

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

NGUYỄN THỊ HỒNG YẾN

**NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG CAO LẠNH A LƯỚI LÀM PHỤ
GIA POZZOLAN CHO XI MĂNG PORTLAND**

Chuyên ngành: Công nghệ Hóa học

Mã số: 60.52.75

TÓM TẮT LUẬN VĂN THẠC SĨ KỸ THUẬT

Đà Nẵng - Năm 2011

Công trình được hoàn thành tại
ĐẠI HỌC ĐÀ NẴNG

Người hướng dẫn khoa học: TS. NGUYỄN VĂN DŨNG

Phản biện 1: PGS.TS. PHẠM CẨM NAM

Phản biện 2: TS. TRẦN NGỌC TUYỀN

Luận văn được bảo vệ trước Hội đồng chấm Luận văn tốt nghiệp
thạc sĩ khoa học họp tại Đại học Đà Nẵng vào ngày 29 tháng 7
năm 2011

Có thể tìm hiểu luận văn tại:

- Trung tâm Thông tin - Học liệu, Đại học Đà Nẵng
- Trung tâm Học liệu, Đại học Đà Nẵng.

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của đề tài

Xi măng là chủng loại vật liệu quan trọng nhất của ngành xây dựng, chiếm tỷ trọng lớn nhất về sản lượng và chủng loại trong chất kết dính vô cơ. Sự biến đổi của thị trường xi măng có tác động to lớn không chỉ riêng với ngành xây dựng mà còn đối với cả nền kinh tế quốc dân.

Để đưa xi măng Việt Nam trở thành một ngành công nghiệp mạnh, sản phẩm không những phải đảm bảo các chỉ tiêu kỹ thuật mà còn đảm bảo hiệu quả kinh tế. Trước tình hình này, xi măng Portland pozzolan là một trong số các chủng loại xi măng đặc biệt ra đời đáp ứng yêu cầu của thị trường. Do có khả năng thay thế một phần xi măng, phụ gia pozzolan làm giảm chi phí năng lượng, tăng khả năng bền nước, bền sulfat, tỏa nhiệt ít hơn, thân thiện môi trường hơn so với xi măng Portland thường.

Trong khi, các loại phụ gia pozzolan có nguồn gốc thiên nhiên được sử dụng phổ biến. Tuy nhiên, một số phụ gia chất lượng tốt cần phải ưu tiên cho các ngành công nghiệp khác, số khác thì phân bố rải rác ở các vùng trên lãnh thổ. Còn lại đa số có độ hoạt tính trung bình, trung bình mạnh hoặc chất lượng không ổn định nên chỉ dùng làm phụ gia đầy. Trong khi sản lượng xi măng nước ta đạt trên 45 triệu tấn/năm (số liệu năm 2010). Nếu sử dụng phụ gia pozzolan hoạt tính cao có thể thay thế đến 30%, thậm chí tối đa đến 40% xi măng. Kết quả là chi phí năng lượng sẽ giảm đi đáng kể. Vì vậy, việc sử dụng phụ gia pozzolan nhân tạo có hoạt tính cao đang được chú ý trong giai đoạn hiện nay.

Nhận thấy rằng, cao lanh là nguyên liệu rất có tiềm năng bởi nó có chứa khoáng caolinit có khả năng tạo thành metacaolinit hoạt tính

trong quá trình mất nước hóa học. Thêm vào đó, Việt Nam là một quốc gia sở hữu các mỏ cao lanh dồi dào trong đó khu vực miền Trung có A Lưới (Thừa Thiên Huế) là vùng có trữ lượng lớn được Bộ Công Thương quyết định thăm dò trong giai đoạn 2008 - 2015.

Hơn nữa, trong những năm gần đây, tiêu chí bảo vệ môi trường ngày càng được chú trọng thì sự ra đời của metacaolanh càng là một lợi thế. Vì quá trình mất nước khoáng caolinit của cao lanh chỉ tạo ra hơi nước nên hoàn toàn không gây ô nhiễm môi trường.

Nhận thấy ở khu vực miền Trung, đặc biệt là Thừa Thiên Huế, vùng đất sở hữu nguồn cao lanh A Lưới dồi dào. Mặt khác, một số nhà máy xi măng đã và đang được đầu tư với quy mô vừa và lớn như Long Thọ, Luksvaxi, Đồng Lâm. Nên khả năng đưa cao lanh vào sản xuất xi măng sẽ tận dụng hiệu quả nguồn tài nguyên có giá trị này.

Thế nhưng ở Việt Nam đang còn ít những nghiên cứu về cao lanh hoạt hóa phục vụ cho sản xuất xi măng. Với các lý do trên, tôi nhận thấy đề tài: “Nghiên cứu sử dụng cao lanh A Lưới làm phụ gia pozzolan cho xi măng Portland” là cần thiết trong tình hình hiện nay.

2. Mục đích nghiên cứu

Mục đích của nghiên cứu là khảo sát sự ảnh hưởng của thành phần hóa, thành phần kích thước hạt của cao lanh nung lên cường độ nén, chọn nhiệt độ nung với thời gian lưu thích hợp, xác định tỷ lệ phụ gia cao lanh nung thay thế xi măng hợp lý để tạo phụ gia pozzolan cho xi măng Portland đảm bảo về mặt kỹ thuật cũng như mặt kinh tế.

3. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu

Đối tượng nghiên cứu là cao lanh A Lưới nguyên khai loại 1 và loại 2. Xi măng Portland gốc là xi măng Portland PC40 Luksvaxi.

Phạm vi nghiên cứu trên quy mô phòng thí nghiệm.

4. Phương pháp nghiên cứu

Một số phương pháp nghiên cứu được sử dụng là: phương pháp hóa học như phân tích thành phần hóa clinker xi măng Portland. Phương pháp vật lý như nung cao lanh, kiểm tra tính chất cơ lý của xi măng, phương pháp huỳnh quang tia X, phân tích nhiệt vi sai, phân tích nhiễu xạ Ronghen. Phương pháp toán học như sử dụng công cụ toán học cần thiết là vẽ đồ thị để xử lý số liệu thực nghiệm.

5. Ý nghĩa khoa học và thực tiễn của đề tài

Ý nghĩa khoa học của đề tài là chọn nhiệt độ nung với thời gian lưu hợp lý để hoạt hóa cao lanh, chọn loại cao lanh, thành phần kích thước hạt, lượng cao lanh nung thay thế xi măng thích hợp làm phụ gia pozzolan cho xi măng Portland.

Ý nghĩa thực tiễn của đề tài là cung cấp thêm những thông tin bổ ích về loại phụ gia pozzolan có hoạt tính cao, có tiềm năng ở nước ta cho xi măng Portland. Việc sử dụng cao lanh A Lưới làm phụ gia xi măng tận dụng nguồn tài nguyên cao lanh hiện có trong địa bàn, giúp giảm chi phí, tăng độ bền nước và muối khoáng, thân thiện với môi trường hơn so với sản xuất xi măng Portland thường. Ngoài ra còn có thể đưa vào sản xuất công nghiệp.

6. Cấu trúc của luận văn

Cấu trúc của luận văn như sau:

Luận văn gồm có 97 trang với 16 hình vẽ, 13 bảng số liệu và 21 tài liệu tham khảo. Luận văn được kết cấu gồm phần mở đầu: 6 trang, tổng quan tài liệu (chương 1): 32 trang, những nghiên cứu thực nghiệm (chương 2): 16 trang, kết quả và bàn luận (chương 3): 34 trang, kết luận và kiến nghị: 2 trang, danh mục tài liệu tham khảo: 2 trang, phụ lục: 5 trang.

Chương 1 - TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Lý thuyết về xi măng Portland

1.1.1. Khái niệm

Xi măng Portland (PC) là chất kết dính thủy lực, khi trộn nó với nước sẽ tạo hồ dẻo có tính kết dính và đông rắn được trong môi trường không khí, môi trường nước. Hồ dẻo trong quá trình đông rắn sẽ phát triển cường độ.

1.1.2. Thành phần hóa học của clinker xi măng Portland

Thành phần hóa học của clinker gồm có 4 oxit chính CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ chiếm 95 - 97%, còn lại 3 - 5% là các oxit khác có hàm lượng không lớn lắm: MgO, K₂O, Na₂O, TiO₂, Mn₂O₃, SO₃, P₂O₅...

1.1.3. Thành phần khoáng của clinker xi măng Portland

Clinker xi măng Portland là tập hợp của nhiều khoáng khác nhau trong đó các khoáng chính là khoáng silicatcalci, khoáng aluminatcalci, khoáng alumoferitcalci và còn một số khoáng khác.

1.2. Quá trình hóa lý xảy ra khi xi măng đông rắn

1.2.1. Quá trình lý học khi đông rắn xi măng

Nghiên cứu về quá trình lý học khi xi măng đông rắn có nhiều tác giả đã đưa ra nhiều thuyết khác nhau trong đó có ba quan điểm chính là thuyết Le Chatelier, thuyết Michaelis, thuyết Baikov. Hiện nay người ta thường sử dụng thuyết Baikov cho mọi chất kết dính.

1.2.2. Quá trình hoá học khi đông rắn xi măng

Theo I.Un, quá trình hóa học khi đông rắn xi măng xảy ra hai giai đoạn. Trong giai đoạn đầu, chủ yếu các khoáng xi măng phản ứng thủy phân hay thủy hóa với nước. Đối với xi măng thường, giai đoạn này là chủ yếu. Giai đoạn 2 chủ yếu xảy ra trong xi măng có chứa phụ gia hoạt tính. Trong giai đoạn này xảy ra phản ứng của các sản phẩm thủy phân, thủy hóa của xi măng với phụ gia hoạt tính.

1.3. Khái niệm về các loại phụ gia

1.3.1. Phụ gia thủy

1.3.1.1. Khái niệm

Phụ gia thủy là một chất khi nghiền mịn trộn với vôi cho ta một chất có tính kết dính và đông rắn, còn khi trộn với xi măng Portland nó sẽ kết hợp với vôi tự do và vôi thoát ra của các phản ứng hóa học khi đông rắn xi măng, do đó làm tăng độ bền nước, độ bền sulfat của xi măng Portland.

1.3.1.2. Phân loại phụ gia thủy

Chia làm phụ gia thủy thiên nhiên và phụ gia thủy nhân tạo.

1.3.2. Phụ gia điều chỉnh

Dùng để điều chỉnh tốc độ đông rắn của xi măng.

1.3.3. Phụ gia lười

Mục đích pha vào xi măng nhằm làm tăng sản lượng, hạ giá thành sản phẩm.

1.3.4. Phụ gia bảo quản

Để khắc phục hiện tượng các hạt xi măng dễ hút ẩm và khí CO₂ trong không khí.

1.4. Lý thuyết về cao lanh

1.4.1. Nguồn gốc

Cao lanh và đất sét là sản phẩm phong hoá tàn dư của các loại đá gốc chứa tràng thạch. Ngoài sự hình thành kiểu phong hóa tàn dư, còn có sự hình thành do quá trình biến chất trao đổi các đá gốc cộng sinh nhiệt dịch.

1.4.2. Thành phần hóa và khoáng vật

1.4.2.1. Nhóm caolinit

Các mỏ cao lanh và đất sét chứa khoáng chủ yếu là caolinit. Về mặt cấu trúc mạng tinh thể caolinit bao gồm 2 lớp: lớp tứ diện

chứa cation Si^{4+} ở tâm, lớp bát diện chứa cation Al^{3+} ở tâm ứng với $[\text{SiO}_4]^{4-}$ và $[\text{AlO}_6]^{9-}$. Caolinit hầu như không trương nở trong nước, độ dẻo kém, khả năng hấp phụ trao đổi ion yếu.

1.4.2.2. Nhóm monmorilonit

Mạng lưới tinh thể khoáng này gồm 3 lớp (2 lớp tứ diện $[\text{SiO}_4]^{4-}$ và 1 lớp bát diện $[\text{AlO}_6]^{9-}$). Khả năng trương nở trong nước, khả năng hấp phụ trao đổi ion, độ dẻo lớn.

1.4.2.3. Nhóm khoáng chứa alkali (illit hay mica)

Illit hay mica ngậm nước là những khoáng chính trong nhiều loại đất sét. Các dạng thường gặp: muscovit và biotit.

1.4.3. Tính chất kỹ thuật

1.4.3.1. Hình dạng, kích thước và thành phần kích thước hạt

Cao lanh có nhiều hình dạng hạt khác nhau, có nhiều phương pháp để xác định kích thước hạt của nguyên liệu hay phối liệu.

1.4.3.2. Khả năng trương nở thể tích và hấp phụ trao đổi ion

Tính chất này của đất sét, cao lanh chủ yếu là do cấu trúc tinh thể của các đơn khoáng của nó quyết định.

1.4.3.3. Sự biến đổi của đất sét và cao lanh khi nung

Có thể tóm tắt sự biến đổi đất sét và cao lanh khi nung như sau:
 Caolinit \longrightarrow metacaolinit \longrightarrow pha dạng spinen \longrightarrow pha mulit \longrightarrow Quá trình phát triển của bản thân mulit.

1.5. Giới thiệu chung về cao lanh A Lưới

Vùng mỏ cao lanh A Lưới nằm ở phía Tây tỉnh Thừa Thiên Huế. Trong đó, 3 khu mỏ chính là khu Tà Rê (xã Hồng Kim), khu La Dút (xã Hồng Trung) và khu Bốt Đỏ (xã Sơn Thủy). Theo liên đoàn địa chất Bắc Trung Bộ, đây là vùng mỏ chất lượng tương đối tốt, tuy nhiên hàm lượng quartz tương đối cao, hàm lượng Fe_2O_3 dao động trong giới hạn rộng, mức độ phân bố không đồng đều trong khu mỏ.

Chương 2 - NHỮNG NGHIÊN CỨU THỰC NGHIỆM

2.1. Nội dung nghiên cứu

2.1.1. Khảo sát nguyên liệu ban đầu

2.1.1.1. Xi măng Portland

Xi măng PC40 được tạo nên từ clinker và thạch cao có các chỉ tiêu chất lượng theo số liệu phân tích tại nhà máy xi măng Luksvaxi – Thừa Thiên Huế.

2.1.1.2. Cao lanh

Sử dụng cao lanh A Lưới với hai loại: loại 1 và loại 2.

❖ Trước tiên, để lấy một lượng vật liệu nhất định, mang tính đại diện đảm bảo cho việc đánh giá tính chất của mỗi loại cao lanh, cần tiến hành lấy mẫu đúng kỹ thuật.

❖ Nhằm biết được ảnh hưởng của phân đoạn kích thước hạt cao lanh đến cường độ nén của mẫu hỗn hợp xi măng - cao lanh nung, cần phân loại cao lanh thành những phân đoạn kích thước khác nhau. Cao lanh nguyên khai (OKS) loại 1 và loại 2 được nghiền sơ bộ trong 10 phút, sàng ướt để chia thành hai phân đoạn kích thước hạt: dưới 45 μm và 45 - 90 μm . Sau đó sấy khô ở nhiệt độ 100°C.

Kí hiệu: loại cao lanh nguyên khai/phân đoạn kích thước hạt. Như vậy, OKS bao gồm các loại sau: OKS1/45, OKS1/90, OKS2/45, OKS2/90.

❖ Các mẫu cao lanh nguyên khai được đem phân tích thành phần hóa bằng phương pháp huỳnh quang tia X (X-Ray fluorescence hay XRF).

❖ Để xác định sự hiện diện của các khoáng, mẫu cao lanh nguyên khai được định tính thành phần khoáng bằng phương pháp nhiễu xạ Ronghen (X-Ray diffractometry hay XRD).

❖ Để biết được chính xác nhiệt độ mất nước hóa học, cao lanh A Lưới được phân tích nhiệt vi sai DTA - TG.

❖ Cao lanh nguyên khai được nung ở nhiệt độ mất nước hóa học và 650°C ta được cao lanh nung (BKS).

Kí hiệu: loại cao lanh nung/phân đoạn kích thước hạt/nhiệt độ nung. Như vậy, BKS bao gồm các loại sau: BKS1/45/650, BKS1/90/650, BKS2/45/650, BKS2/90/650, BKS1/45/nhiệt độ mất nước hóa học, BKS1/90/nhiệt độ mất nước hóa học, BKS2/45/nhiệt độ mất nước hóa học, BKS2/90/nhiệt độ mất nước hóa học.

❖ Các loại cao lanh nung được phân tích thành phần hóa bằng phương pháp huỳnh quang tia X (X-Ray fluorescence hay XRF).

❖ Để có nhận định ban đầu về chất lượng của các loại cao lanh nung, tiến hành kiểm tra độ hoạt tính của chúng.

2.1.2. Khảo sát mẫu hỗn hợp xi măng và cao lanh nung

❖ Tiến hành tạo mẫu thử cho hỗn hợp xi măng – cao lanh nung

❖ Tiến hành phân tích nhiễu xạ Ronghen để xác định hàm lượng khoáng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ có trong một số mẫu hỗn hợp xi măng – cao lanh nung.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Một số phương pháp sử dụng trong nghiên cứu:

2.2.1. Phương pháp phân tích thành phần hóa của clinker xi măng Portland

2.2.2. Phương pháp huỳnh quang tia X

2.2.3. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai

2.2.4. Phương pháp xác định độ hoạt tính của phụ gia thủy

2.2.5. Phương pháp xác định độ bền nén của xi măng

2.2.6. Phương pháp phân tích nhiễu xạ Ronghen

Chương 3 - KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

3.1. Kết quả khảo sát nguyên liệu ban đầu

3.1.1. Thành phần hóa, thành phần khoáng của clinker xi măng Portland

Thành phần khoáng của xi măng tính theo Bogue ở bảng 3.1.

Bảng 3.1. Thành phần khoáng của clinker xi măng Portland
Luskvaxi, % trọng lượng

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	Tổng
54.87	20.76	7.94	9.82	93.39

3.1.2. Tính chất cơ lý của PC40 Luskvaxi

Tính chất cơ lý của xi măng PC40, số lô k51V theo số liệu của nhà máy xi măng Luskvaxi.

3.1.3. Thành phần hóa của cao lanh nguyên khai

Kết quả phân tích thành phần khoáng ở bảng 3.2 như sau:

Bảng 3.2. Thành phần hóa của cao lanh nguyên khai (OKS),
% trọng lượng

Loại	OKS1	OKS1 /90	OKS1 /45	OKS2	OKS2 /90	OKS2 /45
MKN	5.7	6.1	7.27	5.35	5.51	6.79
SiO ₂	61.1	60.31	56.95	67.5	66.53	58.01
Al ₂ O ₃	28.87	29.37	31.4	21.08	21.63	27.85
K ₂ O	3.24	3.01	3	3.13	3.05	3.01
Fe ₂ O ₃	0.58	0.6	0.61	1.59	1.63	2.05
MgO	0.39	0.44	0.59	0.23	0.25	0.29
Na ₂ O	0.08	0.05	0.02	0.22	0.2	0.25
CaO	0.01	0.05	0.06	0.2	0.5	0.9

Kết quả phân tích cho thấy, về cơ bản, OKS1 giàu hàm lượng Al_2O_3 và nghèo hàm lượng SiO_2 hơn OKS2. Thêm vào đó, OKS2 có hàm lượng Fe_2O_3 cao hơn OKS1. Tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của OKS1 bằng 3.6, tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ của OKS2 bằng 5.5 trong khi tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ trong khoáng caolinit bằng 2, điều này chứng tỏ trong cao lanh A Lưới có chứa một lượng khá lớn SiO_2 tự do là sản phẩm của quá trình phong hóa, lượng SiO_2 tự do trong OKS2 nhiều hơn trong OKS1.

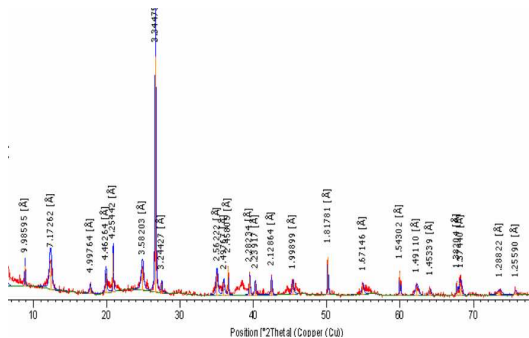
Hàm lượng oxit kiềm K_2O khá cao, chứng tỏ trong cao lanh A Lưới nguyên khai có chứa một lượng đá gốc chưa phong hóa hoặc bán phong hóa. Hàm lượng Fe_2O_3 trong OKS2 cao nên OKS2 có màu sắc vàng, không trắng như OKS1.

Từ bảng thành phần hóa, thấy rằng đối với cùng một loại cao lanh (OKS1 hoặc OKS2) thì đoạn cỡ hạt mịn có hàm lượng SiO_2 nhỏ hơn, hàm lượng Al_2O_3 và MKN cao hơn so với đoạn cỡ hạt thô.

3.1.4. Thành phần khoáng của cao lanh nguyên khai

❖ Thành phần khoáng của cao lanh nguyên khai loại 1

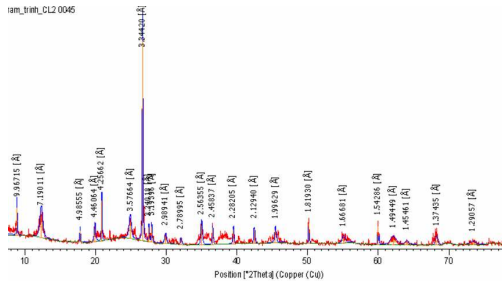
Giản đồ nhiễu xạ tia X của cao lanh nguyên khai loại 1 thể hiện ở hình 3.1.



Hình 3.1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của cao lanh nguyên khai loại 1

Trên giản đồ xuất hiện các peak nhiễu xạ đặc trưng của khoáng quartz, caolinit, muscovit. Thành phần khoáng hợp lý của OKS1 cho ở bảng 3.3.

❖ *Thành phần khoáng của cao lanh nguyên khai loại 2*



Hình 3.2. *Giản đồ nhiễu xạ tia X của cao lanh nguyên khai loại 2*

Tương tự như OKS1, trên giản đồ nhiễu xạ của OKS2 hình 3.2 cũng xuất hiện các peak đặc trưng của quartz, caolinit, muscovit.

Kết quả tính thành phần khoáng hợp lý của OKS1 và OKS2 ở bảng 3.3.

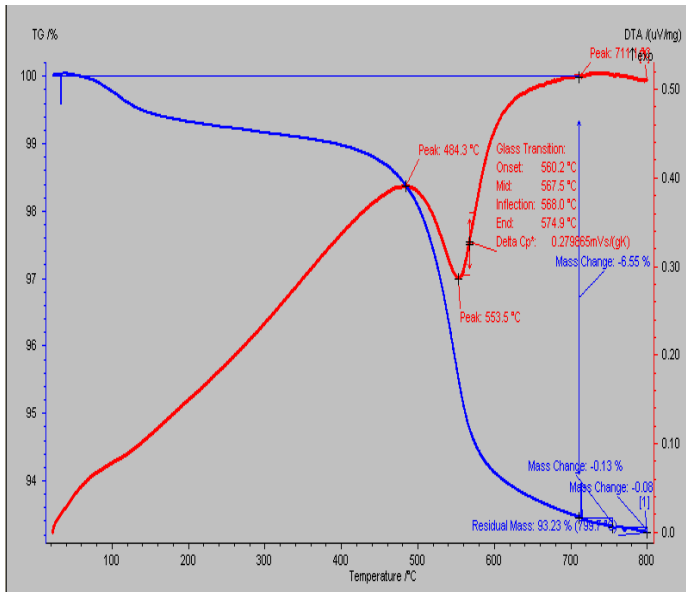
Bảng 3.3. *Thành phần khoáng hợp lý của cao lanh nguyên khai (OKS), % trọng lượng*

Loại	% muscovit	% caolinit	% quartz
OKS1	27.4	46.4	27.1
OKS1/90	25.5	49.49	25.76
OKS1/45	25.4	54.73	20.01
OKS2	26.51	27.54	42.7
OKS2/90	25.83	29.65	41.04
OKS2/45	25.49	45.71	25.2

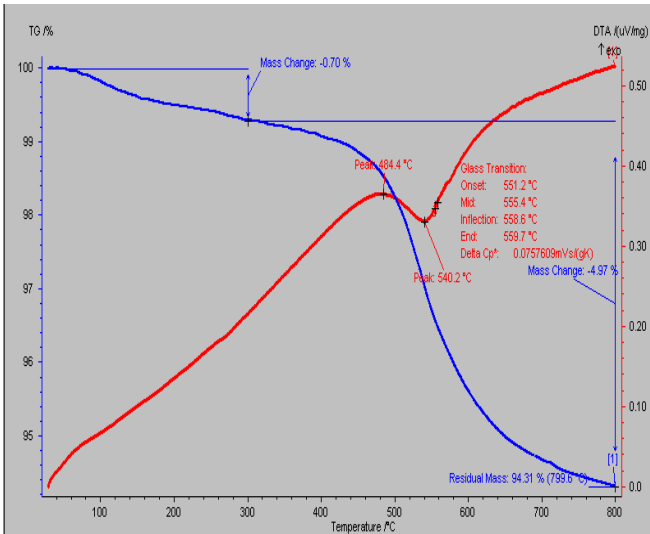
Nhận thấy rằng, đối với cùng một loại cao lanh, phân đoạn cỡ hạt mịn (đặc biệt là phân đoạn cỡ hạt dưới $45\ \mu\text{m}$) có hàm lượng khoáng caolinit cao hơn, hàm lượng quartz nhỏ hơn so với phân đoạn cỡ hạt thô. Đồng thời, rõ ràng là OKS1 có hàm lượng caolinit cao hơn, chất lượng tốt hơn OKS2. Hàm lượng thấp của caolinit có trong OKS2 với phân đoạn kích thước hạt $45 - 90\ \mu\text{m}$ (29.65%) chỉ ở mức 54% so với hàm lượng caolinit có trong OKS1 ở phân đoạn kích thước dưới $45\ \mu\text{m}$ (54.73%).

3.1.5. Phân tích nhiệt vi sai DTA của cao lanh

Dựa vào kết quả phân tích nhiệt vi sai của OKS1, OKS2 thể hiện ở hình 3.3 và hình 3.4, nhận thấy rằng cao lanh loại 1 mất nước hóa học ở 553.5°C , cao lanh loại 2 mất nước hóa học ở 540.2°C .



Hình 3.3. *Giản đồ DTA của cao lanh nguyên khai loại 1*



Hình 3.4. *Giản đồ DTA của cao lạnh nguyên khai loại 2*

3.1.6. Thành phần hóa của cao lạnh sau khi nung

Thành phần hóa của cao lạnh sau khi nung thể hiện ở bảng 3.4.

Sau khi nung OKS, thành phần hóa của BKS có sự thay đổi do lượng MKN còn lại rất nhỏ.

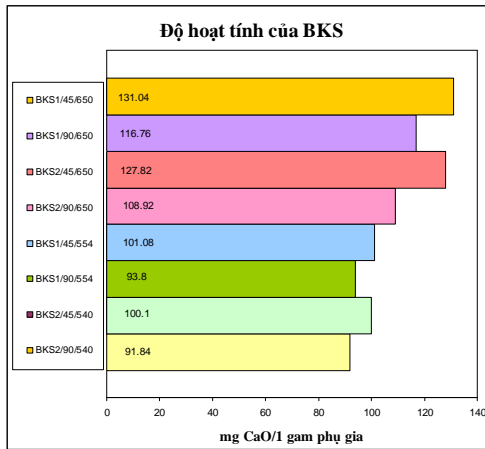
Tương tự như đối với OKS, đối với cùng một loại cao lạnh sau nung (BKS1 hoặc BKS2) thì phân đoạn cỡ hạt mịn có hàm lượng Al_2O_3 cao hơn, hàm lượng SiO_2 nhỏ hơn so với phân đoạn cỡ hạt thô.

Bảng 3.4. Thành phần hóa của cao lanh nung (BKS), % trọng lượng

Loại	MKN	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	CaO
BKS1 /90/554	1.95	62.98	30.67	3.14	0.63	0.46	0.05	0.05
BKS1 /45/554	2.15	60.1	33.14	3.17	0.64	0.62	0.02	0.06
BKS2 /90/540	1.9	69.09	22.46	3.17	1.69	0.26	0.21	0.52
BKS2 /45/540	2.05	60.99	29.28	3.16	2.16	0.3	0.26	0.95
BKS1 /90/650	1.38	63.34	30.85	3.16	0.63	0.46	0.05	0.05
BKS1 /45/650	1.62	60.42	33.32	3.18	0.65	0.63	0.02	0.06
BKS2 /90/650	1.36	69.47	22.59	3.18	1.7	0.26	0.21	0.52
BKS2 /45/650	1.6	61.27	29.41	3.18	2.17	0.31	0.26	0.95

3.1.7. Độ hoạt tính của cao lanh nung

Biểu đồ độ hoạt tính của BKS được thể hiện ở hình 3.5. Kết quả cho thấy, độ hoạt tính của BKS ở 650°C cao hơn so với ở nhiệt độ mất nước hóa học. Độ hoạt tính của BKS ở phân đoạn kích thước hạt dưới 45 μm cao hơn độ hoạt tính của BKS ở phân đoạn 45 - 90 μm với cùng loại và nhiệt độ nung. Trong các loại BKS thì loại BKS nung ở 650°C, phân đoạn kích thước hạt dưới 45 μm cho độ hoạt tính cao nhất.



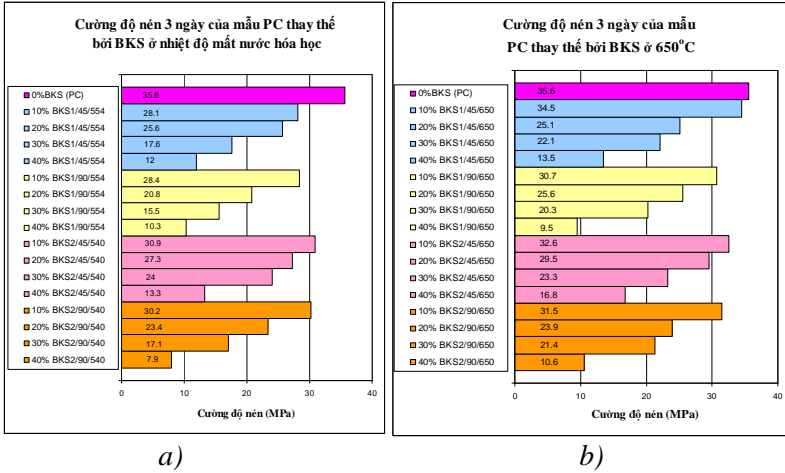
Hình 3.5. Độ hoạt tính của cao lanh nung

3.2. Kết quả khảo sát mẫu hỗn hợp xi măng Portland và cao lanh nung

Hàm lượng metacaolan trong mẫu hỗn hợp xi măng Portland và cao lanh nung khi thay thế PC từ 10% đến 40% dao động từ 5.47% đến 21.89% đối với BKS1/45, 4.95% đến 19.8% đối với BKS1/90, 4.57% đến 18.28% đối với BKS2/45, 2.97% đến 11.86% đối với BKS2/90.

3.2.1. Cường độ nén mẫu 3 ngày

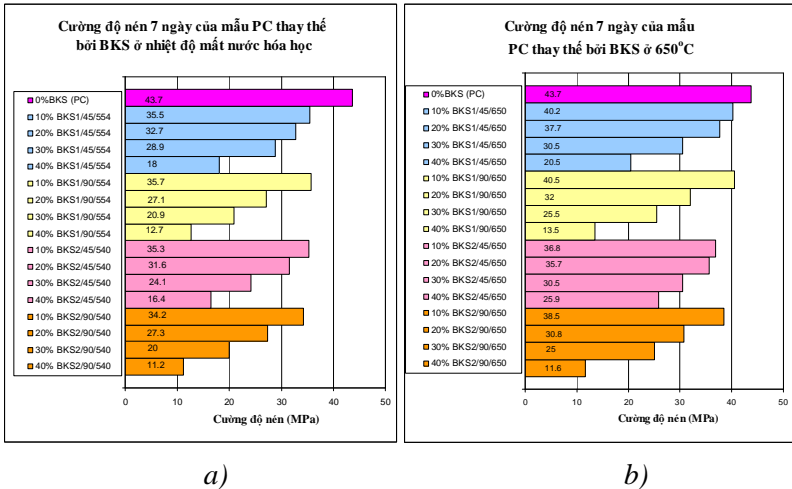
Cường độ nén 3 ngày của mẫu PC thay thế bởi BKS thể hiện ở hình 3.6. Dựa vào các biểu đồ hình 3.6, nhận thấy rằng: khi thay thế xi măng Portland bằng BKS, tỷ lệ thay thế càng cao cường độ càng giảm. Đồng thời thay thế bằng BKS1/45 và BKS2/45 với độ mịn cao có độ suy giảm cường độ ít hơn so với thay thế bằng BKS1/90 và BKS2/90. Cường độ nén 3 ngày của mẫu PC thay thế bởi BKS ở 650°C cải thiện hơn so với mẫu thay thế bởi BKS ở nhiệt độ mất nước hóa học. Tuy nhiên, vẫn chưa thấy rõ ở tuổi 3 ngày.



Hình 3.6. Cường độ nén 3 ngày của mẫu xi măng thay thế bởi cao lanh nung (BKS) a) Ở nhiệt độ mất nước hóa học b) Ở 650°C

3.2.2. Cường độ nén mẫu 7 ngày

Cường độ nén mẫu 7 ngày thể hiện ở hình 3.8.



Hình 3.8. Cường độ nén 7 ngày của mẫu xi măng thay thế bởi cao lanh nung (BKS) a) Ở nhiệt độ mất nước hóa học b) Ở 650°C

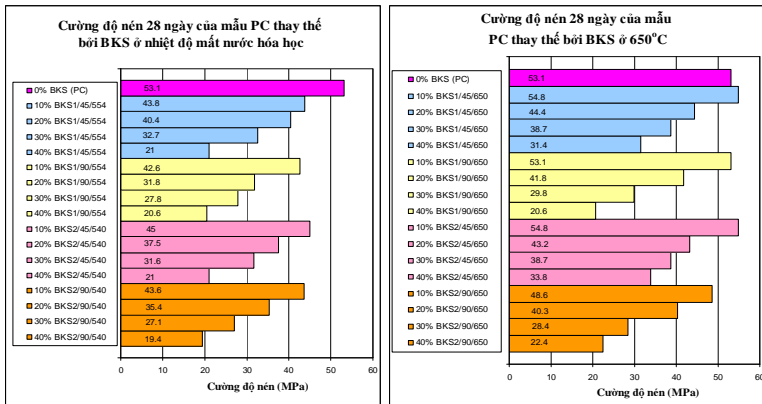
Cường độ nén 7 ngày của mẫu PC thay thế bởi BKS cũng có qui luật: khi lượng BKS thay thế càng cao, cường độ càng giảm. So với mẫu PC thay thế bởi BKS ở nhiệt độ mất nước hóa học, mẫu PC thay thế bởi BKS ở 650°C thể hiện cường độ 7 ngày tốt hơn.

So với cường độ mẫu 3 ngày, cường độ nén 7 ngày của mẫu PC thay thế bởi BKS có độ suy giảm cường độ thấp hơn. Có sự suy giảm cường độ khá mạnh ở mẫu PC thay thế bởi BKS ở phân đoạn kích thước hạt 45 - 90 μm . BKS1 và BKS2 có sự khác nhau đáng kể về thành phần hóa nhưng cường độ nén 7 ngày khác nhau không nhiều.

Trong các mẫu PC thay thế bởi BKS thì mẫu thay thế bởi BKS ở phân đoạn kích thước dưới 45 μm , nung ở 650°C thể hiện cường độ 7 ngày tốt nhất và ổn định nhất.

3.2.3. Cường độ nén mẫu 28 ngày

Cường độ nén 28 ngày của mẫu PC thay thế bởi BKS thể hiện ở hình 3.10.



a)

b)

Hình 3.10. Cường độ nén 28 ngày của mẫu xi măng thay thế bởi cao lanh nung (BKS) a) Ở nhiệt độ mất nước hóa học b) Ở 650°C

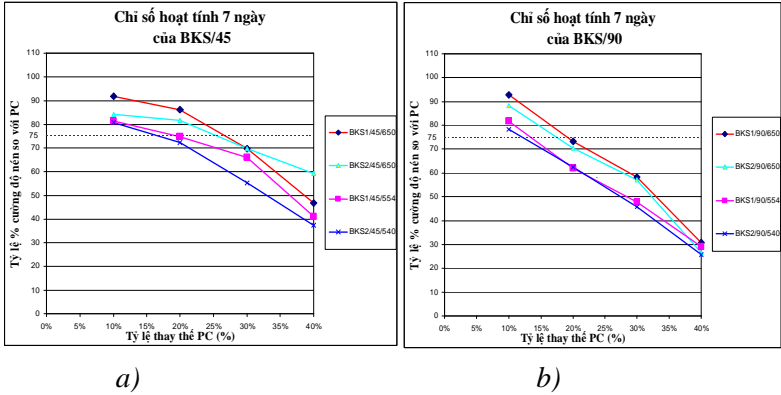
Tương tự như cường độ nén mẫu 3 ngày, 7 ngày, lượng BKS thay thế PC càng cao, cường độ nén mẫu 28 ngày càng giảm. Có sự phát triển mạnh cường độ nén ở mẫu thay thế 10%, nung ở 650°C. Đồng thời, mẫu PC thay thế bằng BKS nung ở 650°C cho cường độ ở tuổi 28 ngày cao hơn mẫu PC thay thế bởi BKS nung ở nhiệt độ mất nước hóa học với cùng phân đoạn kích thước hạt và tỷ lệ thay thế.

Ngoài ra, ảnh hưởng của thành phần hóa đến cường độ nén là không rõ rệt. BKS1 và BKS2 có sự khác nhau đáng kể về thành phần hóa, BKS1 có hàm lượng Al_2O_3 cao hơn, hàm lượng SiO_2 thấp hơn so với BKS2 nhưng cường độ nén của mẫu PC thay thế bởi BKS1 và mẫu PC thay thế bởi BKS2 khác nhau không nhiều với cùng nhiệt độ nung, phân đoạn kích thước hạt và tỉ lệ thay thế PC.

Tuy nhiên, độ mịn ảnh hưởng đáng kể đến cường độ nén. Hầu hết các mẫu PC thay thế bởi BKS ở phân đoạn dưới 45 μm cho cường độ cao hơn, độ suy giảm cường độ thấp hơn các mẫu thay thế bởi BKS ở phân đoạn 45 - 90 μm với cùng nhiệt độ nung, tỷ lệ thay thế. Trong các mẫu PC thay thế bởi BKS, mẫu thay thế bởi BKS ở đoạn kích thước dưới 45 μm , nung 650°C thể hiện cường độ 28 ngày tốt nhất và ổn định nhất.

3.2.4. Đánh giá chất lượng của cao lanh nung qua chỉ số hoạt tính

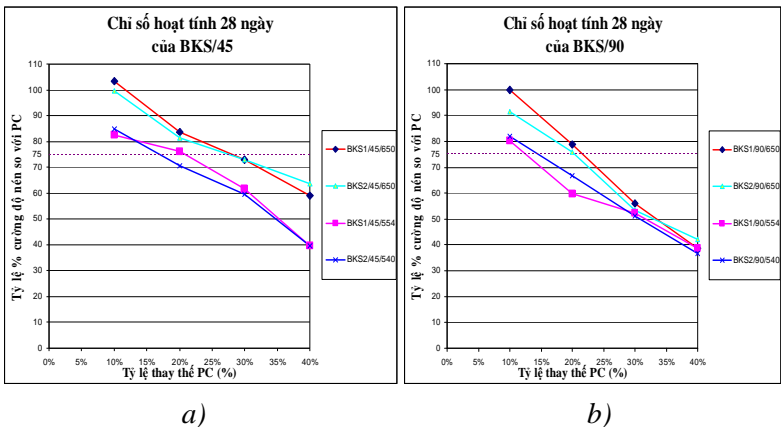
Chỉ số hoạt tính 7 ngày, 28 ngày thể hiện ở hình 3.12 và hình 3.13.



Hình 3.12. Chỉ số hoạt tính 7 ngày của cao lanh nung (BKS)

a) Phân đoạn kích thước dưới 45 μm

b) Phân đoạn kích thước 45 - 90 μm



Hình 3.13. Chỉ số hoạt tính 28 ngày của cao lanh nung (BKS)

a) BKS phân đoạn kích thước dưới 45 μm

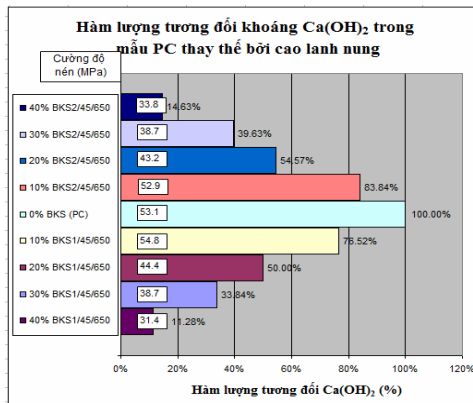
b) BKS phân đoạn kích thước 45 - 90 μm

Nhận thấy chỉ số hoạt tính của cao lanh nung kích thước dưới 45 μm cao hơn kích thước 45 - 90 μm cùng tỉ lệ thay thế, nhiệt độ nung. Chỉ số hoạt tính của cao lanh nung ở 650°C cao hơn cao lanh nung ở nhiệt độ mất nước hóa học cùng đoạn cỡ hạt và tỉ lệ thay thế. Theo ASTM C618 và TCVN 395 : 2007 thì cao lanh nung phân đoạn 45 - 90 μm không thỏa mãn chỉ tiêu về độ mịn, độ suy giảm cường độ cao nên phân đoạn kích thước này không thích hợp để tạo pozzolan.

Để đảm bảo chỉ số hoạt tính không nhỏ hơn 75%, ta tính được lượng cao lanh nung thay thế xi măng, cũng tính được gần đúng lượng metacaolan. Trong các loại cao lanh nung trên, sử dụng cao lanh nung loại 1 ở 650°C, kích thước dưới 45 μm có thể thay thế 26.84% xi măng, tương ứng với 14.69% metacaolan, sử dụng loại 2 thay thế 25.62% xấp xỉ loại 1, tương ứng với 11.71% metacaolan. Tuy nhiên, giá thành loại 2 rẻ hơn nên sử dụng loại 2 sẽ kinh tế hơn.

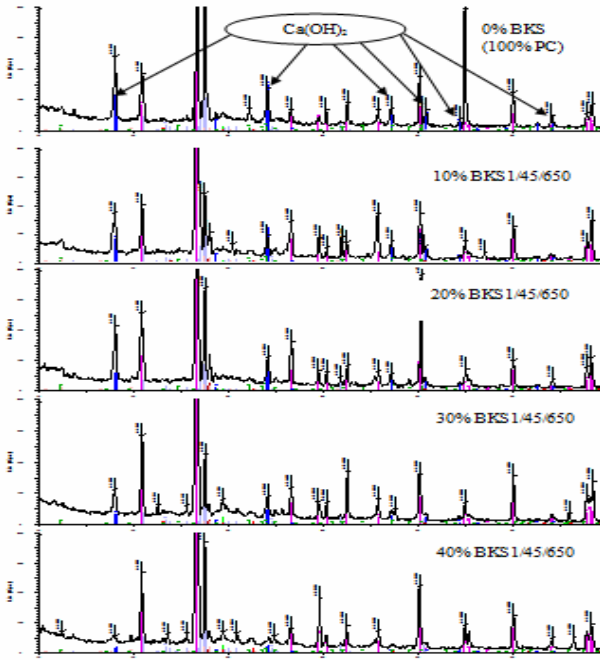
3.2.5. Phân tích nhiệt xạ Ronghen

Hàm lượng tương đối Ca(OH)_2 của các mẫu BKS/45/650 (tính từ lúc tạo mẫu đến lúc phân tích XRD: 34 ngày) xem hình 3.14.

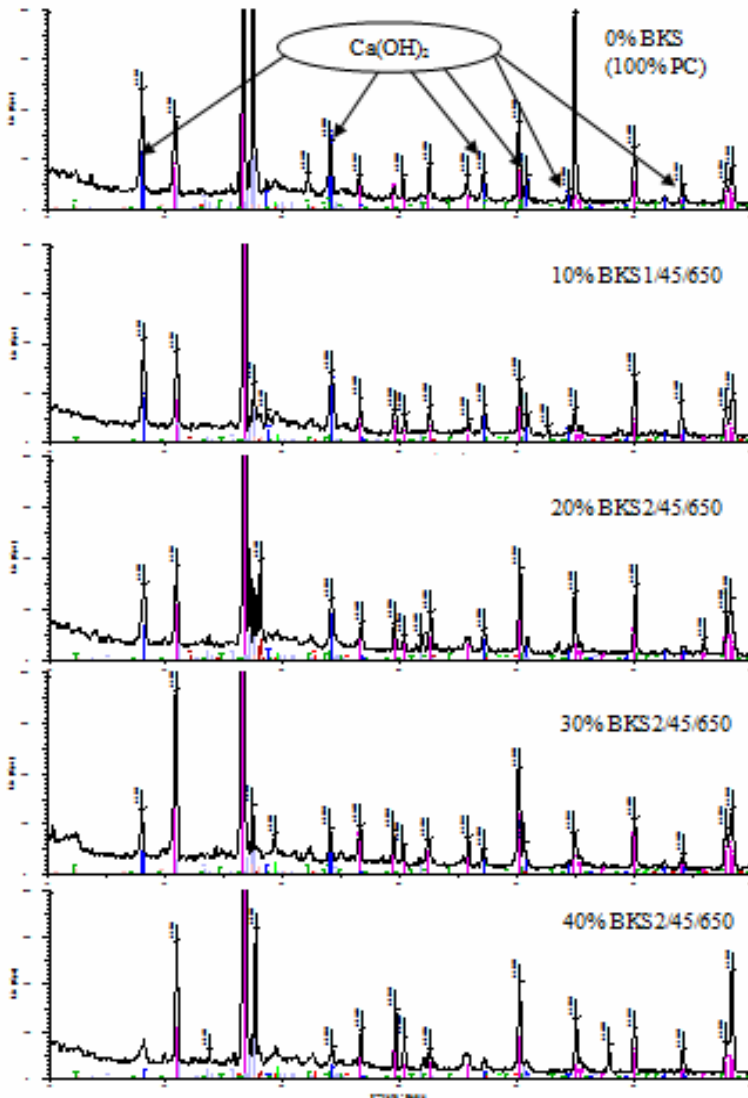


Hình 3.14. Hàm lượng tương đối khoáng Ca(OH)_2 trong mẫu PC thay thế bởi cao lanh nung (BKS)

Dựa vào hàm lượng tương đối khoáng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hình 3.14 và giản đồ nhiễu xạ tia X ở hình 3.15, hình 3.16. Nhận thấy rằng, ở mẫu xi măng thay thế bởi cao lanh nung, ta thấy có sự giảm đáng kể hàm lượng tương đối khoáng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ đặc biệt tại $d = 4.91 \text{ \AA}$, $d=3.1 \text{ \AA}$. Khi tăng lượng thay thế PC bằng BKS từ 10% đến 40%, hàm lượng metacaolan càng cao, sự giảm $\text{Ca}(\text{OH})_2$ càng mạnh. Những phát hiện trên cho thấy rằng BKS có hoạt tính pozzolanic, ảnh hưởng rõ rệt đến quá trình hydrat hóa xi măng. Loại cao lanh nung (BKS1 hoặc BKS2) và thành phần hóa ảnh hưởng không rõ rệt đến cường độ và hàm lượng $\text{Ca}(\text{OH})_2$ còn lại trong mẫu xi măng.



Hình 3.15. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xi măng thay thế bởi cao lanh nung loại 1 (BKS1) ở 650°C , phân đoạn kích thước hạt dưới $45 \mu\text{m}$



Hình 3.16. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xi măng thay thế bởi cao lanh nung loại 2 (BKS2) ở 650°C , phân đoạn kích thước hạt dưới $45\ \mu\text{m}$

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Sau sáu tháng nghiên cứu về cao lanh A Lưới dùng làm phụ gia pozzolan cho xi măng Portland, tôi đưa ra một số kết luận như sau:

1. Hoạt hóa cao lanh A Lưới nguyên khai để tạo phụ gia pozzolan cho xi măng Portland ở 650°C tốt hơn ở nhiệt độ mất nước hóa học với thời gian lưu 1 h.

2. Các loại cao lanh nung có thành phần hóa học khác nhau: cao lanh nung loại 1 có hàm lượng Al_2O_3 cao hơn và SiO_2 thấp hơn so với cao lanh nung loại 2. Thế nhưng sự ảnh hưởng của loại cao lanh và thành phần hóa đến cường độ nén là không rõ rệt.

Mặc khác, giá thành cao lanh loại 2 thấp hơn loại 1 nên sử dụng loại 2 sẽ kinh tế hơn.

3. Trong hai phân đoạn kích thước hạt dưới 45 μm và 45 - 90 μm , cao lanh ở phân đoạn kích thước hạt dưới 45 μm cho hoạt tính cao hơn phân đoạn kích thước hạt 45 - 90 μm .

4. Trong các loại cao lanh nung ở nhiệt độ mất nước hóa học và ở 650°C, loại cao lanh nung ở 650°C, phân đoạn kích thước dưới 45 μm cho chỉ số hoạt tính cao nhất, để chỉ số hoạt tính không nhỏ hơn 75% có thể thay thế tối đa khoảng 26.84% xi măng, tương ứng hàm lượng metacaolan là 14.69%.

5. Hàm lượng cao lanh nung thay thế xi măng càng cao, hàm lượng $Ca(OH)_2$ trong mẫu hỗn hợp xi măng thay thế bởi cao lanh nung càng thấp. Sự giảm hàm lượng $Ca(OH)_2$ chủ yếu là do sự có mặt của metacaolinit tạo ra do quá trình mất nước hóa học.

Các kết quả trên khẳng định rằng cao lanh A Lưới nung hoàn toàn có thể sử dụng làm phụ gia pozzolan cho xi măng Portland. Nó có hoạt tính cao, ổn định, có tiềm năng sản xuất công nghiệp vì trữ

lượng dồi dào, chi phí sản xuất không cao đặc biệt khi dùng cao lanh A Lưới loại 2.

Do điều kiện cơ sở vật chất còn thiếu thốn, kinh nghiệm hạn chế, thời gian tương đối ngắn nên nếu có cơ hội tôi sẽ phát triển đề tài như sau:

1. Nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình mất nước hóa học của cao lanh.

2. Nghiên cứu loại lò nung, điều kiện tối ưu cho nung cao lanh.

3. Nghiên cứu kỹ hơn các yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính pozzolanic của cao lanh nung đặc biệt là nhiệt độ nung và thời gian lưu.

4. So sánh hoạt tính pozzolan của cao lanh A Lưới nung so với metacaolan thương mại và một số phụ gia pozzolan khác.

5. Nghiên cứu tính chịu ăn mòn của xi măng có sử dụng phụ gia cao lanh nung trong môi trường chứa clorua, môi trường sulfat.