hàm lượng SiO_2 hoạt tính tương đối cao, nên đá bazan có hoạt tính puzzolan khi sử dụng làm phụ gia khoáng cho xi măng. Tuy nhiên, hàm lượng SiO_2 hoạt tính của đá bazan thường biến động theo mức độ phong hóa, và hàm lượng cần không tan cao có thể làm giảm hoạt tính puzzolan của đá bazan.

1.2. Đặc điểm, tính chất của xi nhiệt điện

Tro, xi nhiệt điện là sản phẩm phụ phát sinh từ quá trình đốt than tại các nhà máy nhiệt điện than. Sản phẩm phụ này gồm hai loại, tro bay và xi nhiệt điện (tro đáy). Xi nhiệt điện có dạng là các hạt thô, to thu được ở đáy lò đốt, còn tro bay, là các hạt tro mịn bay lên được thu lại tại lọc bụi. Thông thường lượng tro bay chiếm khoảng 70 % đến 85 %, còn xi chỉ chiếm khoảng 15 % đến 30 % tổng lượng tro, xi phát sinh từ quá trình đốt than [6].

Thành phần hóa học của xi nhiệt điện thường tương tự tro bay bao gồm chủ yếu các ô xít: SiO_2 (40-65) %, Al_2O_3 (15-35) %, Fe_2O_3 (5-15) %, CaO (2-10) %, hàm lượng CaO có thể cao hơn đối với xi đốt than có hàm lượng lưu huỳnh (S) cao, MgO , K_2O , Na_2O : (0,5-3) % và một phần than chưa cháy. Xi nhiệt điện có thành phần khoáng gồm pha thủy tinh amorphous (silicat và aluminat), ngoài ra có thể chứa thạch anh, mullite, magnetite hoặc hematite.

Tính chất của xi nhiệt điện: do thành phần của xi nhiệt điện có chứa một lượng SiO_2 hoạt tính nên xi nhiệt điện có tính chất puzzolan khi sử dụng làm phụ gia khoáng cho xi măng, ngoài ra đối với xi nhiệt điện có chứa CaO , xi còn có tính chất thủy lực.

1.3. Đánh giá yêu cầu của đá bazan và xi nhiệt điện theo EN 197-1

Trong nội dung của EN 197-1 không quy định cụ thể về sử dụng cũng như yêu cầu của đá bazan và xi nhiệt điện làm cấu tử chính cho xi măng. Tuy nhiên, có thể dựa vào đặc điểm kỹ thuật và tính chất của bazan và xi nhiệt điện để đưa vào nhóm vật liệu puzzolan và tro bay nhiệt điện trong EN 197-1.

Thứ nhất, với đá bazan, do thành phần có chứa chủ yếu các ô xít: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , là các thành phần khi ở dạng hoạt tính sẽ có tính chất puzzolan. Do vậy, có thể đưa đá bazan vào nhóm của vật liệu puzzolan như trong EN 197-1 quy định. Cụ thể, trong EN 197-1 đưa ra yêu cầu vật liệu puzzolan làm cấu tử chính khi hàm lượng SiO_2 hoạt tính không thấp hơn 25 %.

Thứ hai, với xi nhiệt điện, do xi nhiệt điện có thành phần hóa, thành phần khoáng cơ bản giống với thành phần hóa, thành phần khoáng của tro bay, chỉ khác là không ở dạng bột mịn mà thường ở dạng hạt, ngoài ra xi nhiệt điện cũng có tính chất puzzolan, tính chất thủy lực giống tro bay khi sử dụng làm phụ gia khoáng xi măng nên có thể đánh giá xi nhiệt điện trên cơ sở quy định yêu cầu của nhóm tro bay như quy định làm cấu tử chính theo EN 197-1. Cụ thể, trong EN 197-1 đưa ra yêu cầu của tro bay làm cấu tử chính như (Bảng 1) dưới đây.

2. Nội dung, phương pháp và vật liệu sử dụng trong nghiên cứu

2.1. Nội dung nghiên cứu

Để đạt được mục tiêu đề ra, nghiên cứu tiến hành thực hiện các nội dung sau: Phân tích đánh giá thành phần hóa học của xi nhiệt điện và đá bazan; đánh giá tính chất xi nhiệt điện và đá bazan theo EN 197-1 và TCVN 6882:2016 [9]; đánh giá khả năng sử dụng của xi nhiệt điện và đá bazan chế tạo xi măng theo EN 197-1.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Quá trình nghiên cứu bao gồm hai phần chính, phần 1 - đánh giá đặc tính của các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện, phần 2 - thử nghiệm khả năng sử dụng đá bazan và xi nhiệt điện để chế tạo xi măng poóc lăng CEM II đáp ứng yêu cầu theo EN 197-1.

Trong phần 1, đặc tính của các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện được đánh giá thông qua các chỉ tiêu: hoạt tính cường độ (TCVN 6882), thành phần hóa (EN 196-2)[10], hàm lượng SiO_2 hoạt tính (EN 197-1, EN 196-2). Với các mẫu xi nhiệt điện, đánh giá thêm các chỉ tiêu: CaO hoạt tính, hàm lượng mất khi nung và CaO tự do theo EN 451-1 [11].

Trong phần 2, để đánh giá khả năng sử dụng đá bazan, xi nhiệt điện làm phụ gia khoáng trong chế tạo xi măng poóc lăng CEM II, tỉ lệ phụ gia khoáng khảo sát từ 10 % đến 35 %, chi tiết cấp phối được trình bày trong Bảng 9. Các nguyên liệu được nghiền riêng, sau đó trộn theo các tỉ lệ cấp phối để tạo thành các mẫu xi măng poóc lăng hỗn hợp với độ mịn blaine (3800-3900) cm^2/g . Các mẫu xi măng này sẽ được đánh giá theo các chỉ tiêu đối với nhóm CEM II trong tiêu chuẩn EN 197-1. Trong phần này, nghiên cứu sử dụng các phương pháp sau: Xác định hàm

lượng sulfat (SO_3) và chloride của xi măng theo EN 196-2; thời gian bắt đầu đông kết, độ ổn định thể tích xác định theo EN 196-3, tuy nhiên nhiệt độ thí nghiệm ở $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$; cường độ nén xi măng xác định theo EN 196-1, nhiệt độ thí nghiệm và đường hộ mẫu ở $(27 \pm 2)^\circ\text{C}$.

2.3. Vật liệu sử dụng trong nghiên cứu

2.3.1 Clanhke

Clanhke sử dụng trong nghiên cứu này có nguồn gốc từ nhà máy xi măng Vicem Bút Sơn. Thành phần khoáng hóa của clanhke được mô tả trong (Bảng 2) và (Bảng 3).

2.3.2. Đá bazan

Nghiên cứu này sử dụng 03 mẫu đá bazan, hiện đang được sử dụng làm phụ gia khoáng trong sản xuất tại một số nhà máy xi măng ở Việt Nam. Nhóm nghiên cứu đã lựa chọn căn cứ từ mức yêu cầu hàm lượng SiO_2 hoạt tính đối với nhóm vật liệu puzzolan (SiO_2 hoạt tính $\geq 25\%$) trong tiêu chuẩn EN 197-1. Trong 03 mẫu đá bazan, mẫu BHM có hàm lượng SiO_2 hoạt tính lớn hơn 25 %; hai mẫu BVS, BHT có hàm lượng SiO_2 hoạt tính không đạt mức yêu cầu trong EN 197-1, tức nhỏ hơn 25 %. Hình ảnh các mẫu đá bazan sử dụng trong nghiên cứu được thể hiện trong (Hình 1) dưới đây.

2.3.3. Xi nhiệt điện

Ba mẫu xi nhiệt điện sử dụng trong nghiên cứu có nguồn gốc từ ba nhà máy nhiệt điện tại Việt Nam. Thông tin về công nghệ đốt, chủng loại than được tổng hợp trong (Bảng 4). Hình ảnh ba mẫu xi nhiệt điện được thể hiện trong (Hình 2).

2.3.4. Các nguyên liệu khác

Thạch cao: sử dụng thạch cao tự nhiên Lào, có hàm lượng SO_3 42,3 %.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Đánh giá các tính chất của đá bazan và xi nhiệt điện

3.1.1. Thành phần hóa học

Kết quả phân tích thành phần hóa của các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện được nêu trong (Bảng 5) dưới đây.

Các kết quả nghiên cứu thành phần hóa học cơ bản của các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện như Bảng 5 cho thấy: Các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện chủ yếu gồm các ô xít chính sau: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , trong đó đá bazan có hàm lượng SiO_2 (44,5 - 52,3) %, Al_2O_3 (12,1 - 12,8) %, Fe_2O_3 (5,2 - 13,9) %, CaO (3,6 - 10,7) %, MgO (2,4 - 6,9) %, xi nhiệt điện có hàm lượng SiO_2 (60,2 - 69,4) %, Al_2O_3 (20,1 - 20,9) %, Fe_2O_3 (5,0 - 6,7) %, CaO (1,2 - 3,8) %, MgO (0,4 - 1,9) %. Ngoài ra, cả đá bazan và xi nhiệt điện còn chứa một lượng nhỏ ô xít Na_2O , K_2O , SO_3 .

Bên cạnh phân tích thành phần các ô xít của đá bazan và xi nhiệt điện, nghiên cứu cũng thực hiện các phân tích, đánh giá các chỉ tiêu thành phần hóa học khác để đối chiếu với yêu cầu quy định trong EN 197-1. Cụ thể, đá bazan phân tích, đánh giá hàm lượng SiO_2 hoạt tính; xi nhiệt điện phân tích, đánh giá hàm lượng CaO hoạt tính, SiO_2 hoạt tính, CaO tự do và hàm lượng mất khi nung (MKN). Kết quả phân tích được nêu trong (Bảng 6) và (Bảng 7) dưới đây.

Các kết quả phân tích hàm lượng SiO_2 hoạt tính của các mẫu đá bazan cho thấy, trong ba mẫu đá bazan sử dụng trong nghiên cứu, chỉ có một mẫu đá bazan BHM đáp ứng được yêu cầu của tiêu chuẩn châu Âu EN 197-1, hai mẫu bazan BVS và BHT không đáp ứng được yêu cầu về chỉ tiêu này theo tiêu chuẩn châu Âu EN 197-1.

Các kết quả phân tích hàm lượng CaO hoạt tính của cả ba mẫu xi nhiệt điện (Bảng 7) cho kết quả từ (0-1,26) %. Do vậy, theo cách phân loại trong EN 197-1, tro bay silic (V) có hàm lượng CaO hoạt tính nhỏ hơn 10 %, tro bay canxi (W) có thành phần CaO hoạt tính không nhỏ hơn 10 %. Ba mẫu xi nhiệt điện trong nghiên cứu này đều thuộc loại xi nhiệt điện silic, việc đánh giá các mẫu xi nhiệt điện sẽ dựa trên cơ sở yêu cầu của tro bay loại silic (V) trong EN 197-1. Cụ thể gồm các chỉ tiêu về hàm lượng SiO_2 hoạt tính, hàm lượng CaO tự do và hàm lượng mất khi nung (MKN).

Hàm lượng SiO_2 hoạt tính của cả ba mẫu xi trong nghiên cứu từ 29,24 % đến 37,20 % (Bảng 7), đều đáp ứng yêu cầu lớn hơn 25 % đối với nhóm tro bay (V) theo EN 197-1.

Nếu đánh giá theo các quy định với nhóm tro bay trong EN 197-1, lượng mất khi nung của cả ba mẫu xi đều đạt yêu cầu. Trong đó, mẫu xi XCP, XHP đạt khoảng giới hạn 2,0 % đến 7,0 %; mẫu xi XVP thu được khi đốt than bitum và á bitum nhập khẩu, lượng mất khi nung rất thấp, đạt khoảng giới hạn 0 % đến 5,0 %. Mẫu xi XCP tuy là xi công nghệ đốt than tầng sôi tuần hoàn (CFBC) nhưng có hàm lượng SO_3 nhỏ hơn 1 %, do nhà máy nhiệt điện sử dụng than có hàm lượng lưu huỳnh thấp.

Hàm lượng vôi tự do (CaO tự do) của cả ba mẫu xi đều rất thấp, hầu như không có mặt, điều này có thể lý giải do đối với hai mẫu xi nhiệt điện XHP và XVP từ nhà máy nhiệt điện sử dụng công nghệ đốt than phun PCC không sử dụng đá vôi phun vào buồng đốt để khử SO_x do vậy hàm lượng CaO tự do hầu như không có, còn đối với mẫu xi XCP từ nhà máy nhiệt điện sử dụng công nghệ đốt than tầng sôi CFBC có sử dụng một lượng nhỏ đá vôi phun vào buồng đốt để khử SO_x , tuy nhiên do xi nhiệt điện sử dụng đã để lâu ngày trong không khí vì vậy hàm lượng CaO tự do đã giảm về không. Ngoài ra, nghiên cứu cũng đánh giá thêm về độ ổn định thể tích của các mẫu xi nhiệt điện, xác định bằng phương pháp Le Chatelier và cho kết quả từ 0,1 đến 0,2 mm; thấp hơn nhiều so với giới hạn 10mm trong EN 197-1. Như vậy, các kết quả nghiên cứu đánh giá thành phần hóa cho thấy rằng cả ba mẫu xi nhiệt điện đều đạt yêu cầu theo nhóm tro bay trong EN 197-1.

3.1.2. Đánh giá chỉ số hoạt tính cường độ

Qua kết quả phân tích hàm lượng SiO_2 hoạt tính của các mẫu đá bazan có thể thấy rằng, nếu đối chiếu theo yêu cầu của tiêu chuẩn châu

Âu EN 197-1 thì chỉ có một mẫu bazan đáp ứng yêu cầu làm cầu từ chính cho xi măng. Đối chiếu theo yêu cầu của tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6882 quy định phụ gia khoáng cho xi măng, nghiên cứu tiến hành đánh giá chỉ số hoạt tính cường độ của phụ gia theo TCVN 6882 cho cả ba mẫu đá bazan và ba mẫu xi nhiệt điện.

Chỉ số hoạt tính cường độ là tỷ số giữa độ bền nén của mẫu xi măng pha 20 % phụ gia khoáng và mẫu xi măng đối chứng. Độ mịn của phụ gia khoáng pha trộn với xi măng, từ 30 % đến 35 % sót sàng 0,045 mm, hai độ tuổi đánh giá là 7 ngày và 28 ngày. Các kết quả chỉ số hoạt tính cường độ được nêu trong (Bảng 8) dưới đây.

Từ kết quả nghiên cứu, có thể thấy rằng chỉ số hoạt tính cường độ của ba mẫu đá bazan ở tuổi 7 ngày (81,1-81,5)% và ở tuổi 28 ngày (83,6-90,8) %; với ba mẫu xi nhiệt điện, chỉ số hoạt tính cường độ tuổi 7 ngày (77,2-81,7) % và tuổi 28 ngày (86,0-89,4) %. Như vậy, chỉ số hoạt tính cường độ của tất cả các mẫu đá bazan, kể cả hai mẫu đá bazan có hàm lượng SiO_2 hoạt tính không đạt theo yêu cầu trong EN 197-1 và cả ba mẫu xi nhiệt điện đều đáp ứng yêu cầu chỉ số hoạt tính cường độ của phụ gia khoáng hoạt tính theo TCVN 6882. Ngoài ra, các kết quả nghiên cứu cũng cho thấy rằng có mối quan hệ giữa chỉ số hoạt tính cường độ của các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện với hàm lượng SiO_2 hoạt tính, theo chiều hướng chỉ số hoạt tính cường độ tăng khi hàm lượng SiO_2 hoạt tính tăng.

3.2. Đánh giá các tính chất của xi măng theo EN 197-1

Sau khi đánh giá các tính chất hóa học và hoạt tính cường độ của các mẫu đá bazan, xi nhiệt điện, so sánh với quy định trong EN 197-1 và TCVN 6882. Với nhóm xi nhiệt điện, cả ba mẫu xi XCP, XHP, XVP khi nghiền mịn đều có các chỉ tiêu về mất khi nung (MKN), SiO_2 hoạt tính và CaO tự do đáp ứng được yêu cầu của nhóm tro bay trong EN 197-1 và hoạt tính cường độ đáp ứng yêu cầu trong TCVN 6882. Với nhóm mẫu đá bazan, mặc dù chỉ có mẫu đá bazan BHM đáp ứng yêu cầu trong EN 197-1 về hàm lượng SiO_2 hoạt tính, còn hai mẫu đá bazan BVS và BHT không đáp ứng về hàm lượng này. Tuy nhiên, hai mẫu bazan này vẫn đáp ứng yêu cầu về chỉ số hoạt tính cường độ theo TCVN 6882. Vì vậy, để đánh giá khả năng sử dụng các phụ gia chế tạo xi măng CEM II theo tiêu chuẩn châu Âu EN 197-1, nghiên cứu đã tiến hành chế tạo các mẫu xi măng với cả ba mẫu đá bazan BHM, BVS, BHT, và ba mẫu xi nhiệt điện XCP, XHP, XVP. Trong mẫu xi măng thử nghiệm, các phụ gia khoáng này đóng vai trò làm cầu từ chính, tỉ lệ khảo sát 10 %, 20 %, 30 % và 35 % theo khối lượng. Cấp phối và ký hiệu các mẫu xi măng được nêu trong (Bảng 9) dưới đây.

3.2.1. Tính chất hóa học của xi măng

Nghiên cứu tiến hành phân tích hàm lượng sulfat (SO_3) và hàm lượng chloride của các mẫu xi măng sử dụng phụ gia đá bazan, xi nhiệt điện với hàm lượng lớn nhất (35 %). Các kết quả xác định hàm lượng sulfat và chloride được nêu trong (Bảng 10) dưới đây.

Về tính chất hoá học của xi măng, tiêu chuẩn EN 197-1 quy định đối với xi măng poóc lăng hỗn hợp CEM II, các chỉ tiêu cần đạt là: Hàm lượng sulfat không lớn hơn 3,5 % đối với các mức cường độ 32,5 N; 32,5 R; 42,5 N hoặc không lớn hơn 4,0 % đối với các mức cường độ 42,5 R; 52,5 N; 52,5 R; hàm lượng chloride không lớn hơn 0,10 % đối với tất cả các mức cường độ. Kết quả phân tích các mẫu xi măng thí nghiệm cho thấy, hàm lượng SO_3 thấp hơn 3,5 % và hàm lượng chloride thấp hơn 0,10 %, đều đáp ứng yêu cầu về hàm lượng sulfat (SO_3) và hàm lượng chloride theo EN 197-1.

3.2.2. Tính chất cơ lý của xi măng

Các yêu cầu về tính chất cơ lý đối với xi măng poóc lăng CEM II quy định trong EN 197-1 được tổng hợp trong (Bảng 11) dưới đây.

Các chỉ tiêu cơ lý của xi măng thử nghiệm, bao gồm: thời gian bắt đầu đông kết, cường độ nén (tuổi 2, tuổi 7 và tuổi 28 ngày), và độ ổn định thể tích được tổng hợp trong (Bảng 12) dưới đây.

Từ các kết quả nghiên cứu như trong (Bảng 12) cho thấy thời gian bắt đầu đông kết và độ ổn định thể tích của tất cả các mẫu xi măng sử dụng đá bazan và xi nhiệt điện làm cầu từ chính đều đáp ứng yêu cầu của EN 197-1.

Với các mẫu xi măng sử dụng đá bazan làm cầu từ chính cho thấy quy luật cường độ nén giảm dần khi tăng tỷ lệ đá bazan (từ 10 % đến 35 %) và Mức xi măng thay đổi từ 42,5R đến 32,5R, cụ thể như sau: Thứ nhất, khi sử dụng hàm lượng bazan từ 10 % tới 20 %, xi măng CEM II đạt Mức 42,5R ở cả ba loại bazan. Thứ hai, khi sử dụng hàm lượng bazan 30 %, xi măng đạt Mức 42,5N ở loại bazan BHM, còn đối với bazan BVS và BHT xi măng chỉ đạt Mức 32,5R. Cuối cùng, với hàm lượng bazan 35 %, xi măng đạt Mức 32,5R ở cả ba loại đá bazan.

Với các mẫu xi măng sử dụng xi nhiệt điện làm cầu từ chính, cũng cho thấy quy luật tương tự với đá bazan, cường độ nén giảm dần khi tăng tỷ lệ xi nhiệt điện (từ 10 % đến 35 %) và Mức xi măng thay đổi từ 52,5N đến 42,5R, cụ thể như sau: Thứ nhất, khi hàm lượng xi nhiệt điện 10 %, mẫu xi măng đạt Mức 52,5N khi sử dụng xi nhiệt điện XHP, XVP; và đạt Mức 42,5R khi sử dụng xi nhiệt điện XCP. Thứ hai, khi sử dụng xi nhiệt điện với hàm lượng 20 %, 30 % và 35 %, tất cả các mẫu xi măng đạt Mức 42,5R.

Như vậy, các kết quả nghiên cứu cho thấy rằng, với ba mẫu đá bazan từ ba nhà máy xi măng tại Việt Nam, đối chiếu với yêu cầu về nhóm puzzolan theo EN 197-1, chỉ có một mẫu đá bazan (BHM) đạt yêu cầu quy định về hàm lượng SiO_2 hoạt tính; tuy nhiên cả ba mẫu đều đáp ứng yêu cầu chỉ số hoạt tính cường độ theo TCVN 6882 cho phụ gia khoáng hoạt tính. Ngoài ra, khi sử dụng đá bazan làm cầu từ chính chế tạo các mẫu xi măng poóc lăng puzzolan CEM II theo EN 197-1, tất cả các mẫu xi măng sử dụng đá bazan với tỷ lệ từ 10 % đến 35 % đều đáp ứng yêu cầu về thành phần hóa và các chỉ tiêu cơ lý theo EN 197-1. Với các mẫu xi nhiệt điện sử dụng trong nghiên cứu đều đáp ứng yêu cầu (hàm lượng CaO hoạt tính, SiO_2 hoạt tính, CaO tự do và MKN) theo nhóm tro bay silic trong EN 197-1. Ngoài ra, khi đánh giá theo TCVN 6882, cả ba mẫu xi nhiệt điện đều đáp ứng yêu cầu về chỉ số hoạt tính

cường độ cho phụ gia khoáng hoạt tính. Khi sử dụng xi nhiệt điện cho chế tạo xi măng poóc lăng tro bay CEM II theo EN 197-1, tất cả các mẫu

xi măng sử dụng xi nhiệt điện với tỷ lệ từ 10 % đến 35 % đều đáp ứng yêu cầu về thành phần hóa và các chỉ tiêu cơ lý theo EN 197-1.

Bảng 1. Yêu cầu kỹ thuật của tro bay theo EN 197-1.

Nhóm tro bay	CaO hoạt tính (%)	CaO tự do (%)	Độ ổn định thể tích (mm)	SiO ₂ hoạt tính (%)	Cường độ nén 28 ngày (MPa)	Hàm lượng MKN (%)
Tro bay silic	< 10	≤ 1,0	-	≥ 25	-	≤ 9
		1,0 - 2,5	≤ 10			
Tro bay canxi	10,0 – 15,0	-	≤ 10	≥ 25	-	
	> 15,0	-		-	≥ 10,0	

Chú thích:

- Thử nghiệm độ ổn định thể tích theo EN 196-3 [7], sử dụng hỗn hợp bao gồm 30 % khối lượng tro bay silic và 70 % khối lượng xi măng CEM I phù hợp với tiêu chuẩn này.
- Thử nghiệm cường độ nén: theo EN 196-1 [8]. Trước khi thử nghiệm, tro bay phải được nghiền mịn đến độ mịn sàng lỗ 40 μm (sử dụng phương pháp sàng ướt) từ 10 % đến 30 % theo khối lượng. Vừa thử nghiệm được chuẩn bị chỉ sử dụng tro bay canxi thay thế xi măng. Mẫu phải được tháo khuôn sau 48 giờ đúc mẫu, sau đó vừa được bảo dưỡng trong môi trường không khí ẩm có độ ẩm tương đối phải đạt tối thiểu là 90 % cho đến khi thử nghiệm.

Bảng 2. Thành phần hóa của mẫu clanhke.

Vật liệu	Thành phần hóa (% khối lượng)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	MKN
Clanke	21,34	5,80	3,23	64,68	2,15	0,13	0,81	0,53	0,42

Bảng 3. Các hệ số công nghệ của clanhke.

Vật liệu	Các hệ số công nghệ						
	LSF	M _s	M _a	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
Clanhke	94,15	2,36	1,80	50,22	23,32	9,90	9,82



(a) Mẫu BVS



(b) Mẫu BHM

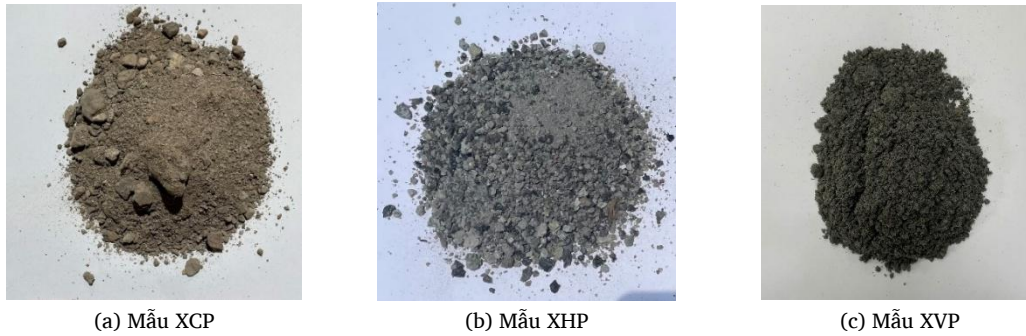


(c) Mẫu BHT

Hình 1. Hình ảnh các mẫu đá bazan.

Bảng 4. Thông tin công nghệ đốt, loại than của các mẫu xi nhiệt điện trong nghiên cứu.

STT	Ký hiệu	Công nghệ đốt	Nguồn than
1	XCP	Đốt than tầng sôi tuần hoàn - CFBC	Than cám 6b Cẩm Phả (antraxit), than bùn
2	XHP	Đốt than phun - PCC	Than cám 5 Hòn Gai (antraxit)
3	XVP	Đốt than phun - PCC	Than bitum và á bitum (Nhập khẩu)



Hình 2. Hình ảnh các mẫu xi nhiệt điện.

Bảng 5. Thành phần hóa học của đá bazan và xi nhiệt điện sử dụng trong nghiên cứu.

Mẫu	Thành phần hóa (% khối lượng)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	Chloride	MKN
BVS	52,3	12,1	5,2	3,6	2,4	0,07	0,56	0,02	< 0,001	7,8
BHM	43,8	12,1	11,6	10,5	6,1	0,05	0,39	0,05	< 0,001	2,4
BHT	44,5	12,8	13,9	10,7	6,9	0,03	0,47	0,04	0,032	2,5
XCP	61,8	20,9	5,9	3,8	1,3	0,30	2,20	0,90	0,003	3,9
XHP	60,2	20,4	5,0	2,0	1,9	0,54	0,61	0,33	< 0,001	4,0
XVP	69,4	20,1	6,7	1,2	0,4	0,24	0,46	0,08	< 0,001	0,1

Bảng 6. Kết quả phân tích hàm lượng SiO₂ hoạt tính các mẫu đá bazan.

Mẫu bazan	Hàm lượng SiO ₂ hoạt tính (%)	Phương pháp thử	Mức yêu cầu EN 197-1 (%)
BVS	14,7	EN 196-2	≥ 25
BHM	29,5		
BHT	19,1		

Bảng 7. Hàm lượng SiO₂ hoạt tính, CaO hoạt tính, CaO tự do, và độ ổn định thể tích của các mẫu xi nhiệt điện.

Mẫu xi nhiệt điện	SiO ₂ hoạt tính (%) (EN 196-2 và EN 197-1)	CaO hoạt tính (%) (EN 196-2)	CaO tự do (%) (EN 451-1)	Độ ổn định thể tích (mm) (EN 196-3)
Mức yêu cầu EN 197-1 Tro bay silic (V)	> 25,0	< 10,0	< 1,0 1,0 – 2,5	- < 10,0
XCP	29,24	1,26	0,00	0,20
XHP	30,10	0,00	0,00	0,10
XVP	37,20	0,00	0,00	0,12

Bảng 8. Kết quả chỉ số hoạt tính cường độ của các mẫu đá bazan và xi nhiệt điện.

Mẫu	Hoạt tính cường độ (%)		Phương pháp thử	Mức yêu cầu TCVN 6882:2016
	7 ngày	28 ngày		
Nhóm mẫu đá bazan				
BVS	81,1	83,6	TCVN 6882:2016	≥ 75 %
BHM	81,5	90,8		
BHT	81,3	86,8		
Nhóm mẫu xi nhiệt điện				
XCP	77,2	86,0	TCVN 6882:2016	≥ 75 %
XHP	81,7	89,4		
XVP	81,6	90,5		

Bảng 9. Cấp phối thử nghiệm.

STT	Kí hiệu mẫu	Cấu tử chính	
		Clanhke (%)	Phụ gia khoáng(%)
1	CEM I	100	0
2	PGK _I -10	90	10
3	PGK _I -20	80	20
4	PGK _I -30	70	30
5	PGK _I -35	65	35

Chú thích:

- Ký hiệu mẫu PGK_I-10 được hiểu là mẫu sử dụng phụ gia khoáng i (đá bazan hoặc xi nhiệt điện) với tỉ lệ 10 %.
- Ngoài các cấu tử trong bảng cấp phối, thạch cao được sử dụng để điều chỉnh thời gian đông kết, tỉ lệ cố định 4 % trên khối lượng xi măng.

Bảng 10. Kết quả hàm lượng sulfat và chloride trong một số mẫu xi măng thử nghiệm.

TT	Ký hiệu mẫu	Hàm lượng Sulfat (SO ₃) (%), (EN 196-2)	Hàm lượng Chloride (%), (EN 196-2)
	Mức yêu cầu EN 197-1	≤ 3,5 (Mức 32,5N; 32,5R; 42,5N) ≤ 4,0 (Mức 42,5R; 52,5N; 52,5R)	≤ 0,10 (Tất cả mức cường độ)
1	CEM I	2,27	0,01
Nhóm mẫu xi măng sử dụng đá bazan			
2	BHM-35	2,09	0,01
3	BVS-35	2,10	0,01
4	BHT-35	2,10	0,02
Nhóm mẫu xi măng sử dụng xi nhiệt điện			
5	XCP-35	2,40	0,01
6	XHP-35	2,18	0,01
7	XVP-35	2,11	0,01

Bảng 11. Các yêu cầu tính chất cơ lý của xi măng thông dụng trong EN 197-1.

Mức cường độ	Cường độ nén (MPa)			Thời gian bắt đầu đông kết (min)	Độ ổn định thể tích (mm)	
	Cường độ sớm		Cường độ chuẩn			
	2 ngày	7 ngày	28 ngày			
32,5 L ^a	-	> 12,0	≥ 32,5	≤ 52,5	≥ 75	≤ 10
32,5 N	-	> 16,0				
32,5 R	> 10,0	-				
42,5 L ^a	-	> 16,0	≥ 42,5	≤ 62,5	≥ 60	
42,5 N	> 10,0	-				
42,5 R	> 20,0	-				
52,5 L ^a	> 10,0	-	≥ 52,5	-	≥ 45	
52,5 N	> 20,0	-				
52,5 R	> 30,0	-				
a) Mức cường độ chỉ áp dụng với các loại xi măng CEM III						

Bảng 12. Kết quả cơ lý của các mẫu xi măng thử nghiệm.

STT	Kí hiệu mẫu	Thời gian bắt đầu đông kết (phút)	Cường độ nén (MPa)			Độ ổn định thể tích (mm)	Loại xi măng theo Mác
			2 ngày	7 ngày	28 ngày		
1	CEM I	130	30,2	45,9	56,3	< 0,5	52,5 R
2	BHM-10	135	27,0	42,4	51,6	< 0,5	42,5 R
3	BHM-20	140	23,6	39,7	49,0	< 0,5	42,5 R
4	BHM-30	145	19,8	33,9	43,7	< 0,5	42,5 N
5	BHM-35	145	17,6	31,3	41,5	< 0,5	32,5 R
6	BVS-10	130	27,4	41,4	50,7	< 0,5	42,5 R
7	BVS-20	135	22,3	37,6	47,4	< 0,5	42,5 R
8	BVS-30	135	19,4	30,8	40,3	< 0,5	32,5 R
9	BVS-35	140	16,8	29,5	37,0	< 0,5	32,5 R
10	BHT-10	130	27,5	42,4	51,2	< 0,5	42,5 R
11	BHT-20	135	22,9	38,8	48,1	< 0,5	42,5 R
12	BHT-30	135	19,6	33,5	42,3	< 0,5	32,5 R
13	BHT-35	140	17,4	30,0	40,0	< 0,5	32,5 R
14	XCP-10	125	27,4	45,1	51,2	< 0,5	42,5 R
15	XCP-20	130	26,7	41,4	49,6	< 0,5	42,5 R
16	XCP-30	135	22,4	36,8	44,6	< 0,5	42,5 R
17	XCP-35	140	20,2	31,7	43,1	< 0,5	42,5 R
18	XHP-10	120	28,5	44,9	53,4	< 0,5	52,5 N
19	XHP-20	125	27,3	42,6	52,1	< 0,5	42,5 R
20	XHP-30	125	24,3	36,5	46,6	< 0,5	42,5 R
21	XHP-35	130	21,1	30,5	45,6	< 0,5	42,5 R
22	XVP-10	125	26,5	44,9	54,1	< 0,5	52,5 N
23	XVP-20	130	24,7	41,9	52,3	< 0,5	42,5 R
24	XVP-30	130	21,1	36,7	46,0	< 0,5	42,5 R
25	XVP-35	130	20,2	31,1	45,0	< 0,5	42,5 R

4. Kết luận

Từ các kết quả nghiên cứu, có thể rút ra một số kết luận sau:

Các mẫu xi măng nhiệt điện trong nghiên cứu đáp ứng yêu cầu theo quy định với nhóm tro bay làm cấu tử chính trong sản xuất xi măng theo EN 197-1, các mẫu xi măng CEM II sử dụng cấu tử chính từ 03 mẫu xi măng nhiệt điện trong nghiên cứu đều đáp ứng yêu cầu về thành phần hóa và các chỉ tiêu cơ lý loại xi măng tro bay CEM II theo EN 197-1.

Với nguồn phụ gia đá bazan, đối với mẫu đá bazan đáp ứng yêu cầu của EN 197-1 về vật liệu puzzolan (SiO_2 hoạt tính $\geq 25\%$), có thể sử dụng làm cấu tử chính trong sản xuất xi măng theo EN 197-1. Tuy nhiên, với đá bazan sử dụng trong nghiên cứu không đáp ứng yêu cầu EN 197-1 (SiO_2 hoạt tính $< 25\%$), nhưng vẫn đáp ứng yêu cầu về chỉ số hoạt tính cường độ theo TCVN 6882 đối với phụ gia khoáng hoạt tính, vẫn có thể sử dụng làm cấu tử chính theo nhóm puzzolan cho chế tạo xi măng puzzolan CEM II có các chỉ tiêu hóa học và cơ lý phù hợp với quy định EN 197-1.

Tài liệu tham khảo

- [1]. TCVN 6260:2020 Xi măng poóc lăng hỗn hợp.
- [2]. Quyết định số 198/QĐ-TTg ngày 09/02/2018 về việc Phê duyệt Đề án Hoàn thiện hệ thống tiêu chuẩn, quy chuẩn kỹ thuật xây dựng.
- [3]. Quyết định số 390/QĐ-BXD ngày 12/05/2022 về việc Phê duyệt Định hướng và Kế hoạch biên soạn, hoàn thiện hệ thống tiêu chuẩn quốc gia ngành xây dựng đến năm 2030 (thuộc thẩm quyền, phạm vi quản lý nhà nước của Bộ Xây dựng).
- [4]. EN 197-1:2011 Cement - Part 1: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [5]. Le Maitre, R. W, Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Cambridge University Press, 2002.
- [6]. Nguyễn Văn Hoan, Báo cáo tổng kết dự án SNKT cấp Bộ Xây dựng "Điều tra, khảo sát các nguồn chất thải công nghiệp làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng" Viện Vật liệu xây dựng, 2024.
- [7]. EN 196-3:2016 Methods of testing cement - Part 3: Determination of setting times and soundness.
- [8]. EN 196-1:2016 Methods of testing cement - Part 1: Determination of strength.
- [9]. TCVN 6882:2016 Phụ gia khoáng cho xi măng.
- [10]. EN 196-2:2013 Method of testing cement - Part 2: Chemical analysis of cement.
- [11]. EN 451-1:2017 Method of testing fly ash - Part 1: Determination of free calcium oxide content.