

NGHIÊN CỨU ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG TRO BAY, XỈ LÒ CAO CỦA CÁC NHÀ MÁY NHIỆT ĐIỆN VÀ LUYỆN KIM Ở VIỆT NAM

Nguyễn Thanh Bằng, Nguyễn Tiến Trung

Viện Khoa học Thủy lợi Việt Nam

Đinh Hoàng Quân

Trường Đại học Thủy lợi

Tóm tắt: Bài viết đề cập đến các nghiên cứu đánh giá chất lượng tro bay và xỉ lò cao của các nhà máy nhiệt điện và luyện kim ở Việt Nam. Tro bay và xỉ lò cao là hai loại vật liệu sử dụng để chế tạo bê tông chất kết dính kiềm hoạt hóa không sử dụng chất kết dính xi măng. Tiềm năng sử dụng tro bay và xỉ lò cao của các nhà máy nhiệt điện và luyện kim ở Việt Nam làm chất kết dính kiềm hoạt hóa cho bê tông geopolymer là rất lớn. Nó góp phần giảm thiểu được ô nhiễm môi trường do các phế thải này gây ra, mặt khác cũng đem lại nhiều hiệu quả về kinh tế, kỹ thuật bởi vì bê tông geopolymer có nhiều tính năng vượt trội so với bê tông thông thường, đó là khả năng chịu được môi trường ăn mòn như nước lợ, nước biển, nên rất phù hợp với các công trình ven biển và hải đảo.

Từ khóa: Tro bay, xỉ lò cao, nhà máy nhiệt điện, luyện kim

Summary: The article present studies evaluating the quality of fly ash and blast furnace slag are wastes of Thermal and Metallurgical plants in Vietnam. Fly ash and blast furnace slag are the two materials used to make activated alkali binder without using cement binders. The potential for using fly ash and blast furnace slag from thermal and metallurgical plants in Vietnam as an activated alkali binder for geopolymers concrete is enormous. It contributes to reducing the environmental pollution caused by these wastes, on the other hand also brings many economic and technical efficiency because geopolymer concrete has many outstanding features compared to conventional concrete, it show the ability for corrosive resistance in corrosive environments such as brackish water and seawater, so it is very suitable for coastal and island constructions.

Keyword: fly ash, blast furnace slag, wastes of Thermal, Metallurgical

1. MỞ ĐẦU

Tại Việt Nam hiện nay, nguồn phế thải thải tro, xỉ chủ yếu từ các nhà máy nhiệt điện đốt than, nhà máy luyện gang, thép, nhà máy sản xuất phân đạm và nhà máy sản xuất xi măng. Theo quyết định số 428/QĐ-TTg ngày 18/3/2016 của Thủ tướng chính phủ về việc quy hoạch điện lực quốc gia giai đoạn 2011-2020 có xét đến năm 2030, nhiệt điện than chiếm vai trò ngày càng quan trọng [1]. Theo đó, đến năm 2020, tổng công suất các nhà máy

điện khoảng 60.000MW, trong đó nhiệt điện than chiếm khoảng 42,7%; đến năm 2025, tổng công suất các nhà máy điện khoảng 96.500MW, và nhiệt điện than chiếm khoảng 49,3%, tức là tổng công suất các nhà máy nhiệt điện than tăng từ 25.600MW vào năm 2020 lên đến 47.500MW vào năm 2025.

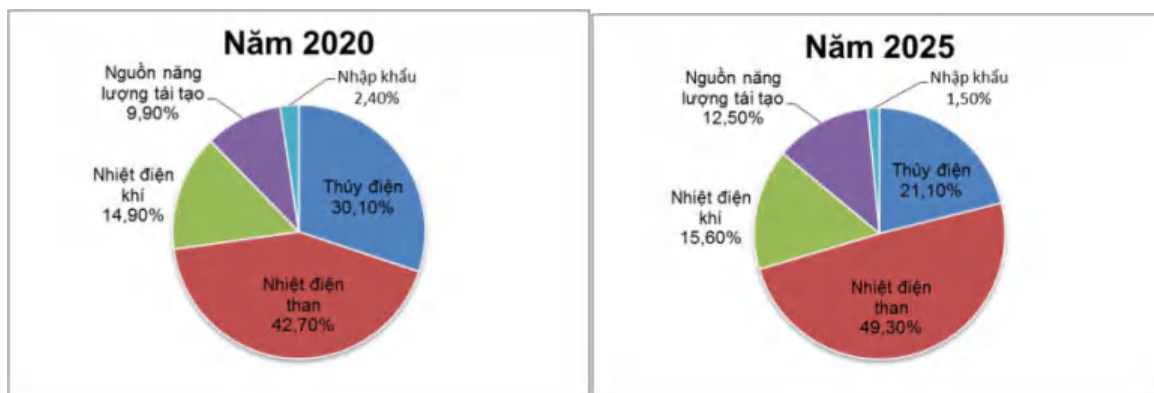
Theo báo cáo mới nhất của Bộ Công Thương, hiện cả nước có 22 nhà máy nhiệt điện than đang vận hành thải lượng tro xỉ, thạch cao hơn 15,7 triệu tấn/năm. Dự kiến sau năm 2020, với 43 nhà máy hoạt động sẽ thải ra hơn 30 triệu tấn tro xỉ/năm [2]. Hầu hết các nhà máy chỉ có bãi thải chứa trong khoảng 5 năm và chủ yếu là chôn lấp. Hướng

Ngày nhận bài: 01/11/2019

Ngày thông qua phản biện: 05/12/2019

Ngày duyệt đăng: 12/12/2019

xử lý lượng tro xỉ không lò hiện vẫn chưa có lời giải thỏa đáng [3].



Hình 1.1: Vai trò của nhà máy nhiệt điện than trong quy hoạch điện lực quốc gia

Hiện nay, tro bay (TB) nhà máy nhiệt điện được sử dụng rộng rãi trong lĩnh vực xây dựng như làm phụ gia cho xi măng, bê tông đầm lã các công trình thủy điện, thủy lợi như Thủy điện Sơn La, Lai Châu, Sê San 3, 4, Bản Vẽ,...; Công trình thủy lợi Hồ chứa Nước Trong, Định Bình, Tân Mỹ, Bản Mòng,... Sản xuất gạch không nung, đường giao thông nông thôn. Tuy nhiên do chất lượng tro bay phụ thuộc vào công nghệ đốt than của các nhà máy nhiệt điện mà hàm lượng mất khi nung (MKN) để đáp ứng được tiêu chuẩn TCVN 10302:2014 [4] thì nhiều nhà máy hiện nay chưa đáp ứng được.

Luyện gang và thép là quá trình điều chế gang và thép từ các quặng trong tự nhiên hoặc các nguyên liệu tái chế, tùy thuộc vào nguyên liệu ban đầu mà có thể trải qua nhiều khâu khác nhau. Các khâu sản xuất trong quá trình luyện gang thép phát sinh ra một lượng lớn chất thải, trong đó chất thải rắn là xỉ gang và xỉ thép. Theo số liệu của bốn tổ chức WB/UNEP/UNIDO/WHO, sản xuất một tấn thép thành phẩm sẽ sản sinh ra khoảng từ 300-500kg chất thải rắn [5]. Hiện nay trên cả nước, có 10 lò cao luyện gang thép đang vận hành. Dự kiến năm 2018, sản lượng gang đạt 7 triệu tấn và tới năm 2020 đạt 13 triệu tấn; thép thô năm 2018 là 14 triệu tấn, năm 2020 là 20 triệu

tấn. Trong quá trình sản xuất gang, thép sẽ sản sinh ra khối lượng xỉ lò cao (XLC) rất lớn, năm 2018 là hơn 4 triệu tấn, dự kiến đến năm 2020, con số này có thể nâng lên hơn 7 triệu tấn.

Trên thực tế hiện nay chỉ có xỉ lò cao trong quá trình luyện gang là được ứng dụng trong công nghệ sản xuất xi măng và bê tông. Nhiều nhà máy sản xuất xi măng đã sử dụng xỉ lò cao của Nhà máy gang thép Thái Nguyên, Hòa Phát, Formosa để làm phụ gia trong xi măng. Cụ thể là, khi sử dụng XLC (GGBS) góp phần giảm giá thành bê tông trộn sẵn; tăng sản lượng xi măng mà không cần đầu tư thêm máy nghiền, góp phần giảm phát thải cacbonic...[6]. Xi thép thường được sử dụng làm cốt liệu bê tông, vật liệu làm đường, tái chế lại.

Tro bay (TB) và Xi lò cao (XLC) là hai loại vật liệu sử dụng để chế tạo bê tông chất kết dính kiềm hoạt hóa không sử dụng chất kết dính xi măng [7]. Công nghệ đốt, loại than, chất liệu quặng tại các nhà máy khác nhau sẽ cho loại TB và XLC chất lượng khác nhau. Trên cơ sở các số liệu phân tích thống kê các nhà máy nhiệt điện, nhà máy luyện gang thép, nhóm thực hiện đề tài đã tiến hành khảo sát, lấy mẫu tro bay, xỉ lò cao ở một số nhà máy Nhiệt điện đốt than, nhà máy luyện gang thép để đánh giá chất lượng tro bay, xỉ lò cao tại Việt Nam phục vụ công tác nghiên

cứu của đề tài: *Nghiên cứu sử dụng kết hợp tro bay nhiệt điện và xỉ lò cao để chế tạo bê tông chất kết dính kiềm hoạt hóa (không sử dụng xi măng) dùng cho các công trình thủy lợi làm việc trong môi trường biển góp phần bảo vệ môi trường.*

2. KHẢO SÁT ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG TRO BAY TẠI CÁC NHÀ MÁY NHIỆT ĐIỆN TẠI VIỆT NAM

Đề tài đã lựa chọn các Nhà máy nhiệt điện phân bố tại miền Bắc, miền Trung và miền Nam. Các nhà máy nhiệt điện ở Việt Nam hiện này sử dụng công nghệ của Trung Quốc, Hàn Quốc và Nhật Bản được xây dựng theo hình thức EPC, BOT.

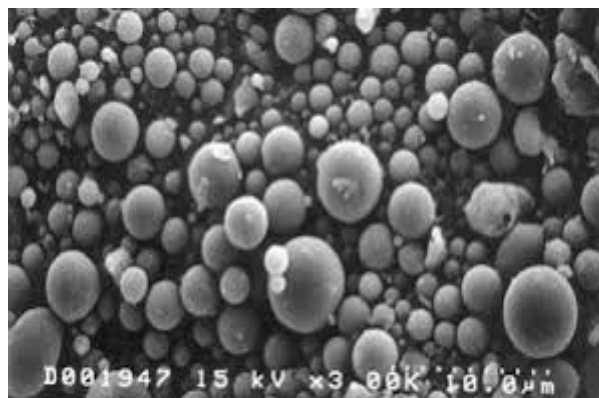
2.1. Quy mô, công suất, công nghệ xử lý và tình hình xả thải của các nhà máy nhiệt điện

Hiện nay, các nhà máy điện đốt than đang áp

dụng các công nghệ sau: Đốt than phun, đốt than tầng sôi tuần hoàn.

Năm 2018, Việt Nam có 22 nhà máy nhiệt điện than đang hoạt động, trong đó 8 nhà máy dùng công nghệ đốt lò hơi tầng sôi tuần hoàn (CFB) sử dụng than nội địa chất lượng thấp (cám 6), 14 nhà máy dùng công nghệ than phun (PC) sử dụng than nội địa chất lượng tốt hơn (cám 5), than nhập bitum và á bitum với tổng công suất lắp đặt khoảng 15.554MW [8] thì lượng tro xỉ phát thải khoảng 15 triệu tấn. Dự kiến sau năm 2020, với số lượng 43 nhà máy sẽ thải ra hơn 30 triệu tấn tro xỉ/năm [2].

Tro bay là phụ gia khoáng hoạt tính được sử dụng trong bê tông thông thường, bê tông khối lớn và bê tông đầm lăn [4]. Yêu cầu kỹ thuật đối với tro bay được quy định trong các tiêu chuẩn TCVN 10302:2014 [4], ASTM C618 [9]



Hình 2.1: Hình dạng hạt tro bay ở trạng thái tự nhiên và qua kính hiển vi điện tử quét

2.1. Yêu cầu kỹ thuật đối với tro bay

Ở Việt Nam, một số chỉ tiêu chất lượng tro bay

được quy định theo tiêu chuẩn TCVN 10302:2014 [4] trong các bảng 2.1 dưới đây:

Bảng 2.1: Chỉ tiêu chất lượng tro bay dùng cho bê tông và vữa xây

Chỉ tiêu	Loại tro bay	Lĩnh vực sử dụng - Mức			
		a	b	c	D
1. Tổng hàm lượng ôxit $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, % khối lượng, không nhỏ hơn	F	70			
	C	45			
2. Hàm lượng lưu huỳnh, hợp chất lưu huỳnh tính	F	3	5	3	3

Chỉ tiêu	Loại tro bay	Lĩnh vực sử dụng - Mức			
		a	b	c	D
quy đổi ra SO ₃ , % khối lượng, không lớn hơn	C	5	5	6	3
3. Hàm lượng canxi ôxít tự do CaO _{td} , % khối lượng, không lớn hơn	F	-	-	-	-
	C	2	4	4	2
4. Hàm lượng mất khi nung MKN, % khối lượng, không lớn hơn	F	12	15	8*	5*
	C	5	9	7	5
7. Lượng sót sàng 45µm, % khối lượng, không lớn hơn	F	25	34	40	18
	C				
* Khi đốt than Antraxit, có thể sử dụng tro bay với hàm lượng mất khi nung tương ứng: - lĩnh vực c tới 12 %; lĩnh vực d tới 10 %, theo thỏa thuận hoặc theo kết quả thử nghiệm được chấp nhận.					

2.2. Các ứng dụng của tro bay trong chất kết dính kiểm hoạt hóa (CKDKHH)

Trên thế giới, tro bay được nghiên cứu ứng dụng làm vật liệu chất kết dính kiểm hoạt hóa (geopolymer) từ những năm 50 [10] cùng với metacaolan [11, 12, 13]. Ngoài việc được coi là một loại vật liệu bền vững với môi trường do sử dụng chất kết dính là phế thải tro bay từ các nhà máy nhiệt điện, geopolymer làm từ tro bay còn có một số những ưu điểm như: Cường độ nén, cường độ uốn cao; Tính biến dạng và co ngót nhỏ; Khả năng chịu nhiệt rất tốt và khả năng chống ăn mòn hóa chất tuyệt vời.

Ở Việt Nam, các nghiên cứu về chất kết dính kiểm hoạt hóa còn rất hạn chế và chưa được quan tâm nhiều. Hiện tại mới chỉ có một vài sản phẩm thương mại có nguồn gốc từ chất kết dính kiểm hoạt hóa nhưng cũng chưa được sử dụng rộng rãi trong các công trình xây dựng. Năm 2010, nhóm nghiên cứu của trường Đại học Bách khoa TP.HCM đã nghiên cứu thành công công nghệ sản xuất vật liệu geopolymer từ bùn thải của quặng bauxit và tro bay dùng trong xây dựng nhà ở và đường giao thông nông thôn [14]. Năm 2011, Viện Vật liệu xây dựng đã thành công chế tạo gạch không nung từ phế thải tro bay và xỉ lò cao [15]. Viện công nghệ VINIT đã bắt đầu ứng dụng công nghệ bê tông geopolymer từ các thành tựu nghiên cứu

của các nhà khoa học Nga [16].

2.3. Phân tích, đánh giá chất lượng tro bay nhiệt điện

Hiện nay chưa có tiêu chuẩn qui định về chất lượng tro bay đối với bê tông geopolymer nói riêng và CKDKHH nói chung. Việc đánh giá chất lượng tro bay vẫn dựa trên các tiêu chuẩn tro bay dùng trong bê tông.

Trên cơ sở lựa chọn một số công nghệ đốt than tiêu biểu. Nhóm thực hiện đề tài đã lựa chọn một số nhà máy Nhiệt điện để đến khảo sát, lấy mẫu tro bay kiểm tra đánh giá chất lượng gồm các nhà máy nhiệt điện: Nhà máy nhiệt điện Phả Lại 2; Nhà máy nhiệt điện Uông Bí 2; Nhà máy nhiệt điện Hải Phòng 1; Nhà máy nhiệt điện Mông Dương 1, Nhà máy nhiệt điện Nghi Sơn 1, nhà máy nhiệt điện Formosa, nhà máy nhiệt điện Vĩnh Tân 4, Nhà máy nhiệt điện Duyên Hải 1 & 3 và Nhà máy chế biến tro xỉ VFC của Hàn Quốc đặt tại thị trấn Phả Lại – Hải Dương.

Tại mỗi nhà máy, tro bay được lấy trực tiếp từ các silo chứa. Mỗi nhà máy lấy 3 mẫu tro bay. Mẫu được lấy và bảo quản theo tiêu chuẩn TCVN 10320:2014 [4].

Mẫu tro bay được đưa về phòng thí nghiệm để thí nghiệm các chỉ tiêu cơ lý, hóa theo tiêu chuẩn TCVN 8262:2009 [17], 14 TCN 108-

1999 [18] và TCVN 10320:2014 [4].

Các chỉ tiêu cơ lý của tro bay (TB) được trình bày

trong bảng 2.2, 2.3 và bảng 2.4. Thành phần hóa học của tro bay được trình bày trong bảng 2.5.

Bảng 2.2: Kết quả thí nghiệm khối lượng riêng của tro bay

STT	Tên mẫu	Khối lượng riêng, g/cm ³	Ghi chú
1	TB Nhiệt điện Phả Lại 2	2,22	
2	TB công ty VFC	2,24	Tro bay nhiệt điện Phả Lại đã qua tuyển
3	TB Nhiệt điện Uông Bí 2	2,23	
4	TB Nhiệt điện Hải Phòng 1	2,24	
5	TB Nhiệt điện Mông Dương 1	2,40	
6	TB Nhiệt điện Nghi Sơn 1	2,23	
7	TB Nhiệt điện Formosa	2,15	
8	TB nhiệt điện Vĩnh Tân 4	2,28	
9	TB nhiệt điện Duyên Hải 1	2,28	
10	TB nhiệt điện Duyên Hải 3	2,27	

Bảng 2.3: Kết quả thí nghiệm độ mịn của TB trên sàng 45µm

STT	Tên mẫu	Độ mịn, %	Ghi chú
1	TB nhiệt điện Duyên Hải 3	12,1	
2	TB Nhiệt điện Formosa	13,5	
3	TB nhiệt điện Vĩnh Tân 4	16,1	
4	TB nhiệt điện Duyên Hải 1	20,9	
5	TB Nhiệt điện Nghi Sơn 1	21,2	
6	TB Nhiệt điện Mông Dương 1	26,6	
7	TB công ty VFC	26,8	Tro bay Phả Lại đã được tuyển tại nhà máy VFC
8	TB Nhiệt điện Hải Phòng 1	31,1	
9	TB Nhiệt điện Phả Lại 2	34,5	
10	TB Nhiệt điện Uông Bí 2	46,5	

Bảng 2.4: Kết quả thí nghiệm tỷ diện bề mặt của tro bay

STT	Tên mẫu	Tỷ diện, cm ² /g	Ghi chú
1	TB Nhiệt điện Uông Bí 2	2367	
2	TB Nhiệt điện Phả Lại 2	2842	
3	TB công ty VFC	2863	Tro bay Phả Lại đã qua tuyển tại nhà máy VFC

STT	Tên mẫu	Tỷ diện, cm ² /g	Ghi chú
4	TB Nhiệt điện Hải Phòng 1	2935	
5	TB Nhiệt điện Nghi Sơn 1	3020	
6	TB Nhiệt điện Mông Dương 1	3053	
7	TB nhiệt điện Duyên Hải 1	3163	
8	TB nhiệt điện Vĩnh Tân 4	3517	
9	TB Nhiệt điện Formosa	3617	
10	TB nhiệt điện Duyên Hải 3	3822	

Bảng 2.5: Kết quả phân tích thành phần hóa học của tro bay

Tên mẫu TB	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T-Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	MKN	Σ(SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃)
	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	
NĐ Phả Lại 2	50,70	20,39	8,11	0,95	0,08	1,61	1,40	0,14	4,18	0,14	0,40	11,97	79,20
VFC	47,45	20,55	5,17	0,76	0,05	1,60	8,30	0,13	3,84	0,24	0,81	10,93	73,17
NĐ Uông Bí 2	42,73	19,83	10,79	0,92	0,12	1,14	1,12	0,05	3,18	0,12	0,72	19,77	73,35
NĐ Hải Phòng 1	49,31	21,68	8,76	0,98	0,08	1,62	1,27	0,13	4,36	0,13	0,42	11,32	79,75
NĐ Mông Dương 1	43,43	22,47	6,74	0,80	0,07	1,54	5,25	0,20	3,30	0,12	3,08	14,12	72,64
NĐ Nghi Sơn 1	45,88	21,24	7,53	0,92	0,08	1,62	1,36	0,15	4,13	0,14	0,71	16,62	74,65
NĐ Formos	54,10	28,64	4,73	1,80	0,04	2,31	4,12	0,85	1,25	0,26	0,32	1,83	87,47

a													
NĐ Vĩnh Tân 4	52,4 3	22,43	13,40	0,94	0,08	1,44	3,61	0,14	3,98	0,12	0,39	0,56	88,26
NĐ Duyên Hải 1	56,0 2	22,47	6,61	0,98	0,06	1,70	0,91	0,11	4,34	0,16	0,22	6,48	85,10
NĐ Duyên Hải 3	46,8 2	26,16	9,90	1,10	0,18	3,65	7,05	1,94	1,04	0,27	1,55	1,54	82,88

3. KHẢO SÁT ĐÁNH GIÁ CHẤT LƯỢNG XỈ LÒ CAO TẠI CÁC NHÀ MÁY LUYỆN GANG THÉP TẠI VIỆT NAM

3.1. Quá trình hình thành xỉ lò cao trong công nghiệp sản xuất gang thép

Xỉ lò cao được tạo thành trong quá trình sản xuất gang. Tùy thuộc vào qui trình làm nguội xỉ lò cao được phân làm hai loại: Xỉ lò cao (XLC) làm nguội chậm (air cooled blast furnace slag viết tắt là xỉ ABSF) được làm nguội tự nhiên từ không khí hoặc nước và xỉ hạt lò cao (XHLC) (Granulated blast furnace slag), viết tắt là GBFS. Xỉ GBFS là nóng chảy hình thành từ lò cao được tháo chảy ra các mương dẫn và được phun nước với áp lực cao để làm lạnh nhanh tạo nên các hạt giống như hạt cát có cấu trúc xốp. Các hạt xỉ này trộn với nước tạo nên hỗn hợp lỏng được bơm ra bãi khử nước, tại đó các hạt xỉ được róc nước tự nhiên. Thành phần hóa của xỉ lò cao thông thường gồm canxi oxýt (CaO) và silic oxýt (SiO_2) là các thành phần chính. Chúng chứa nhiều vôi khi so sánh với đất và đá trong tự nhiên. Ngoài ra chúng còn chứa nhôm oxýt (Al_2O_3) và magiê oxýt (MgO). Xỉ hạt lò cao có

hoạt tính mạnh do cấu trúc dạng thủy tinh, chúng có thể tạo sản phẩm thủy hóa đặc chắc trong môi trường kiềm [19]. Lượng phát thải xỉ từ các nhà máy luyện kim đến 2018 lên tới 7 triệu tấn/năm



Hình 3.1: Xỉ hạt lò cao sau khi làm nguội

Xỉ hạt lò cao dùng làm phụ gia cho xi măng được qui định trong tiêu chuẩn TCVN 4315 Xỉ hạt lò cao dùng để sản xuất xi măng [20]. Xỉ hạt lò cao nghiền mịn dùng cho bê tông và vữa được qui định trong TCVN 11586:2016 - Xỉ hạt lò cao nghiền mịn dùng cho bê tông và vữa [21]. Yêu cầu kỹ thuật đối với xỉ lò cao nghiền mịn được nêu trong bảng 3.1:

Bảng 3.1: Yêu cầu kỹ thuật đối với xỉ lò cao nghiền mịn

Chỉ tiêu	Mức			
	S60	S75	S95	S105
1. Khối lượng riêng, g/cm^3 , không nhỏ hơn	2,8			

2. Bề mặt riêng, cm^2/g , không nhỏ hơn	2 750	3 500	5 000	7 000
3. Chỉ số hoạt tính cường độ, %, không nhỏ hơn				
7 ngày	-	55	75	95
28 ngày	60	75	95	205
91 ngày	80	95	-	-
4. Tỷ lệ độ lưu động, %, không nhỏ hơn	95	95	90	85
5. Độ ẩm, %, không lớn hơn	1,0			
6. Hàm lượng magiê oxit (MgO), %, không lớn hơn	10,0			
7. Hàm lượng anhydric sulfuric (SO_3), %, không lớn hơn	4,0			
8. Hàm lượng ion clorua (Cl), %, không lớn hơn	0,02			
9. Hàm lượng mất khi nung (MKN), %, không lớn hơn	3,0			

3.2. Ứng dụng XLC trong làm chất kết dính kiềm hoạt hóa thay thế xi măng

Nghiên cứu sử dụng chất kết dính kiềm hoạt hóa - xi lò cao để thay thế cho xi măng truyền thống được bắt đầu từ năm 1939. Xi lò cao (GGBS) là một vật liệu lý tưởng để làm chất kết dính kiềm hoạt hóa [22] khi hoạt hóa xi lò cao bằng dung dịch kiềm trung bình, sản phẩm phản ứng chủ yếu là gel C-S-H, gần giống như sản phẩm thủy hóa của xi măng Portland, do đó tạo thành sản phẩm có tính chất cơ học tốt hơn. Ngoài ra, bê tông kiềm hoạt hóa có khả năng kháng sulfate do trong sản phẩm phản ứng không có mặt portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Kết quả nghiên cứu của nhiều tác giả khác cũng chỉ ra rằng, chất kết dính kiềm hoạt hóa từ xi lò cao với dung dịch hoạt hóa Na_2SiO_3 có tiềm năng lớn thay thế cho xi măng Portland do có nhiều ưu điểm như: Phát triển cường độ nhanh và ít tỏa nhiệt; Tính chống thấm tốt; Khả năng chống ăn mòn hóa học tốt [23, 24, 25, 26].

3.3. Phân tích, đánh giá chất lượng xi lò cao nhà máy sản xuất gang thép

Hiện nay chưa có tiêu chuẩn qui định về chất lượng xi lò cao làm chất kết dính kiềm hoạt hóa dùng cho bê tông geopolymers. Việc đánh giá chất lượng XLC vẫn giữa trên các tiêu chuẩn XLC dùng trong bê tông xi măng.

Nhóm thực hiện đề tài đã lựa chọn một số nhà máy luyện kim để đến khảo sát, lấy mẫu XLC

để kiểm tra đánh giá các tính chất cơ lý hóa là các nhà máy luyện gang thép: Nhà máy sản xuất gang thép Hòa Phát (Kinh Môn - Hải Dương); Nhà máy sản xuất gang thép Formosa (Khu công nghiệp Formosa - Hà Tĩnh); Công ty TNHH khoáng sản và luyện kim Việt - Trung (Lào Cai) - Nhà máy thép Lào Cai.



Hình 3.2: Xi lò cao của nhà máy thép Hòa Phát xuất khẩu đáp ứng các tiêu chuẩn quốc tế

Tại các nhà máy trên, XLC được lấy từ các bãi chứa xi hạt đã được làm nguội hoặc trên băng tải xi. Mỗi nhà máy lấy 3 mẫu XLC. Mẫu được lấy và bảo quản theo tiêu chuẩn TCVN 11586:2016 [21]. Mẫu xi hạt lò cao được đưa về phòng thí nghiệm để nghiền mịn bằng máy nghiền clanhke trong phòng thí nghiệm với thời gian nghiền là 16 giờ. Đối với XLC Hòa Phát, mẫu được lấy trên bao thành phẩm đã được nghiền mịn như trong

hình 3.2.

Các chỉ tiêu cơ lý của XLC được trình bày

trong bảng 3.2 và 3.3. Thành phần hóa học của XLC được trình bày trong bảng 3.4.

Bảng 3.2: Kết quả thí nghiệm khối lượng riêng của XLC

STT	Tên mẫu	Khối lượng riêng, g/cm ³			Trung bình, g/cm ³	Ghi chú
		1	2	3		
1	XLC Formosa	2,42	2,42	2,42	2,42	
2	XLC Hòa Phát	2,45	2,45	2,45	2,45	
3	XLC Thái Nguyên	2,35	2,34	2,35	2,35	
4	XLC Việt Trung	2,33	2,33	2,32	2,33	

Bảng 3.3: Kết quả thí nghiệm tỷ diện bề mặt của xỉ lò cao nghiền mịn theo phương pháp Blaine [27]

STT	Tên mẫu	Tỷ diện, cm ² /g	Ghi chú
1	XLC Việt Trung	4157	Nghiền 16 tiếng
2	XLC Formosa	4240	Nghiền 16 tiếng
3	XLC Thái Nguyên	4316	Nghiền 16 tiếng
4	XLC Hòa Phát	4425	Đã được nghiền từ nhà máy

Bảng 3.4: Kết quả phân tích thành phần hóa học của xỉ lò cao (XLC) nghiền mịn

Tên mẫu XLC	SiO ₂	Al ₂ O ₃	T-Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₂	MKN	Ghi chú
	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	
Formosa	35,6	12,4	1,1	0,6	0,2	8,2	40,0	0,2	0,3	0,0	1,2	0,0	
Hòa Phát	32,9	14,8	0,4	0,9	2,3	9,3	35,4	0,3	1,2	0,0	1,3	0,0	
Thái Nguyên	34,2	12,7	2,7	0,6	3,6	7,2	34,4	0,1	1,1	0,0	3,1	0,3	

n													
Việt Trung	34,4	10,4	2,8	0,8	4,6	8,4	33,8	0,0	1,3	0,0	3,1	0,3	

4. KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Tro bay

Các kết quả khảo sát, lấy mẫu, phân tích các chỉ tiêu hóa lý của tro bay các nhà máy nhiệt điện: Phả Lại 2, Uông Bí 2, Hải Phòng 1, Mông Dương 1, Vĩnh Tân 4, Formosa, Duyên Hải 1, 2 & VFC được trình bày trong các bảng 2.2, 2.3, 2.4 và 2.5 cho thấy:

- Về thành phần hóa học tro bay tại các nhà máy khảo sát đáp ứng được yêu cầu tổng các oxit $\Sigma(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$ lớn hơn 70% theo qui định của tiêu chuẩn TCVN 10302:2014 [4].
- Độ mịn của tro bay và hàm lượng mất khi nung (MKN) tại các nhà máy có sự dao động khá lớn. Những nhà máy sử dụng công nghệ Trung Quốc, tro bay có độ mịn thấp hơn, lượng mất khi nung cao hơn so với các nhà máy dùng công nghệ của Nhật Bản và Hàn Quốc. Độ mịn phụ thuộc vào loại than và thiết bị nghiền của các nhà máy. Các nhà máy sử dụng than nhập là than á bitum (Nhiệt điện Vĩnh Tân 4, Nhiệt điện Duyên Hải 3, Nhiệt điện Formosa) có lượng MKN thấp, độ mịn và thành phần hóa học của tro bay đáp ứng được các yêu cầu kỹ thuật của tiêu chuẩn TCVN 10302:2014 [4]. Tro bay các nhà máy nhiệt điện Hải Phòng 1, Nhiệt điện Phả Lại 2, nhiệt điện Duyên Hải 1 có chỉ tiêu MKN ở mức xấp xỉ giới hạn cho phép trong tài liệu [4]. Đối với các nhà máy Nhiệt điện Uông Bí, Nhiệt điện Mông Dương 1 và Nghi Sơn 1 thì chỉ tiêu này đã vượt mức cho phép được qui định trong tài liệu [4]. Nếu sử dụng làm chất kết dính kiểm hoạt hóa phải qua tuyển để giảm

hàm lượng MKN đáp ứng được qui định của tiêu chuẩn TCVN 10302:2014.

4.2. Xi lò cao

Các nhà máy luyện gang thép trước đây thường tập chung tại miền Bắc như Nhà máy gang thép Thái Nguyên, Tuyên Quang và Lào Cai. Hiện nay cùng với xu hướng kinh tế phát triển, nhu cầu gang thép càng ngày càng tăng nên số lượng các nhà máy luyện gang thép cũng tăng theo, đặc biệt là khu vực kinh tế tư nhân với hai tập đoàn lớn là Hòa Phát và Formosa đã xây dựng những khu liên hợp luyện gang thép lớn tại Hải Dương, Hà Tĩnh và Dung Quất (Quảng Ngãi).

Các kết quả khảo sát đánh giá chất lượng xỉ lò cao các nhà máy gang thép Thái Nguyên, Hòa Phát, Formosa, Việt Trung đã được trình bày trong các bảng Các chỉ tiêu cơ lý của XLC được trình bày trong bảng 3.2, 3.3 và 3.4.. Kết quả thí nghiệm chỉ tiêu MKN của các mẫu xỉ đều thấp hơn rất nhiều so với giới hạn qui định của tiêu chuẩn TCVN 11586:2016 [21]. Độ mịn của xỉ lò cao Hòa Phát qua máy nghiền công nghiệp cho độ mịn cao hơn so với các mẫu xỉ khác được nghiền 16 giờ trong máy nghiền clanhke trong phòng thí nghiệm. Độ nghiền mịn và các chỉ tiêu đáp ứng được yêu cầu trong bảng 1 của tiêu chuẩn TCVN 11586:2016 [21]

Về thành phần hóa học, các chỉ tiêu hàm lượng oxit SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , MnO đánh giá theo ACI 233R-95 [28] trong bảng 4.1.

Bảng 4.1: Thành phần hóa học của xỉ lò cao đánh giá theo ACI 233R-95

Tên mẫu	SiO_2	Al_2O_3	T- Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	
---------	----------------	-------------------------	----------------------------	-----	-----	-----	--

							Ghi chú
	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	%tl	
	32 - 42	7 - 16	0,1 - 1,5	0,2-1,0	5 - 15	32 - 45	ACI 233R-95
XLC Formosa	35,6	12,4	1,1	0,2	8,2	40	
XLC Hòa Phát	32,9	14,8	0,4	2,3	9,3	35,4	
XLC T.Nguyên	34,2	12,7	2,7	3,6	7,2	34,4	
XLC Việt Trung	34,4	10,4	2,8	4,6	8,4	33,8	

Theo yêu cầu của ACI 233-95R [28] đối với xỉ lò cao làm chất kết dính trong bê tông thì XLC Formosa đáp ứng hầu hết các yêu cầu của tiêu chuẩn ACI 233-95R, thứ tự sau là XLC Hòa Phát, Thái Nguyên và Việt Trung. Chỉ tiêu hàm lượng MnO của xỉ lò cao nhà máy thép Hòa Phát, Thái Nguyên, Việt Trung cao hơn so với qui định trong ACI 233-95R, tuy nhiên trong tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 11586:2016 không qui định chỉ tiêu này. Do hiện nay do chưa có yêu cầu kỹ thuật đối với xỉ lò cao cũng như tro bay làm chất kết dính kiểm hoạt hóa trong công nghệ bê tông geopolyme, nên vẫn sử dụng một số tiêu chuẩn về XLC và TB dùng cho xỉ măng và bê tông để tham khảo.

Cần phải có các nghiên cứu riêng về XLC và TB dùng làm chất kết dính kiểm hoạt để đưa ra yêu cầu kỹ thuật đối với các vật liệu này khi công nghệ bê tông geopolyme được ứng dụng rộng rãi.

4.3. Kiến nghị

Qua số liệu khảo sát và phân tích đánh giá chất lượng TB và XLC tại một số nhà máy nhiệt điện và Luyện thép, có thể dùng một số mẫu TB và XLC của các nhà máy mà các chỉ tiêu cơ lý, hóa đáp ứng được yêu cầu của phụ gia khoáng hoạt tính cho xỉ măng và bê tông theo các tiêu chuẩn Việt Nam [4,21] để nghiên cứu

làm chất kết dính kiểm hoạt hóa trong bê tông geopolyme. Tiềm năng sử dụng TB và XLC nghiền mịn của các nhà máy Nhiệt điện và Luyện kim ở Việt Nam làm chất kết dính kiểm hoạt hóa cho bê tông geopolyme là rất lớn. Nó góp phần giảm thiểu được ô nhiễm môi trường do các phế thải này gây ra, mặt khác cũng đem lại nhiều hiệu quả về kinh tế, kỹ thuật bởi vì bê tông geopolyme có nhiều tính năng vượt trội so với bê tông thông thường, đó là khả năng chịu được môi trường ăn mòn như nước lợ, nước biển, nên rất phù hợp với các công trình ven biển và hải đảo. Việc nghiên cứu sử dụng chất kết dính kiểm hoạt hóa trên cơ sở tro bay và xỉ lò cao là một hướng đi đúng đắn và nhiều triển vọng phát triển tại Việt Nam.

Lời cảm ơn

Nội dung của bài báo là một phần kết quả nghiên cứu của đề tài cấp Quốc gia KC08.21/16-20 “*Nghiên cứu sử dụng kết hợp tro bay nhiệt điện và xỉ lò cao để chế tạo bê tông chất kết dính kiểm hoạt hóa (không sử dụng xỉ măng) dùng cho các công trình thủy lợi làm việc trong môi trường biển góp phần bảo vệ môi trường.*” Các tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ KH-CN, chương trình KC08/16-20 đã tài trợ kinh phí để thực hiện đề tài này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Quyết định số 428/QĐ-TTg ngày 18/3/2016 của Thủ tướng chính phủ về việc quy hoạch

điện lực quốc gia giai đoạn 2011-2020 có xét đến năm 2030.

- [2] <http://tapchimoitruong.vn/Giai-bai-toan-tro-xi-tai-cac-nha-may-nhiet-dien-than>, 21-10-2019
- [3] <http://www.pecc1.com.vn/d4/news/Su-dung-tro-xi-lam-vat-lieu-san-lap-mat-bang-8-1047.aspx>
- [4] TCVN 10302:2014. Phụ gia hoạt tính tro bay dùng cho bê tông, vữa xây và xi măng
- [5] Vietnam Journal of Science Vol3-2016
- [6] Báo cáo Hội thảo thực trạng công tác chế biến và sử dụng xỉ gang thép ở Việt Nam ngày 5/10/2018
- [7] Li Chao, Sun Henghu, and Li Longtu, "A Review: The comparison between alkali-activate slag (Si+Ca) and Metakao in (Si+Al) cements" col. 40, no.1341-1349, 2010
- [8] Môi trường nhiệt điện than: Hiện trạng và giải pháp (Kỳ 1), Báo Năng Lượng Việt Nam, 17/5/2019.
- [9] ASTM C618 Standard Specification for Coal Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use in Concrete
- [10] J. Davidovits, "30 years of successes and failures in geopolymer application," in Geopolymer 2002 Conference, Melbourne, Australia, Australia, October 28-29, 2002.)
- [11] J. Davidovits, "Geopolymer: Inorganic polymeric new materials," Journal of Thermal Analysis, vol. 37, pp. 1633-1656, 1991.
- [12] Mackenzie K.J.D., and Thaumaturgo C. Barbosa V.F.F., "Synthesis and Characterisation of Materials Based on Inorganic Polymers of Alumina and Silica Sodium Polysialate Polymers," International Journal of Inorganic Materials, vol. 2, no. 4, pp. 309-317, 2000
- [13] Dimitra Zaharaki Kostas Komnitsas, "Geopolymerisation: A review and prospects for the minerals industry," Minerals Engineering, vol. 20, pp. 1261–1277, 2007.
- [14] Tổng Tôn Kiên, "Bê tông geopolymer - những thành tựu, tính chất và ứng dụng," in Hội nghị khoa học kỷ niệm 50 năm ngày thành lập Viện KHCN Xây dựng, Hà Nội, 2013
- [15] Nguyễn Văn Hoan, "Nghiên cứu sản xuất vật liệu không nung từ phế thải tro bay và xỉ lò cao trên cơ sở chất kết dính geopolymer,"
- [16] vinit.com.vn, "Bê tông geopolymer"
- [17] TCVN 8262:2009, Tro bay - Phương pháp phân tích hóa học
- [18] 14TCN 108:1999 về Phụ gia khoáng hoạt tính nghiền mịn - Phương pháp thử
- [19] Quyết định số 430/QĐ-BXD ngày 16/05/2017 Chỉ dẫn kỹ thuật "Xỉ gang và xỉ thép sử dụng làm vật liệu xây dựng" của Bộ Xây dựng.
- [20] TCVN 4315:2007, Xi lò cao để sản xuất xi măng
- [21] TCVN 11586:2016, "Xi hạt lò cao nghiền mịn dùng cho bê tông và vữa".
- [22] Shabarish Patil, "Granulated Blast-Furnace Slag (GGBS) based Geopolymer concrete - Review Concrete – Review", ResearchGate, 8-2018.
- [23] Grutzeck M.W., and Blanco M.T. Palomo A., "Alkali-activated fly ashes: A cement for the

future," Cement and Concrete Research, vol. 29, pp. 1323-1329, 1999.

- [24] Scrivener K.L., and Platt P.L. Wang S.D., "Factors affecting the strength of Alkali Activated Slag," Cement and Concrete Research, vol. 24, no. 6, pp. 1033-1043, 1994).
- [25] A. A. Adam, "Strength of mortar containing activated slag and fly ash: Design materials and construction," Adelaide, Australia, 2007.
- [26] Della Roy, Pavel Krivenko Caijun Shi, Alkali-Activated Cements and Concretes. New York, USA: Taylor & Francis, 2005)
- [27] TCVN 4030:2003, “ Xi măng – Phương pháp xác định độ mịn”.
- [28] ACI 233R-95, “Ground Granulated Blast-Furnace Slag as a Cementitious Constituent in Concrete”.