

TÁI CHẾ XỈ THÉP LÒ HỒ QUANG ĐIỆN LÀM THÀNH PHẦN PHỤ GIA KHOÁNG XI-MĂNG

KS. NGUYỄN VINH PHƯỚC, ThS. **LÊ THỊ DUY HẠNH**, ThS. **HUỖNH NGỌC MINH**,
ThS. **LÊ MINH SƠN**, ThS. **NGUYỄN THÁI HÒA**, TS. **NGUYỄN KHÁNH SƠN**
Trường Đại học Bách Khoa Tp. Hồ Chí Minh

Tóm tắt: Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu việc tái chế xỉ thép để làm phụ gia cho xi-măng và bê-tông. Xỉ thép lò hồ quang điện (xỉ EAF) được lấy từ nhà máy sản xuất thép Đồng Tiến, tỉnh Bà Rịa - Vũng Tàu. Thành phần hóa của xỉ thép dao động trong khoảng rộng, bao gồm hàm lượng lớn CaO tự do (>31 %), MgO (>7 %), FeO – Fe₂O₃ (>35-50 %) và sắt kim loại còn dư. Hàm lượng các khoáng có tính thủy lực như C₃S, C₂S thấp và nhỏ hơn nhiều so với xi-măng Portland. Hoạt tính pozzolanic của xỉ thép ở mức trung bình theo tiêu chuẩn phân loại. Sau khi nghiền xỉ đến kích thước 90µm (Blaine 3400 cm²/g), xi-măng được trộn với xỉ trong đó chứa 10 đến 40% khối lượng xỉ theo hai hệ thành phần: xỉ thép - xi-măng Portland, xỉ thép và xỉ hạt lò cao (xỉ GBFS) - xi-măng Portland. Các tính chất ở giai đoạn đầu của quá trình thủy hóa và ở tuổi dài ngày của các mẫu vữa chế tạo được phân tích đánh giá. Kết quả sơ bộ cho thấy hàm lượng sử dụng 20 % xỉ trong xi-măng hỗn hợp xỉ là thích hợp với yêu cầu đặc trưng cơ lý - ăn mòn. Mặt khác, hỗn hợp 20 % xỉ thép và 20 % xỉ GBFS có thể được xem xét trong ứng dụng thực tế. Cường độ chịu lực của mẫu được đánh giá tốt trong môi trường sunphat, và axit mạnh. Để cải thiện tính thủy lực của xỉ thép, có thể cần thiết điều chỉnh thành phần hóa và xử lý nhiệt phối liệu mới đến trạng thái nóng chảy. Các đặc trưng thành phần khoáng của xi-măng chế tạo từ xỉ được thảo luận. Việc chế tạo loại clinker xi-măng xỉ mới này có thể là một hướng nghiên cứu xử lý xỉ thép trong chế tạo clinker xi-măng Portland hoặc tương đương.

1. Giới thiệu

Xỉ thép là một phụ phẩm của quá trình luyện sắt (gang hoặc thép phế liệu) thành thép nóng chảy trong lò luyện. Quá trình này nhằm mục đích loại bỏ các tạp chất như Al, Si, P,... để sản phẩm thép đạt được các tính chất cơ lý cần thiết. Lượng xỉ thải ra trong quá trình này chiếm khoảng 15% khối lượng sản phẩm thép [1]. Ở nước ta, theo ước tính có khoảng 1-1,5 triệu tấn xỉ thép thải ra mỗi năm [2] từ các nhà máy sản xuất thép lớn. Các bãi chất thải rắn này chiếm

chỗ trên diện tích đất rất lớn và dẫn đến tác động môi trường nghiêm trọng với hàm lượng bụi lớn và rỉ sét, kim loại nặng. Vì vậy, việc tái chế xỉ thép được đánh giá là thực sự cần thiết để đáp ứng đồng thời mục tiêu về kinh tế lẫn môi trường. Để tái chế ở quy mô lớn, xỉ thép có thể được sử dụng như chất độn xi-măng hoặc cốt liệu san lấp nền hay cốt liệu cho bê-tông nhựa đường [1,3]. Cốt liệu xỉ thép làm san lấp nền giúp cải thiện cơ tính và tính bền nhờ phản ứng kết dính khi gặp nước, bùn. Tuy nhiên nhìn chung trong số các trường hợp ứng dụng thực tế hiện nay đều không tận dụng hết các tính chất của xỉ từ quan điểm khoa học vật liệu. Hơn 90% lượng xỉ vẫn đang đổ đống trong bãi thải tại chỗ trong các nhà máy hay chôn lấp sâu.

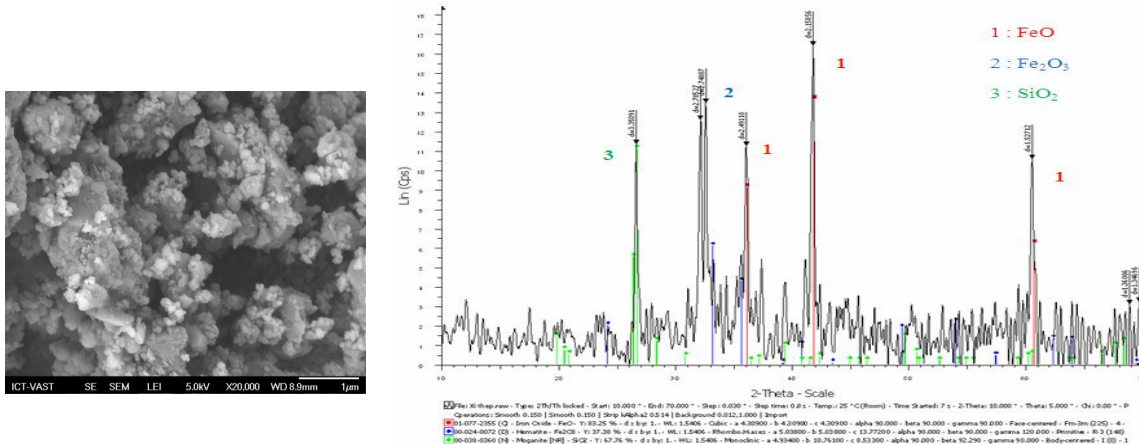
Một ví dụ rất thành công về tái chế xỉ có thể được đề cập là trường hợp xỉ GBFS. Loại xỉ này được nghiền phối trộn trực tiếp vào xi-măng Portland nhằm chế tạo xi măng xỉ. Theo tiêu chuẩn ASTM, xi-măng xỉ loại IS (25-70 % xỉ) hoặc S (trên 70% xỉ) được mô tả là ít tỏa nhiệt, chậm phát triển cường độ. Xi-măng xỉ có tính kháng ăn mòn cao trong các môi trường đặc biệt ở dài ngày. Kỹ thuật làm lạnh nhanh dòng xỉ lỏng từ đáy lò ở 1400-1600°C (phun trực tiếp khí lạnh hoặc tia nước) để ngăn chặn sự kết tinh và đồng thời tạo ra pha thủy tinh trong các hạt xỉ rắn. Chính quá trình tạo hạt này tạo nên đặc trưng tính thủy lực cho xỉ GBFS cũng như tính dòn dễ nghiền nhờ lượng lớn pha thủy tinh [4]. Đối với xỉ thép EAF có tính thủy lực cao có thể được nghiền chung với clinker xi-măng tương tự như với xỉ GBFS. Thêm vào đó, để cải thiện tính chất của xỉ hoạt tính thủy lực kém, chúng tôi thực nghiệm kỹ thuật clinker hóa xỉ có bổ sung các nguyên liệu khác có thành phần thích hợp. Nguồn nhiệt của mỏ hàn oxy-axetylen được sử dụng cho tiếp xúc trực tiếp trên phối liệu để đạt đến trạng thái nóng chảy. Xỉ lỏng được làm lạnh nhanh trong nước và làm nguội tự nhiên trong không khí. Sản phẩm clinker sau đó được phân tích bằng XRD, SEM, và FTIR. Chúng tôi so sánh clinker xỉ với xi-măng Portland về thành phần khoáng, thời gian đông rắn, cường độ nén ở 3 và 7 ngày tuổi. Dựa trên kết quả thu được, phương pháp

tổng quát nhằm tái chế xỉ thép làm vật liệu xây dựng sẽ được trình bày và thảo luận.

2. Đặc tính thủy lực của xỉ EAF

Xỉ dạng tảng lớn sau giai đoạn làm nguội tự nhiên trong không khí trên bãi thải nhà máy, được đập sơ bộ qua máy đập hàm. Sản phẩm phẩm được tiếp tục lưu trữ ngoài trời và phun nước nhằm ổn định thể tích. Trong hầu hết các trường hợp, xỉ thép được coi

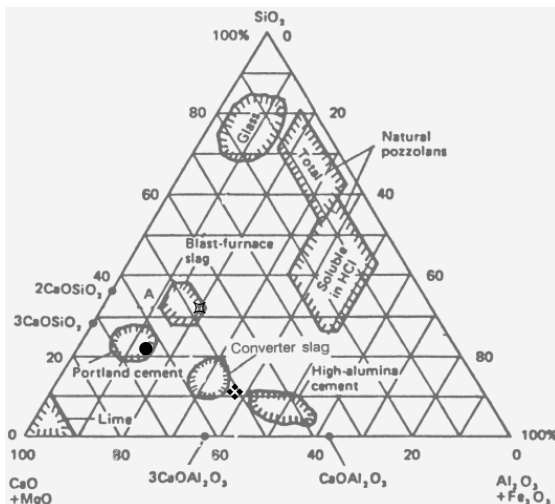
là kết tinh kém và bao gồm một lượng lớn pha vô định hình [5]. Trên hình 1 (bên phải), phổ phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) của mẫu xỉ Đồng Tiến (ĐT) biểu hiện đặc trưng phổ phức tạp với nhiều đỉnh chồng lấp. Các đỉnh đặc trưng này là của các pha tinh thể có trong xỉ thép hoặc từ thép phế liệu, như quartz SiO_2 , wustite FeO và hematite Fe_2O_3 ... Xỉ EAF Đồng Tiến có hàm lượng oxit sắt cao, dung dịch rắn của sắt oxit thường là một trong những pha khoáng chính nổi bật.



Hình 1. Ảnh SEM (bên trái) và phổ XRD của xỉ thép Đồng Tiến (bên phải)

Thành phần hóa của xỉ EAF ĐT được trình bày trên bảng (hình 2 bên phải). Theo đó, $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO là những thành phần oxit chính, tương ứng 35-40, 22-60, 6-34, 3-14 và 3-13 phần trăm theo khối lượng. Các thành phần phụ khác bao gồm tạp chất khác như MnO , SO_2 . Thành phần

CaO có thể tồn tại trong cả dạng tinh thể kết tinh silicate calcium và vôi tự do [5],[6]. Vôi tự do thường chuyển thành portlandite và gây ra sự mất ổn định thể tích của các cốt liệu xỉ. Kết quả thành phần hóa được biểu thị trực quan trên giản đồ pha ba cấu tử $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ (tài liệu tham khảo [7]).



Hình 2. Thành phần hóa của xỉ thép ĐT (♦), GBFS (♣) và OPC (●) trên giản đồ pha ba cấu tử $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

		Xỉ ĐT (❖)	GBFS (♣)	OPC (●)
% theo khối lượng Oxit	CaO	35,98	39,50	64,80
	SiO ₂	14,85	35,40	20,99
	Al ₂ O ₃	6,58	15,50	4,90
	Fe ₂ O ₃ /FeO	12,09 /15,25	1,30	3,58
	MgO	5,19	3,60	2,12
	Thành phần khác	10,06	4,70	3,61

Theo tương quan, chúng tôi đánh giá vị trí của xỉ ĐT (❖), GBFS (⌘) so với thành phần tham khảo của xi-măng Portland (●) trên hình 3. Xỉ ĐT cách khá xa vùng xi-măng Portland. Chúng ta có thể giải thích bởi hàm lượng rất cao của sắt và oxit sắt trong mẫu xỉ EAF ĐT. Mặt khác, hàm lượng các oxit $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ trong xỉ GBFS và xi-măng Portland khá tương đồng, như vậy xỉ GBFS tương thích trong sản phẩm xi-măng hỗn hợp.

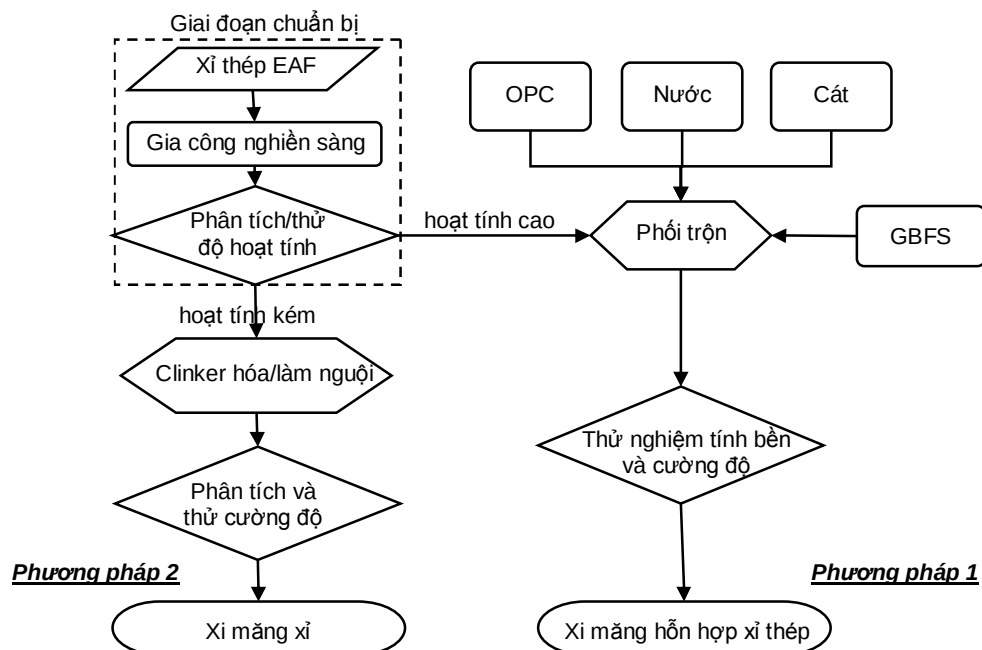
Trước khi được đánh giá như một loại vật liệu phụ gia khoáng cho xi-măng, chỉ số hoạt tính cường độ của xỉ EAF ĐT phải đạt cao hơn giá trị chấp nhận được 75% theo yêu cầu của TCVN 6882:2001. Cường độ của hai mẫu thử ở 7 ngày lần lượt là 30,1MPa (mẫu xi-măng Portland tham khảo) và 28,5MPa (mẫu thay thế 10% xi-măng Portland bằng xỉ EAF Đồng Tiến). Chỉ số 94,5% (>75%) từ tỉ số giá trị cường độ này cho thấy hoàn toàn đáp ứng yêu cầu TCVN. Theo TCVN 3735-1982, hoạt tính pozzolanic của xỉ được đo bằng khả năng phản ứng của silica trong xỉ với vôi. Kết quả thu được là 71,82mg CaO/1g

xỉ cho thấy độ hoạt tính trung bình của xỉ thép EAF trong thang đo các loại phụ gia khoáng hoạt tính. Ngoài ra, tác dụng lấp đầy làm giảm độ xốp của hạt xỉ thép nghiền mịn có thể góp phần làm tăng cường độ mẫu xi-măng hỗn hợp [8, 9].

3. Nguyên liệu và phương pháp thực nghiệm

3.1 Sơ đồ thực nghiệm

Hình 3 dưới đây trình bày các bước tiến hành thực nghiệm của quá trình xử lý tái chế xỉ. Xỉ thép sau khi qua giai đoạn gia công cơ học, phân loại có thể tiến hành theo hai hướng sử dụng tái chế. Mục đích của phương pháp thứ nhất bao gồm việc phối trộn vào hệ thành phần xi-măng Portland - xỉ thép EAF và xỉ GBFS. Mục đích của phương pháp thứ hai nhằm xác định ảnh hưởng của thành phần phối liệu, điều kiện xử lý nhiệt trên vi cấu trúc và thành phần khoáng của sản phẩm clinker xỉ thép. Kết quả thử nghiệm có thể gợi ý một quá trình clinker hóa thực tế dòng xỉ thép nóng chảy từ lò điện hồ quang tương tự như kỹ thuật chế tạo xỉ GBFS từ lò cao.



Hình 3. Nghiên cứu thực nghiệm tái chế xỉ thép theo 2 phương pháp

3.2 Nguyên liệu (phương pháp 1)

Xỉ EAF Đồng Tiến được sử dụng cho việc phối trộn sau khi sàng qua sàng 90µm. Theo kết quả phân tích trên đây, xỉ EAF Đồng Tiến có hoạt tính thủy lực và hoạt tính pozzolanic được đánh giá ở mức độ

trung bình và phù hợp phối trộn vào xi-măng để chế tạo sản phẩm xi măng hỗn hợp.

Xi-măng Portland PC40 và xỉ GBFS dùng trong nghiên cứu này được cung cấp bởi công ty xi-măng Hà Tiên 1 (Phú Hữu, Quận 9), đáp ứng đầy đủ tiêu

chuẩn để sử dụng cho xi-măng hỗn hợp Portland xi theo yêu cầu của TCVN 4315 : 2006.

Cát tiêu chuẩn được sử dụng trộn mẫu vữa xi-măng phù hợp với TCVN 6227:1996, module độ lớn trung bình là 2,9. Nước cũng được sử

dụng đáp ứng theo yêu cầu của TCVN 4506-1987 là nước máy sạch. Bảng 2 trình bày thành phần hỗn hợp phối trộn của xi thép EAF, xi-măng Portland và xi GBFS trong loạt mẫu chế tạo thử nghiệm.

Bảng 2. Công thức thành phần của mẫu vữa cho thử nghiệm

Tên mẫu	% Xi ĐT	% GBFS	% OPC	Nước /Hỗn hợp	Cát /Hỗn hợp	Điều kiện dưỡng hộ trong môi trường
S0	0		100	0,4	3	Thường + Ăn mòn
S10	10		90	0,4	3	Thường
S20	20		80	0,4	3	Thường + Ăn mòn
S30	30		70	0,4	3	Thường
S40	40		60	0,4	3	Thường + Ăn mòn
SG20	20	20	60	0,4	3	Thường + Ăn mòn
G40		40	60	0,4	3	Thường + Ăn mòn

Thực nghiệm các tính chất đặc trưng và sự ảnh hưởng của xi thép ở tuổi sớm và dài ngày được thực hiện trên các thanh mẫu vữa hình trụ 40x40x160mm. Điều kiện dưỡng hộ cho mẫu ở cả môi trường bình thường và ăn mòn tương ứng với các chỉ tiêu thử nghiệm cường độ và tính bền.

3.3 Vật liệu (phương pháp 2)

Thành phần nguyên liệu cho quá trình clinker hóa xi thép bao gồm xi thép Đồng Tiến, đá vôi và nhôm hydroxit. Đá vôi được lấy từ mỏ Thanh Lương - Bình

Phước, nghiền mịn và tiến hành phân tích thành phần hóa (phương pháp XRF-SPECTRO XEPOS). Trong nghiên cứu sơ bộ này, để tránh các tạp chất có thể có, chúng tôi chọn sản phẩm nhôm hydroxit công nghiệp để cung cấp thành phần Al_2O_3 trong bài toán phối liệu. Thực tế sản xuất, nhờ kiểm soát tốt các thông số công nghệ có thể lựa chọn các nguyên liệu tự nhiên, phụ phẩm hay thậm chí là chất thải giàu nhôm như bauxite. Thành phần hóa của nhôm hydroxit được phân tích bằng phương pháp XRF.

Bảng 3. Thành phần hóa và công thức phối liệu chế tạo clinker xi-măng xi thép

	% khối lượng của oxit trong nguyên liệu					% khối lượng nguyên liệu trong phối liệu
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	
Đá vôi	91,24	1,97	-	-	3,77	26,63
Nhôm hydroxide	-	-	63,03	-	0,23	10,52
Xi EAF ĐT	37,48	14,85	6,58	12,09	5,19	62,85

Mục tiêu của việc clinker hóa xi thép trong phương pháp 2 là cải thiện tính thủy lực xi-măng hay khả năng thủy hoá tạo cường độ. Phối liệu được tính bằng cách sử dụng lý thuyết thành phần của xi-măng Portland [4], [7].

4. Kết quả đánh giá tính chất của xi-măng hỗn hợp xi thép

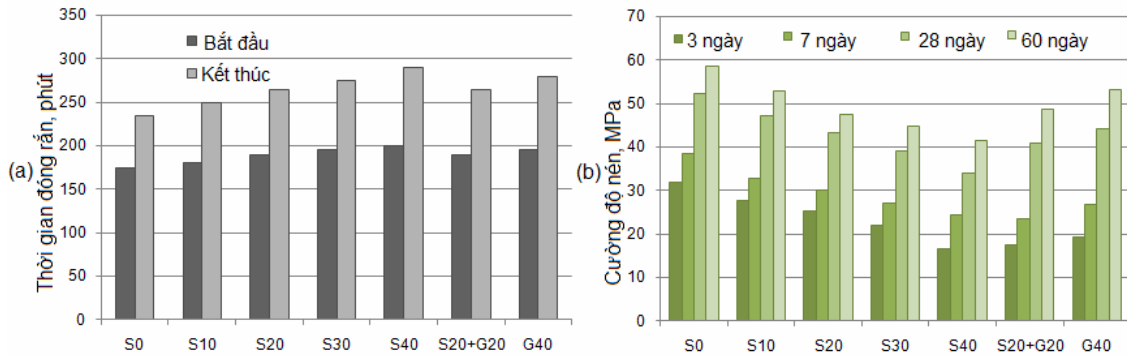
Xi thép phối trộn vào xi-măng với tỷ lệ khác nhau từ 10-40% có thể thay đổi hoàn toàn tính chất của vữa xi-măng được khảo sát.

4.1 Ở tuổi sớm ngày (trạng thái vữa tươi)

Lượng nước nhào trộn xi-măng đóng vai trò đảm bảo đủ cho phản ứng hydrat hóa và đồng thời giúp duy trì khả năng thi công của vữa xi-măng. Kết quả khảo sát cho thấy lượng nước tiêu chuẩn của vữa xi-măng giảm theo tỷ lệ xi thép thay thế trong khoảng 10 đến 40%. Ở tỷ lệ thay thế 40% xi thép, kết quả của giảm nước cao nhất đạt khoảng 9,8%. Ngược lại, không có sự khác biệt về độ giảm nước của các mẫu G40 (thay thế 40% xi GBFS) và mẫu chuẩn xi-măng S0. Như vậy rõ ràng xi GBFS là một thành phần có hoạt tính thủy lực cao trong xi-măng hỗn hợp. Xi thép EAF có hoạt tính thấp thấy rõ so với xi GBFS và xi-măng Portland.

Thời gian đóng rắn của hồ xi-măng được ghi nhận bằng dụng cụ Vicat theo tiêu chuẩn TCVN 3735-82/ASTM C618 -92. Đối với nhóm mẫu có phối trộn xỉ thép, thời gian bắt đầu và kết thúc đóng rắn đều kéo dài hơn so với mẫu chuẩn chỉ chứa xi-măng Portland. Hàm lượng xỉ thép thay thế càng

lớn, khoảng thời gian ninh kết càng kéo dài (hình 4a). Đối với mẫu chứa xỉ GBFS cũng được ghi nhận có thời gian bắt đầu và kết thúc ninh kết tăng so với mẫu chuẩn S0, nhưng xét về tương quan cho thấy mức tăng vừa phải so với những mẫu có chứa xỉ thép.



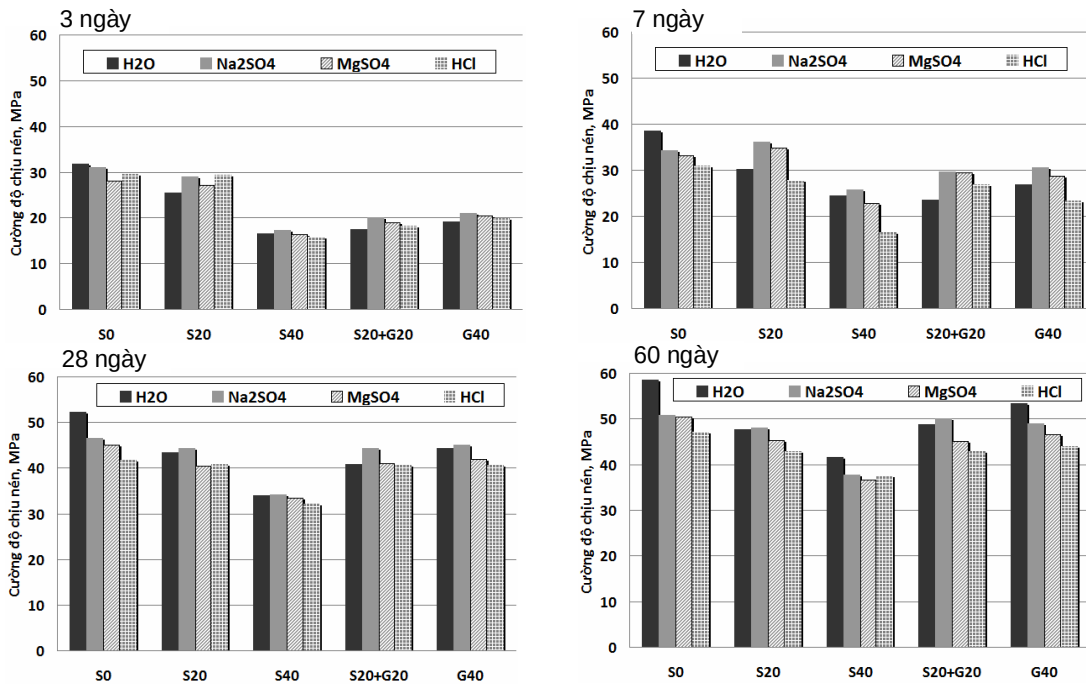
Hình 4. (a) Kết quả đo thời gian ninh kết và (b) cường độ chịu nén mẫu vữa ở 3, 7, 28 và 60 ngày tuổi

4.2 Ở tuổi dài ngày (trạng thái vữa đóng rắn)

Hình 4b cho thấy quá trình phát triển cường độ theo thời gian một cách bình thường của mẫu chuẩn 100% xi-măng S0. Đối với tất cả các mẫu xi-măng xỉ hỗn hợp đều cho thấy khả năng cải thiện tính chịu nén ở tuổi dài ngày, đặc biệt là 28 và 60 ngày. Ở thời điểm 3 ngày tuổi chỉ có khoảng chênh lệch nhỏ giữa cường độ chịu nén của mẫu G40 và S40 nhưng sau 60 ngày tuổi mẫu G40 đạt được cường độ rất cao so với S40. Các mẫu S10, S20, S30, S40 biểu hiện rõ ràng quá trình phát triển cường độ ở dài ngày. Xét về giá trị cường độ chịu lực, mẫu S20 (thay thế 20% xỉ thép) là thích hợp cho xi-măng xỉ thép hỗn hợp, đặc biệt là khi có thêm vào 20% xỉ GBFS. Quan sát đặc trưng vi cấu trúc sản phẩm do phản ứng thủy hóa của xỉ có khác biệt so với xi-măng Portland. Sau 28 ngày tuổi, vi cấu trúc đặc trưng của xi-măng kết hợp các sản phẩm hydrat hóa của C-S-H và các hạt xỉ thép điền đầy lỗ xốp mao quản [10]. Ngoài ra, theo Wang và cộng sự [11], sự có mặt của xỉ GBFS còn giúp hình thành thêm sản phẩm C-S-H nhiều hơn bởi việc kết hợp với sản phẩm thủy hóa chính C-H của xỉ.

Thêm vào đó, chúng tôi tiến hành các thí nghiệm mẫu trong môi trường chứa tác nhân ăn mòn hóa học để đánh giá độ bền của vữa xi-măng hỗn hợp. Ba loại

môi trường ăn mòn Na_2SO_4 5%, MgSO_4 5%, HCl 0,5M đã được chuẩn bị cho thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM C1012. Các dung dịch được khuấy thường xuyên và kiểm soát độ pH để duy trì trạng thái ổn định trong suốt thời gian kiểm nghiệm 60 ngày. Tất cả các mẫu vữa khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn đều bị giảm cường độ chịu nén. Thời gian ngâm trong dung dịch ăn mòn càng lâu, sự suy giảm này càng nhiều. Biểu đồ trên hình 5 cho thấy sự khác biệt nhỏ (khoảng $\pm 5\%$) về cường độ nén của xi-măng xỉ bảo dưỡng trong môi trường ăn mòn so với mẫu đối chứng xi-măng Portland (S0). Có nhiều khả năng sự kết hợp giữa sản phẩm thủy hóa với ion sunfat (SO_4^{2-}) đóng góp vào quá trình tăng cường độ của xi-măng xỉ thép [12]. Tuy nhiên, cường độ nén của vữa xi-măng giảm mạnh trong trường hợp tiếp xúc lâu với axit HCl. Kết quả là hợp lý nguyên do từ phản ứng acid-base với việc hòa tan sản phẩm portlandite và oxit sắt trong dung dịch axit [13]. Thời gian bảo dưỡng trong môi trường axit càng lâu, kết quả cường độ nén càng giảm mạnh. Tuy nhiên trong trường hợp của mẫu G40 (thay thế 40% xỉ GBFS), kết quả cường độ tốt hơn trong tất cả các môi trường ăn mòn. Kết hợp sử dụng cả xỉ lò cao và xỉ thép trong mẫu vữa G20 + S20 cũng cho độ bền cao hơn trong môi trường ăn mòn



Hình 5. Cường độ nén của các mẫu vữa trong môi trường nước và các môi trường ăn mòn Na₂SO₄ 5%, MgSO₄ 5%, HCl 0,5M ở tuổi 3-7-28-60 ngày

5. Kết quả đánh giá tính chất xi-măng xi thép

Phối liệu các thành phần nguyên liệu đá vôi, nhôm hydroxide và xi thép EAF được đồng nhất và gia nhiệt đến nóng chảy nhằm chế tạo sản phẩm clinker.

5.1 Gia nhiệt và làm nguội xi-măng xi

Xi GBFS đóng vai trò là mục tiêu cần hướng tới cho quy trình tái chế xi thép bằng phương pháp xử lý nhiệt. Đặc trưng thành phần và công nghệ luyện lò cao, làm nguội kết hạt mang lại cho xi GBFS hoạt tính thủy lực tự nhiên. Hình 6 trình bày hình ảnh quy trình

thí nghiệm clinker hóa xi thép nhằm cải thiện tính thủy lực. Theo đó, thành phần khoáng của clinker xi-măng xi mới cần thiết phải chứa hàm lượng lớn các khoáng chính silicate calcium C₃S, C₂S. Ngoài ra, vôi và MgO tự do có thể được cố định chủ yếu trong các sản phẩm kết tinh của xi rắn. Tốc độ làm nguội nhanh trong phương pháp chế tạo được thực hiện bằng phun/ngâm nước lạnh. Pha thủy tinh tạo thành càng nhiều từ giai đoạn làm nguội nhanh, càng cho phép hỗ trợ cho quá trình nghiền clinker xi thép và hoạt tính của nó.

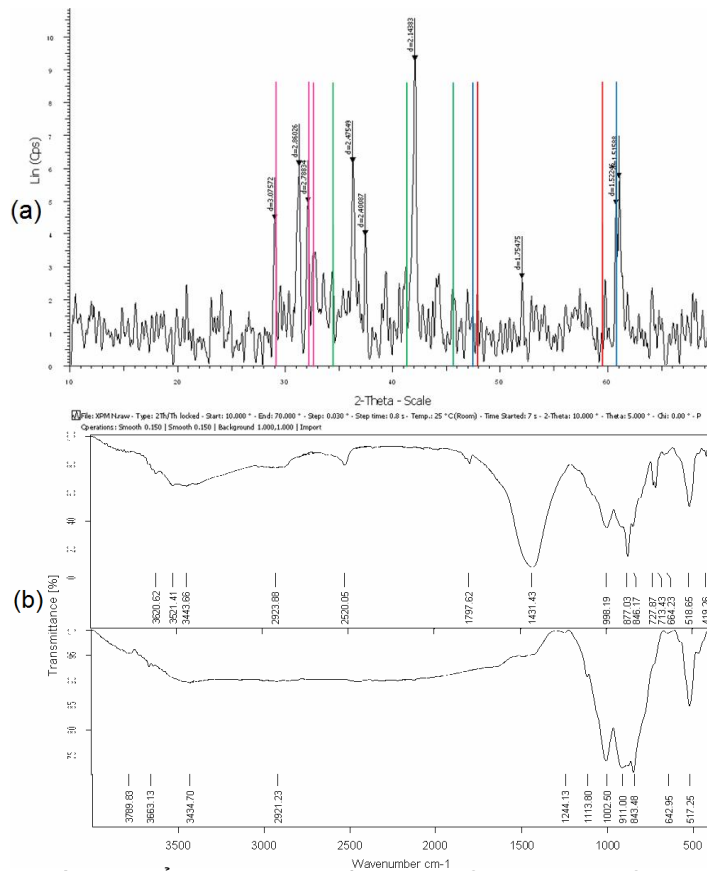


Hình 6. Phối liệu nung chảy dưới mô hàn oxy-acetylen và sau khi làm nguội

5.2 Thành phần khoáng

Trên hình 7a, phổ phân tích XRD trên mẫu nghiền clinker xi-măng xi cho thấy tinh thể của oxit sắt nổi bật trên hầu hết các đỉnh chính, còn lại là pha thủy tinh thể hiện trên phần nền vô định hình của phổ. Chúng tôi cũng nhận ra dấu vết

khá rõ ràng của khoáng C₃S tại 2θ=32,09; 33,81; 29,06, cũng như C₂S tại 2θ=32,29; 41,18; 35,19 và CA tại 2θ=23,46; 47,23; 32,02 trên phổ chồng. Sự tồn tại của các khoáng có tính thủy lực góp phần vào đặc trưng phản ứng đóng rắn của xi-măng xi [4].

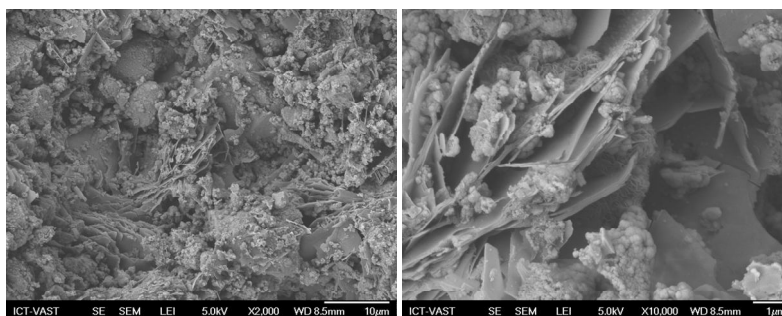


Hình 7. Phổ (a) XRD, CuK α và (b) FTIR của bột xi-măng xi mui

Mặt khác, bằng cách so sánh phổ hồng ngoại FTIR của phối liệu chưa nung và sản phẩm clinker xi-măng xi thu được (hình 7b), có thể phân biệt và nhận thấy tác động của ba yếu tố thành phần, nhiệt độ và chế độ làm nguội trong việc tăng cường tính chất của xi. Trong khoảng số sóng 500-1000 cm^{-1} , tồn tại một số liên kết Si-O tại 1247,04; 1114,55; 997,89; 434,45; liên kết Al-O tại 844,29; liên kết Si-O-Si tại 614,04 và liên kết Al-O,

Si-O, Fe-O tại 518,8. Xem xét kết quả phân tích XRD, chúng có thể kết luận về sự tồn tại trong sản phẩm silicate calcium kết tinh. Thông thường, C_2S có trong cả nguyên liệu xi thép và sản phẩm clinker xi-măng xi thép thành phẩm. Nhiệt độ nung cao hơn cho mức độ kết khối tốt hơn nói chung [4].

5.3 Thời gian ninh kết, lượng nước tiêu chuẩn và cường độ chịu nén



Hình 8. Ảnh SEM (x2000 và x10,000) của xi-măng xi thủy hóa ở tuổi 3 ngày

Xi-măng xi thép được nghiền đạt độ mịn yêu cầu và được kiểm tra các đặc trưng cơ lý theo yêu cầu cụ thể của TCVN 2682-1999. Tỷ lệ lượng nước tiêu chuẩn cho xi-măng xi thép đạt 25%. Thời gian bắt đầu đóng rắn là 5 phút kết thúc là 9 phút. Mẫu xi-măng xi đóng rắn rất nhanh so với trường hợp xi-măng

Portland theo TCVN 6260-2009 tương ứng là 45 và 420 phút. Kết quả cường độ nén trên mẫu vừa chế tạo 40 x 40 x 160 mm ở 3 và 7 ngày tuổi lần lượt là 0,95 MPa và 1,31 MPa. Các giá trị khả năng chịu lực này là rất nhỏ và cách xa các yêu cầu của tiêu chuẩn TCVN dành cho xi-măng hỗn hợp. Ít nhất, mẫu vừa

cho thấy sự đóng rắn sau thời gian bảo dưỡng 3 ngày nhưng nhìn chung pha C-S tạo thành vẫn còn quá thấp cả về lượng và chất sau khi xử lý nhiệt. Kết quả chụp vi cấu trúc sản phẩm thủy hóa xi-măng xỉ thép (hình 8) cho phép quan sát những tấm C-H khác tạo thành trong cấu trúc. Các khoáng dạng thanh được tìm thấy rải rác chứ không tập trung thành chùm như trường hợp mẫu xi-măng Portland.

6. Kết luận

Nhờ sự có mặt ít nhiều của khoáng silicate calcium (C_2S , C_3S), xỉ thép EAF Đồng Tiến cho thấy mức độ trung bình về cả hai chỉ số cường độ (TCVN 6882:2001) và hoạt tính pozzolanic (TCVN 3735-1982). Sau thời gian cần thiết nhằm ổn định thể tích, xỉ thép nghiền mịn qua sàng có thể được phối trộn trực tiếp với xi-măng Portland. Xét về cường độ chịu nén, có thể thay thế khoảng 20% xỉ thép EAF Đồng Tiến trong xi-măng Portland mà vẫn duy trì 80% cường độ chịu nén so với mẫu chuẩn đối chứng xi-măng Portland. Sản phẩm thủy hóa trong vi cấu trúc của xi-măng là hệ composite gồm xỉ thép phân tán lấp đầy lỗ xốp giữa những thành phần tinh thể khác. Ở tuổi dài ngày, vữa xi-măng tiếp xúc trực tiếp với môi trường ăn mòn mạnh (dung dịch SO_4^{2-} và HCl) bị suy giảm tính chất đáng kể. Mẫu xi-măng hỗn hợp xỉ thép 20% (S20) hoặc kết hợp S20G20 (thay thế 20% xỉ thép + 20 % xỉ GBFS) cho phép cải thiện tính bền trong môi trường sulfate. Tuy nhiên, các mẫu xi-măng hỗn hợp xỉ thép bị ăn mòn mạnh trong môi trường HCl 0,5M do quá trình hòa tan oxit sắt và sắt kim loại. Xi-măng hỗn hợp xỉ GBFS chống ăn mòn rất tốt trong môi trường axit, do đó phương án sử dụng hỗn hợp 20% xỉ thép + 20 % GBFS có thể là một giải pháp thích hợp trong sản phẩm xi-măng chống ăn mòn.

Bằng cách tiến hành thực nghiệm phương pháp clinker hóa xỉ thép mô phỏng theo kỹ thuật xử lý nhiệt của xỉ hạt lò cao, các kết quả thu được về khả năng cải thiện tính thủy lực của clinker xi-măng xỉ thép EAF vẫn chưa thể so sánh với xỉ GBFS. Phân tích thành phần khoáng và FTIR trên xi-măng xỉ thép bước đầu cho thấy sự có mặt của các khoáng C_2S và C_3S , tương tự như trong xi-măng Portland. Các đặc trưng thủy hóa khác của xi-măng xỉ đã không thể đáp ứng tiêu chuẩn cơ bản của xi-măng thông thường, tuy nhiên bước đầu mẫu xi-măng xỉ đã biểu hiện tính đóng rắn và cường độ chịu lực yếu. Những nghiên cứu sâu hơn về chế độ nung cũng như điều kiện làm

nguội cho mục tiêu chế tạo loại xi-măng xỉ thép có thể được dự kiến tiếp theo sau đây.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin chân thành cảm ơn Công ty POSCO (Hàn Quốc) đã hỗ trợ tài chính cho nghiên cứu qua đề tài hợp tác khoa học công nghệ ĐHBK-POSCO-06, năm 2012 và công ty Thép Đồng Tiến (Bà Rịa-Vũng Tàu) đã hỗ trợ nguyên liệu xỉ thép.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. J.M.DELBECQ, Steel Slags as Cementitious Materials, *Arcelor Mital Report*, 2010.
2. Xi thép có thể tận dụng để thay thế vật liệu tự nhiên, chuyên mục Kinh tế, Báo Bà Rịa Vũng Tàu, tháng 06/2011.
3. Xi thép – Vật liệu xanh cho tương lai, Báo cáo Công ty Vật liệu xanh, Khu công nghiệp Phú Mỹ I- Tân Thành, Bà Rịa – Vũng Tàu, 2012.
4. JEFFREY N.MURPHY. Recycling Steel Slag as a Cement Additive. *Thesis (Master), University of British Columbia, Canada*, 1995.
5. I.Z. YILDIRIM, M. PREZZI, “Chemical, mineralogical and morphological properties of steel slag”, *Advances in Civil Engineering*, 2010
6. S.S. SUN, Y. YUAN, “Study of steel slag cement”, *Silicates Industrielles*, Vol. 2, pp. 31-34, 1983.
7. A. MONSHI, M. K. ASGARANI, “Producing Portland cement from iron and steel slags and limestone”, *Cement and Concrete Research*, Vol.29, No. 9, pp. 1373–1377, 1999.
8. D.G. MONTGOMERY and G. WANG, “Preliminary study of steel slag for blended cement manufacture”, *Materials forum*, vol.15, pp. 374-382, 1991
9. Y. WANG, D. LIN, “The steel slag blended cement”, *Silicates Industrielles*, Vol. 6, pp.121-126, 1983.
10. T. IDEMETSU, S. TAKAYAMA, and A. WATANABE, “Utilization of converter slag as a constituent of slag cement”, *Trans. Japan Concr. Inst.*, Vol. 3, pp.33-38, 1981.
11. Q. WANG, P. YAN, G. MI, “Effect of blended steel slag-GBFS mineral admixture on hydration and strength of cement”, *Construction and Building Materials*, Vol. 35, pp. 8–14, 2012.
12. M.C. BIGNOZZI, F. SANDROLINI, “Recycling EAF slag as unconventional component for building materials”, *Second International Conference on Sustainable Construction Materials and Technology*, Ancona, Italy 2010.

Ngày nhận bài: 31/3/2014.

