

Nghiên cứu ảnh hưởng của xỉ phốt pho đến tính chất của xi măng

Phạm Hữu Thiên^{1*}, Nguyễn Văn Đoàn¹

¹ Viện Vật liệu xây dựng, Số 235 Nguyễn Trãi, Q. Thanh Xuân, Hà Nội

TỪ KHOÁ

Xi phốt pho
Phụ gia khoáng
Tính chất hỗn hợp
Tính chất cơ lý

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả nghiên cứu về tính chất hỗn hợp và cơ lý của xi măng sử dụng xỉ phốt pho. Công trình đã thực hiện nghiên cứu đánh giá trên loại xỉ phốt pho dạng hạt, đã được gia công nghiền mịn đến độ mịn $> 3500 \text{ g/cm}^3$. Các tính chất của xi măng được đánh giá thông qua các tiêu chuẩn TCVN hiện hành, trong đó chú trọng đến một số chỉ tiêu đánh giá về thời gian đông kết và cường độ của xi măng. Ngoài ra, xi măng sử dụng xỉ phốt pho còn được đánh giá thông qua một số chỉ tiêu khác như lượng nước tiêu chuẩn, tỷ lệ độ chảy, xác định sự thay đổi chiều dài thanh vữa trong dung dịch sulfat. Các nghiên cứu chỉ ra rằng, xi măng sử dụng xỉ phốt pho có chất lượng tương đối tốt gần như tương đồng với xi măng sử dụng xỉ lò cao, đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật để đưa vào ứng dụng thực tế.

KEYWORDS

Phosphorus slag
Mineral additives
Mixed properties
Physical properties

ABSTRACT

This paper presents research results on the composite and mechanical properties of cement using phosphorus slag. The work has carried out an evaluation study on granular phosphorus slag, which has been finely ground to a fineness of $> 3500 \text{ g/cm}^3$. The properties of cement are evaluated through the current TCVN standards, which focus on a number of criteria to evaluate the setting time and strength of cement. In addition, cement using phosphorus slag is also evaluated through a number of other criteria such as standard water content, flow rate, determination of the change in grout rod length in sulfate solution. Studies show that cement using phosphorus slag has relatively good quality, almost similar to cement using blast furnace slag, which meets the technical requirements for practical application.

1. Mở đầu

Xi phốt pho (GPS) là sản phẩm phụ thu được từ quá trình sản xuất phốt pho vàng bằng công nghệ lò điện. Nó được hình thành trong một quá trình liên tục bởi sự kết hợp của quaczit, apatit và than cốc được diễn ra trong lò điện ở nhiệt độ từ 1300 đến 1500 °C. Phụ thuộc vào cách làm mát của xỉ lỏng nó có thể tạo thành xỉ cục được làm nguội chậm bằng không khí và xỉ hạt được làm nguội nhanh bằng nước. Hiện nay, theo thống kê trung bình quá trình sản xuất mỗi tấn phốt pho vàng sẽ phát thải ra môi trường từ 8 đến 10 tấn xỉ. Ở Việt Nam hiện nay có 7 nhà máy, đều tập trung tại KCN Tăng Lông, Bảo Thắng, Lào Cai với tổng công suất thiết kế là 93.800 tấn P/năm tương đương với khoảng 750.000 đến 1.031.000 tấn xỉ phốt pho được xả thải ra môi trường hàng năm. Nguồn phế thải này một phần được sử dụng làm phụ gia khoáng cho sản xuất xi măng và bê tông, một phần làm vật liệu san lấp trong nội bộ nhà máy. Tuy nhiên, lượng sử dụng còn hạn chế do trong xỉ phốt pho chứa hàm lượng P_2O_5 và Flo gây ảnh hưởng xấu đến chất lượng của xi măng và bê tông. Đồng thời, hiện nay, Việt Nam chưa xây dựng một tiêu chuẩn hay chỉ dẫn kỹ thuật nào hướng dẫn sử dụng về loại phế thải này, gây khó khăn cho các đơn vị sản xuất xi măng, bê tông trong việc ứng dụng vào thực tế.

Đối với các nước trên thế giới, lượng xỉ phốt pho phát thải ra hàng năm khoảng 20 triệu tấn/năm, lượng xỉ này chủ yếu tập trung ở

Trung Quốc, trữ lượng chiếm khoảng 75 %, các nước khác như Kazakhstan chiếm khoảng 13 %, Hoa Kỳ khoảng 8 %, các nước Tây Âu chiếm 6 %, Nga khoảng 4 %, và phần còn lại là Ấn Độ. Việc ứng dụng loại xỉ này vào trong quá trình sản xuất xi măng và bê tông đã được thực hiện từ những năm 1963 tại Nga và 1976 tại Trung Quốc. Và hiện nay đối với sản xuất xi măng, do thành phần khoáng đa phần là pha thủy tinh nên xỉ hạt nghiền mịn (GEFPS) được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp xi măng, làm phụ gia thủy lực khi nghiền clanhke xi măng portland (đến 15 %); xi măng portland xỉ (đến 60 %) và xi măng portland xỉ bền sulfat (đến 40 %). Đối với sản xuất bê tông tỷ lệ sử dụng thường từ 20 đến 60 %, với mục đích tận dụng nhiệt thủy hóa thấp và sản phẩm áp dụng thường là bê tông khối lớn như dự án Anchorage của Cầu sông Dương Tử Hàm ở Vũ Hán, Trung Quốc. Ngoài ra, các nước trên thế giới mà đi đầu là Trung Quốc đã có hệ thống tiêu chuẩn về yêu cầu kỹ thuật khi sử dụng loại phế thải như GB/T 26751 “Ground Granulated Electric Furnace Phosphorous Slag Powder Used for Cement and Concrete”, JC/T 740-2006 : “Portland Phosphorous slag cement”, JGJ/T 308-2013: “Technical specification for application of phosphorous slag powder concrete”.

Theo các nghiên cứu trên thế giới chỉ ra rằng, việc sử dụng xỉ phốt pho vào trong quá trình sản xuất xi măng và bê tông giúp nâng cao cường độ, giảm nhiệt thủy hóa, tăng bền nhiệt, chống thấm cho bê tông, đáp ứng nhu cầu tăng tuổi thọ của các công trình, giảm chi phí

* Liên hệ tác giả: phamhuuthienxd96@gmail.com

Nhận ngày 10/10/2022, giải trình ngày 23/11/2022, chấp nhận đăng 11/12/2022

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.6.2021.423>

sản xuất, tăng sức cạnh tranh sản phẩm, bảo vệ môi trường, tiết kiệm tài nguyên thiên nhiên và đảm bảo yêu cầu phát triển dài lâu. Chính vì vậy, việc nghiên cứu ứng dụng rộng rãi xi phốt pho trong sản xuất xi măng tại Việt Nam là rất cần thiết.

2. Vật liệu sử dụng và phương pháp thí nghiệm

2.1 Vật liệu nghiên cứu

2.1.1 Xi măng

Đề tài sử dụng xi măng PC40 Nghi Sơn. Đây là loại xi măng poóc lăng phù hợp theo TCVN 2682:2009. Các chỉ tiêu cơ lý và hóa của xi măng PC40 Nghi Sơn sử dụng trong nghiên cứu được trình bày trong Bảng 1.1, Bảng 1.2 tương ứng.

Bảng 1.1. Các chỉ tiêu cơ lý của xi măng PC40 sử dụng cho nghiên cứu.

STT	Chỉ tiêu kỹ thuật	Đơn vị	Kết quả
1	Độ mịn, theo phương pháp Blaine	cm ² /g	3.800
2	Lượng nước tiêu chuẩn	%	27,5
3	Thời gian đông kết		
	Bắt đầu	phút	120
	Kết thúc	phút	180
4	Cường độ nén		
	3 ngày	MPa	30,8
	28 ngày	MPa	51,2
5	Độ ổn định thể tích, phương pháp Le Chaterlier	mm	0,0

Bảng 1.2. Thành phần hóa của xi măng.

Loại	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaOf
Xi măng PC40 Nghi Sơn	1,23	19,4	3,4	5,2	63,5	1,6	2,3	0,91	0,00	0,45	0,20

Bảng 2.3. Tính chất cơ lý xi phốt pho dạng hạt.

STT	Chỉ tiêu	Đơn vị tính	Kết quả
1	Khối lượng riêng	g/cm ³	2,87
2	Khối lượng thể tích xốp	Kg/m ³	1010
3	Độ hút nước	%	3,6
4	Thành phần hạt, kích thước lỗ sàng:		Lượng sót tích lũy trên từng sàng (%)
	5	%	0
	2,5	%	25,4
	1,25	%	66,1
	0,63	%	85,9
	0,315	%	94,3
5	0,14	%	98,6
	Mô đun độ lớn		3,7

Bảng 2.4. Thành phần hóa của xi phốt pho.

Loại	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Flo	P ₂ O ₅
Xi phốt pho	0,01	40,02	1,21	3,03	43,21	1,92	0,08	0,42	0,19	0,53	1,47	2,45

2.1.4 Nước trộn

Nước sử dụng cho trộn mẫu trong nghiên cứu này là nước máy lấy tại Viện Vật liệu xây dựng. Tính chất của nước phù hợp với tiêu chuẩn TCVN 4506:2012 Nước trộn cho bê tông và vữa -Yêu cầu kỹ thuật.

2.2 Phương pháp nghiên cứu

Công tác thử nghiệm và xác định các tính chất của vật liệu và xi măng được sử dụng chủ yếu theo các phương pháp tiêu chuẩn trong hệ thống TCVN, tiêu chuẩn nước ngoài. Cụ thể như sau:

- Tính chất của xi măng, xi phốt pho, cát iso, nước được xác định theo phương pháp thử được quy định trong tiêu chuẩn như TCVN 2682:2009, GB/T 26751, TCVN 6227, TCVN 4506:2012 tương ứng.

- Tính chất của hỗn hợp xi măng bao gồm lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết, tỷ lệ độ chảy được xác định theo phương pháp thử được quy định trong tiêu chuẩn TCVN 6017, TCVN 11586.
- Tính chất của tính chất xi măng bao gồm cường độ nén được xác định theo phương pháp thử được quy định trong tiêu chuẩn TCVN 6016.
- Độ bền lâu của xi măng bao gồm độ bền trong môi trường sun phát được xác định theo phương pháp thử được quy định trong tiêu chuẩn TCVN 7713.

3. Kết quả nghiên cứu

Nghiên cứu ảnh hưởng của xi phốt pho đến tính chất xi măng được trình bày trong Bảng 3.1.

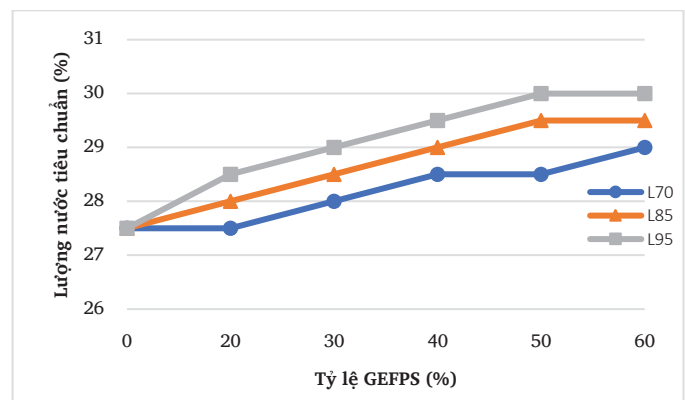
Bảng 3.1. Tính chất cơ lý của chất kết dính sử dụng xi

TT	Ký hiệu CP	Lượng nước tiêu chuẩn (%)	Thời gian đông kết (phút)		Tỷ lệ độ chảy (%)	Cường độ nén (MPa)			
			Bắt đầu	Kết thúc		3 ngày	7 ngày	28 ngày	91 ngày
1	PC40	27,5	115	185	100	30,8	42,2	52,1	58,9
2	L70-20	27,5	145	210	99	22,6	34,1	44,6	54,9
3	L70-30	28	180	240	99	17,2	31,6	47,6	57,2
4	L70-40	28,5	210	295	98,3	16,9	30,7	46,2	56,4
5	L70-50	28,5	250	340	98,2	15,4	28,6	41,2	53,1
6	L70-60	29	295	385	96,8	13,5	24,3	38,6	50,3
7	L85-20	28	140	200	98,7	23,6	36,9	48,3	59,8
8	L85-30	28,5	165	235	98,3	20,9	35,7	51,6	62,3
9	L85-40	29	195	270	97,4	19,5	34,2	50,2	61,4
10	L85-50	29,5	230	310	96,2	18,1	30,1	46,4	59,4
11	L85-60	29,5	265	350	96	15,8	28,4	42,3	57,2
12	L95-20	28,5	130	195	98,5	25,9	39,4	50,3	61,3
13	L95-30	29	145	220	97,9	23,6	37,2	53,4	66,5
14	L95-40	29,5	165	250	97,1	22,7	36,8	52,6	65,1
15	L95-50	29,5	190	285	96,2	20,6	33,2	50,8	63,2
16	L95-60	30	205	320	95,5	18,9	30,7	47,3	60,4

Ghi chú : L70-20 được hiểu là xi phốt pho loại L70, được trộn với tỷ lệ 20 % trong chất kết dính.

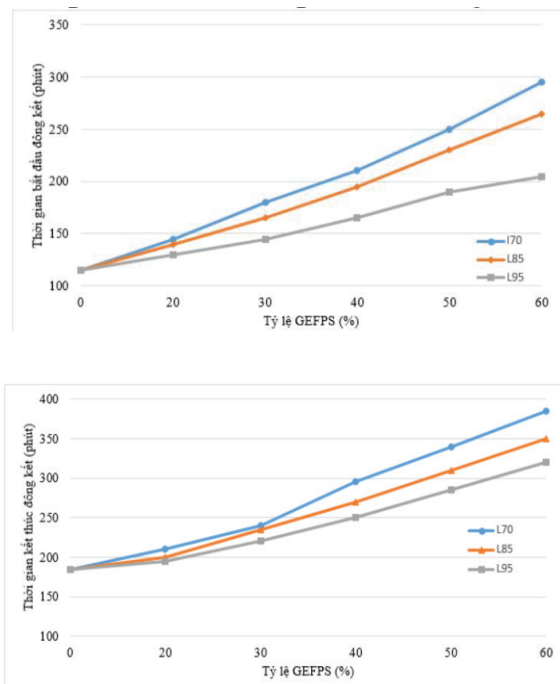
3.1. Ảnh hưởng đến lượng nước tiêu chuẩn

Kết quả thí nghiệm cho thấy rằng, lượng nước tiêu chuẩn có xu hướng tăng nhẹ khoảng từ 1 đến 2,5 % khi tăng hàm lượng xi trong chất kết dính đến 60 %. Nguyên nhân dẫn đến hiện tượng tăng lượng nước tiêu chuẩn khi sử dụng chất kết dính chứa GEFPS có thể giải thích do khối lượng riêng của xi nhỏ hơn xi măng pooclang dẫn đến thể tích của pha rắn trong hồ xi măng xi lớn hơn so với hồ xi măng pooclang do đó để đạt được cùng độ dẻo của hồ xi măng theo yêu cầu thì lượng nước trộn sẽ tăng lên. Ngoài ra khi tăng độ mịn ở cùng tỷ lệ trộn, lượng nước cũng có xu hướng tăng nhưng không đáng kể chỉ dao động khoảng từ 0 đến 0,5 %.



Hình 3.1. Ảnh hưởng của GEFPS đến lượng nước tiêu chuẩn của CKD.

3.2. Ảnh hưởng đến thời gian đông kết



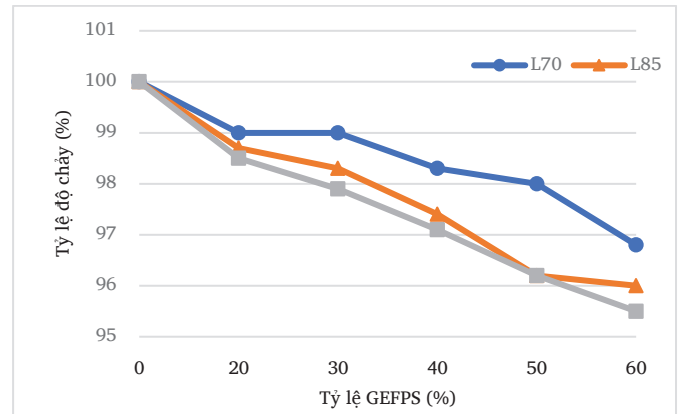
Hình 3.2. Ảnh hưởng của GEFPS đến thời gian đông kết của CKD

Kết quả thí nghiệm cho thấy, thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của xi đều kéo dài hơn rất nhiều so với mẫu đối chứng xi măng. Ngoài ra, thời gian đông kết của các mẫu cơ bản tỷ lệ thuận với hàm lượng xi trong chất kết dính. Mức độ tăng thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết tương ứng khoảng (115 – 205) phút và (135-250) phút so với mẫu xi măng đối chứng. Nguyên nhân do trong xi GEFPS có chứa các nguyên tố P_2O_5 , Flo khi được hòa tan chúng tham phản ứng với Ca^{2+} trong dung dịch nước tạo thành các chất không hòa tan như canxi photphat, canxi florua và apatit gốc flo. Chúng tích tụ trên bề mặt của các hạt xi măng và cản trở sự hòa tan bình thường của Ca^{2+} từ đó quá trình phản ứng bình thường của xi măng bị chậm lại, và tốc độ phản ứng hòa tan giảm, dẫn đến quá trình thủy hóa chậm hơn. Tuy nhiên, khi cải thiện độ mịn ở cùng tỷ lệ trộn thì thời gian đông kết có xu hướng giảm khoảng (20 - 80) phút và (10 - 110) phút. Khi so sánh thời gian đông của xi măng sử dụng xi theo tiêu chuẩn TCVN 6260:2020 “Xi măng pooclang hỗn hợp” thì hầu hết các mẫu đều thỏa mãn theo yêu cầu kỹ thuật đặt ra với thời gian bắt đầu đông kết không nhỏ hơn 45 phút và thời gian kết thúc không lớn hơn 420 phút.

3.3. Ảnh hưởng đến tỷ lệ độ chảy

Kết quả xác định tỷ lệ độ chảy của mẫu vữa sử dụng xi GEFPS cho thấy rằng, các mẫu vữa sử dụng xi nghiền đều có độ chảy thấp hơn so với mẫu vữa đối chứng và tỷ lệ nghịch với hàm lượng xi có trong chất kết dính, tỷ lệ độ chảy giảm hơn so với mẫu đối chứng dao động trong khoảng từ 0 – 4,5 %. Điều này giải thích do tăng thể tích lượng

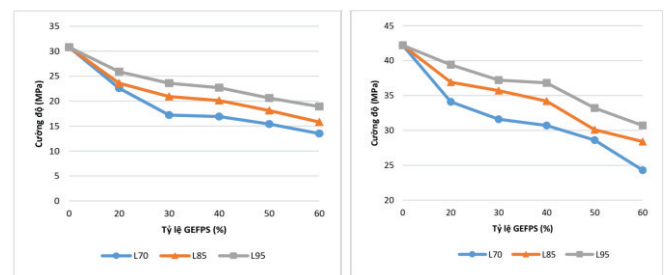
hồ chất kết dính do khối lượng riêng của xi thấp hơn so với xi măng. Khi so sánh với tiêu chuẩn GB/T 26751:2011 “Ground granulated electric furnace phosphours slag powder used for cement and concrete” về chỉ tiêu tỷ lệ độ chảy, tất cả các mẫu vữa sử dụng xi GEFPS đều thỏa mãn yêu cầu kỹ với tỷ lệ độ chảy không bé hơn 95 % so với mẫu vữa đối chứng.



Hình 3.3. Ảnh hưởng của GEFPS đến tỷ lệ độ chảy của vữa

Kết quả xác định tỷ lệ độ chảy của mẫu vữa sử dụng xi GEFPS cho thấy rằng, các mẫu vữa sử dụng xi nghiền đều có độ chảy thấp hơn so với mẫu vữa đối chứng và tỷ lệ nghịch với hàm lượng xi có trong chất kết dính, tỷ lệ độ chảy giảm hơn so với mẫu đối chứng dao động trong khoảng từ 0 đến 4,5 %. Điều này giải thích do tăng thể tích lượng hồ chất kết dính do khối lượng riêng của xi thấp hơn so với xi măng. Khi so sánh với tiêu chuẩn GB/T 26751:2011 “Ground granulated electric furnace phosphours slag powder used for cement and concrete” về chỉ tiêu tỷ lệ độ chảy, tất cả các mẫu vữa sử dụng xi GEFPS đều thỏa mãn yêu cầu kỹ với tỷ lệ độ chảy không bé hơn 95 % so với mẫu vữa đối chứng.

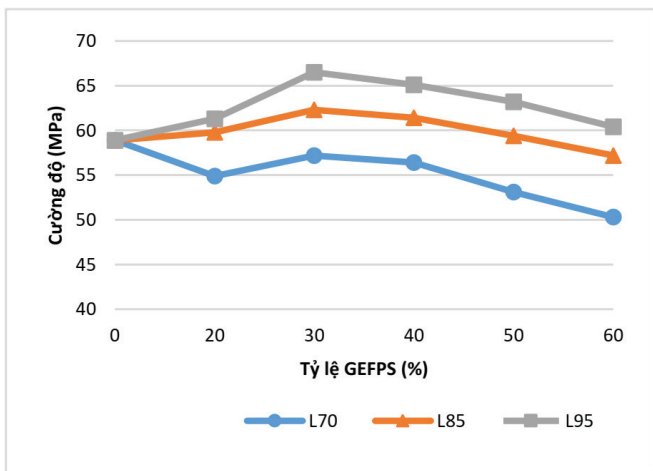
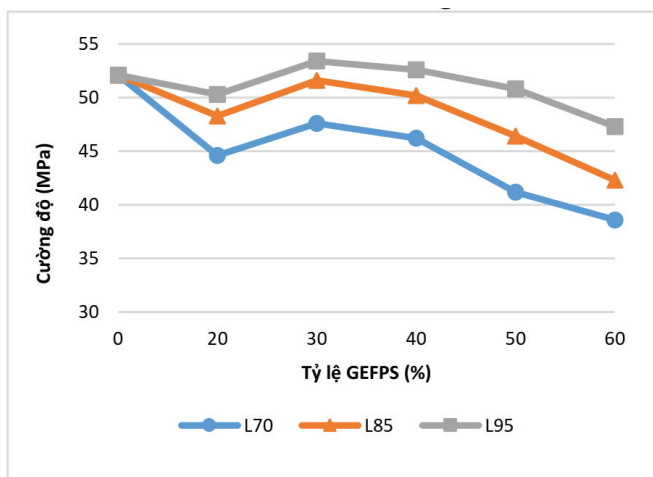
3.4. Ảnh hưởng đến cường độ nén



Hình 3.4. Ảnh hưởng của GEFPS đến cường độ 3 và 7 ngày của CKD.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, ở tuổi 3 ngày các mẫu xi đều có cường độ thấp hơn tương đối nhiều so với mẫu đối chứng, tuy nhiên đa số các mẫu đặc biệt là các mẫu sử dụng xi có độ mịn lớn hầu như đều có cường độ lớn hơn 18 MPa phù hợp với mức quy định tối thiểu với xi măng poóc lăng hỗn hợp PCB40 theo TCVN 6260:2020 và hoạt tính

cường độ khi trộn với tỷ lệ 30 % xi không bé hơn 50 %, phù hợp với mức quy định tối thiểu của xi phốt pho nghiền mịn sử dụng cho xi măng và bê tông theo GB/T 26751:2011. Đến tuổi 7 ngày thì các mẫu xi vẫn có cường độ thấp hơn so với mẫu đối chứng, tuy nhiên mức độ giảm đã được thu hẹp đáng kể dao động chủ yếu trong khoảng 70 - 90 %. Ở tuổi 28 ngày và 91 ngày, hầu hết các mẫu đều cho cường độ xấp xỉ bằng hoặc lớn hơn mẫu đối chứng, mức độ tăng phụ thuộc vào tỷ lệ xi nghiền, cơ bản cường độ đạt cao nhất ở tỷ lệ 30 - 40 %. Chỉ tiêu hoạt tính cường độ của các mẫu xi nghiền cứu phù hợp với mức quy định L70, L85 và L95 đối với xi phốt pho nghiền mịn dùng cho xi măng và bê tông theo tiêu chuẩn GB/T 26751:2011. Các mẫu chất kết dính hỗn hợp PC40-GEFPS ở tỷ lệ 20 - 60 % cơ bản đều đáp ứng được mức quy định cường độ tối thiểu ở tuổi 3 ngày và 28 ngày theo TCVN 6260:2020.



Hình 3.5. Ảnh hưởng của GEFPS đến cường độ 28 và 91 ngày của CKD.

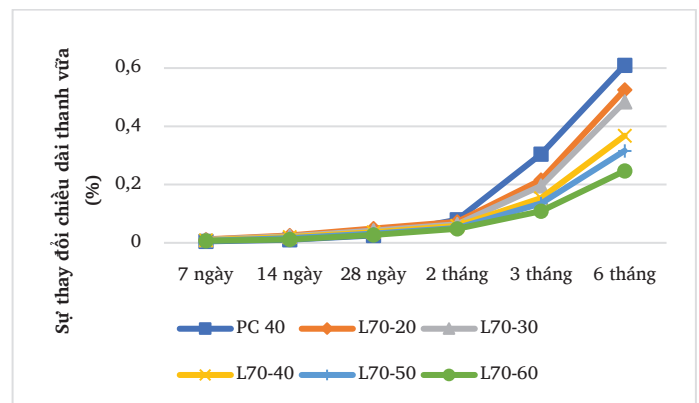
3.5. Ảnh hưởng đến độ nở trong dung dịch sulfat

Nghiên cứu ảnh hưởng của xi phốt pho đến độ nở trong dung dịch sulfat của chất kết dính được trình bày tại Bảng 3.2.

Bảng 3.2. Độ nở trong dung dịch sulfat của chất kết dính.

TT	Ký hiệu CP	Sự thay đổi chiều dài thanh vữa, %					
		7 ngày	14 ngày	28 ngày	2 tháng	3 tháng	6 tháng
1	PC40	0,05	0,011	0,025	0,079	0,305	0,610
2	L70-20	0,012	0,025	0,049	0,072	0,216	0,525
3	L70-30	0,011	0,023	0,042	0,064	0,196	0,484
4	L70-40	0,09	0,02	0,036	0,058	0,154	0,368
5	L70-50	0,07	0,016	0,032	0,051	0,135	0,316
6	L70-60	0,07	0,012	0,027	0,048	0,109	0,247

Từ kết quả thí nghiệm cho thấy, độ nở của thanh vữa tăng lên theo thời gian ngâm mẫu với tất cả các mẫu CKD thử nghiệm. Độ nở thanh vữa có xu hướng giảm khi tăng hàm lượng GEFPS, mức độ giảm tùy vào thời gian đo. Khi so sánh với mẫu đối chứng, ở các tuổi ngắn ngày độ nở của các mẫu CKD chứa xi lớn hơn, tuy nhiên ở tuổi dài ngày lại có xu hướng giảm, thậm chí ở tương đối đáng kể. Nguyên nhân do khi CKD làm việc trong môi trường sun phát, các muối sun phát có khả năng phản ứng với các khoáng thủy hóa chứa nhôm của xi măng tạo nên các khoáng ettringite gây nở thể tích hoặc bản thân các ion sun phát phản ứng với ion Ca^{2+} trong đá xi măng tạo thạch cao cũng gây nở thể tích. Các quá trình này đều tạo ra các khoáng gây nở thể tích làm nguyên nhân gây hiện tượng nứt, ăn mòn dẫn đến suy giảm cường độ của CKD. Ở tuổi ngắn ngày, các sản phẩm thủy hóa của mẫu xi được hình thành rất ít, dẫn đến độ đặc chắc kém, nên SO_4^{2-} giẽ giàng xâm nhập gây ra hiện tượng nở lớn hơn so với mẫu đối chứng. Tuy nhiên, ở các tuổi dài ngày, khi sản phẩm thủy hóa đã hầu như được hình thành hết, dẫn đến mẫu có độ đặc chắc lớn hơn, từ đó giảm được sự xâm phạm SO_4^{2-} và giảm được đo nở trong mẫu.



Hình 3.6. Ảnh hưởng của GEFPS đến độ nở trong dung dịch sulfat của CKD.

4. Kết luận

Qua qua trình thí nghiệm ảnh hưởng của xi GEFPS đến tính chất của xi măng có thể đưa ra nhận xét như sau : Hàm lượng sử dụng GEFPS ảnh hưởng đến tính chất của xi măng, cụ thể khi tăng hàm lượng

sử dụng GEFPS trong xi măng từ (20 - 60) % lượng nước tiêu chuẩn tăng từ 1 - 2,5 %, tỷ lệ độ chảy có xuống giảm từ (0 - 4,5) %, thời gian đông kết có xu hướng tăng mạnh, thời gian bắt đầu đông kết tăng từ (115 – 205) phút và tăng từ (135 - 250) phút đối với thời gian kết thúc đông kết, cường độ nén có xu hướng giảm dần ở tuổi ngắn ngày, tuy nhiên ở tuổi dài 28 và 91 ngày, cường độ nén của mẫu xi măng xi tốt hơn so với mẫu đối chứng, tỷ lệ dùng tối ưu trong khoảng 30 – 40 %. Và độ bền cũng được cải thiện thể hiện qua độ nở trong dung dịch sulfat của CKD.

Tài liệu tham khảo

- [1]. Min Pang, Zhengping Sun, Ming Chen, 2020. Influence of Phosphorus Slag on Physical and Mechanical Properties of Cement Mortars.
- [2]. Liping Zhu, 2019. Study on Phosphorus Slag Activation Technology and Preparation of Phosphate Slag-Based Cementitious Materials.
- [3]. HE Xingyang, YE Qing, Yang Jin, 2018. Physico-chemical Characteristics of Wet-milled Ultrafine-granulated Phosphorus Slag as a Supplementary Cementitious Material.
- [4]. J. Tao, Present status and development prospect of yellow phosphorus industry in China, Inorg. Chem. Ind. 40 (2008) 1–5.