



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0036417

(51)^{2020.01} C04B 18/00

(13) B

(21) 1-2021-04156

(22) 08/04/2021

(67) 2-2021-00130

(45) 25/07/2023 424

(43) 25/10/2022 415

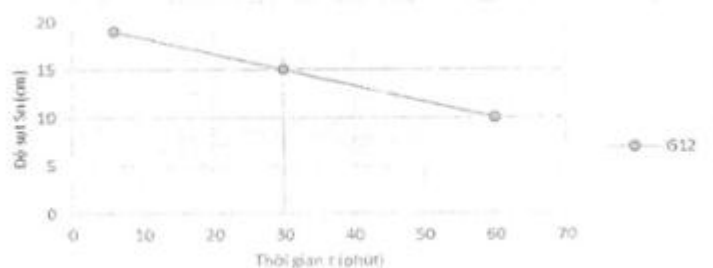
(73) VIỆN KHOA HỌC THỦY LỢI VIỆT NAM (VN)

Số 171 Tây Sơn, phường Trung Liet, quận Đống Đa, thành phố Hà Nội

(72) NGUYỄN THANH BẰNG (VN); ĐINH HOÀNG QUÂN (VN); NGUYỄN TIẾN TRUNG (VN).

(54) XI MĂNG GEOPOLYME

(57) Sáng chế đề cập đến xi măng geopolyme bao gồm: tro bay nhiệt điện có tỷ lệ từ 31,8% đến 61,6% trọng lượng; xỉ lò cao nghiền mịn có tỷ lệ từ 23,8% đến 53,8% trọng lượng; Na_2CO_3 có tỷ lệ từ 1,7% đến 5,1% trọng lượng; $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ có tỷ lệ từ 6,8% đến 17,1% trọng lượng; các thành phần đều ở dạng rắn, khô, nghiền mịn được trộn đều với nhau và được đóng bao như xi măng thông thường. Ngoài ra phải đảm bảo tổng trọng lượng của Na_2CO_3 và $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ chiếm tỷ lệ từ 10,3% đến 20,5%, phần chất kết dính (tro bay và xỉ lò cao) chiếm tỷ lệ còn lại, tức là từ 89,7% đến 79,5%. Trong phần chất kết dính này, tro bay chiếm tỷ lệ từ 40% đến 70%, xỉ lò cao chiếm tỷ lệ từ 60% đến 30%.



Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế thuộc lĩnh vực công nghệ vật liệu xây dựng, cụ thể là sáng chế đề cập đến sản phẩm xi măng geopolyme, đây là chất kết dính kiềm hoạt hóa sử dụng tro bay và xỉ lò cao (không sử dụng xi măng Portland truyền thống) hoạt hóa bởi sodium metasilicate pentahydrat và sodium carbonate, được trộn theo một tỷ lệ nhất định, có khả năng phát triển cường độ nhằm thay thế cho xi măng Portland trong xây dựng.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Chất kết dính kiềm hoạt hóa (Alkali-activated cement) là một loại chất kết dính mới nhằm thay thế cho xi măng Portland truyền thống. Loại chất kết dính này được tổng hợp từ các vật liệu aluminosilicate như tro bay, metakaolin, xỉ lò cao, v.v. được hoạt hóa trong dung dịch alkaline hydroxide (NaOH, KOH) và/hoặc dung dịch alkali silicate (Na_2SiO_3) ở nhiệt độ phòng. Một số nghiên cứu trên thế giới đã cho thấy chất kết dính kiềm hoạt hóa có nhiều ưu điểm so với xi măng Portland truyền thống, như cường độ cao, có khả năng chịu được nhiệt độ cao và đặc biệt là có khả năng chịu ăn mòn axit và sulfate cao hơn nhiều so với xi măng Portland truyền thống, do đó có thể ứng dụng trong các công trình bảo vệ bờ biển hoặc các đường ống dẫn chất thải công nghiệp. Mặt khác, loại chất kết dính mới này góp phần không nhỏ trong việc bảo vệ môi trường do tận dụng được nguồn tro xỉ thải, đồng thời góp phần giảm được lượng khí thải nhà kính do quá trình sản xuất xi măng gây nên.

Mặc dù vậy, loại chất kết dính “thân thiện với môi trường” này vẫn chưa được ứng dụng rộng rãi trong thực tiễn do một số những nguyên nhân như sau:

- Chất kết dính kiềm hoạt hóa sử dụng 100% tro bay có hạn chế là đóng rắn và phát triển cường độ rất chậm ở điều kiện nhiệt độ môi trường nên khó có thể ứng dụng để đổ bê tông tại chỗ. Điều kiện bảo dưỡng ở nhiệt độ 65-90°C cùng với sự kiểm soát nghiêm ngặt về chế độ nhiệt và độ ẩm khiến cho chất kết dính

kiềm hoạt hóa tro bay chỉ có thể chế tạo cấu kiện đúc sẵn trong nhà máy, do đó ảnh hưởng lớn tới sự phổ biến rộng rãi của nó trong lĩnh vực xây dựng.

- Chất kết dính kiềm hoạt hóa sử dụng 100% xi lò cao có hạn chế là hiện tượng co khô gây ra các vết vi nứt làm giảm cường độ và các tính chất cơ lý khác của bê tông, do đó cần khắc phục nếu muốn thay thế xi măng Portland truyền thống.
- Bên cạnh đó, hiện nay người ta thường sử dụng dung dịch kiềm (NaOH , KOH , $\text{Na}_2\text{SiO}_3, \dots$) để kích hoạt phản ứng của chất kết dính. Tuy nhiên, do chất hoạt hóa tồn tại ở dạng lỏng nên việc này gây khó khăn không nhỏ trong quá trình vận chuyển và chứa đựng, đồng thời NaOH gây tỏa nhiệt và có tính ăn mòn cao, do đó cần chú ý an toàn cho người pha chế.
- Chất kết dính kiềm hoạt hóa có thời gian đông rắn nhanh, do đó trong một số trường hợp cần thiết phải kéo dài thời gian đông kết để đảm bảo điều kiện thi công như thi công đối với các công trình có khối lượng lớn, khoảng cách từ trạm trộn đến công trình xa, thời gian vận chuyển kéo dài thì bê tông chất kết dính kiềm hoạt hóa còn chưa đáp ứng được.

Trước thực trạng đó, nhóm nghiên cứu đã thực hiện nhiều thí nghiệm để tìm cách khắc phục các nhược điểm kể trên. Kết quả thực nghiệm cho thấy việc sử dụng kết hợp tro bay và xi lò cao, hoạt hóa bởi sodium metasilicate pentahydrat ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) và sodium carbonate (Na_2CO_3) theo một tỷ lệ thích hợp có thể cho ra sản phẩm chất kết dính kiềm hoạt hóa có cường độ cao, có khả năng đông rắn ở điều kiện nhiệt độ thường, thời gian đông rắn tương đương với xi măng, hạn chế được hiện tượng nứt do co khô, tiện lợi cho việc pha trộn, đóng bao, an toàn cho người sử dụng và chi phí hợp lý.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Sáng chế đề cập đến xi măng geopolyme khắc phục được nhược điểm của các loại vật liệu đã được biết đến trước đó, xi măng geopolyme bao gồm:

- (1) Tro bay nhiệt điện;

(2) Xi lò cao nghiền mịn (xi luyện gang);

(3) Sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);

(4) Sodium carbonate (Na_2CO_3);

Trong đó: tro bay, xi lò cao được xem là chất kết dính; sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) và sodium carbonate (Na_2CO_3) là chất hoạt hóa tro, xi.

Các thành phần từ (1) đến (4) ở dạng rắn, khô, được trộn với nhau theo một tỷ lệ thích hợp, có thể đóng bao như xi măng, khi cần sử dụng mới trộn với nước. Lúc này nước đóng vai trò vừa là dung môi cho các phản ứng vừa để tạo độ lưu động cho hỗn hợp bê tông.

Điểm sáng tạo ở đây là việc sử dụng kết hợp Sodium carbonate (Na_2CO_3) và Sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) với tỷ lệ phối trộn đã được tối ưu hóa. Sản phẩm xi măng geopolyme tạo thành có thể khắc phục mọi nhược điểm của chất kết dính kiềm hoạt hóa tro bay-xi lò cao hiện nay trên thế giới và ở Việt Nam. Sản phẩm này có những tính chất và ưu điểm nổi trội, cụ thể như sau:

Một là, có thể đóng bao và sử dụng như xi măng truyền thống:

Các thành phần của geopolyme ở dạng rắn, khô, được trộn với một tỷ lệ thích hợp nên có thể đóng bao, khi cần sử dụng mới trộn với nước (cách sử dụng tương tự như xi măng truyền thống). Ngoài ra, việc pha trộn các thành phần được thực hiện rất đơn giản, an toàn, không phát sinh tỏa nhiệt do không dùng thành phần xút (NaOH) – thành phần mà các sản phẩm và nghiên cứu khác trên thế giới hiện nay thường sử dụng.

Hai là, có thể phát triển cường độ cao ở điều kiện nhiệt độ môi trường:

Khác với bê tông geopolymere tro bay (cần điều kiện bảo dưỡng gia nhiệt 60-90°C để phát triển cường độ), bê tông chất kết dính kiềm hoạt hóa geopolyme có thể đóng rắn và phát triển cường độ cao ở điều kiện nhiệt độ môi trường. Việc bảo dưỡng bê tông được thực hiện tương tự như bê tông xi măng truyền thống. Tùy theo tỷ lệ các thành phần phối trộn mà bê tông geopolyme có thể đạt cường độ nén từ 30MPa đến 80MPa, độ chống

thâm đạt cấp B6 đến B12. Mặt khác, do trong bê tông không tồn tại thành phần Ca(OH)_2 nên có khả năng chịu ăn mòn sulfate và axit cao hơn nhiều so với bê tông xi măng truyền thống.

Ba là, đảm bảo được thời gian duy trì độ linh động của hỗn hợp bê tông tương đương với xi măng truyền thống:

Việc kết hợp sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) và sodium carbonate (Na_2CO_3) vừa có thể tăng thời gian duy trì tính lưu động của hỗn hợp bê tông tương đương bê tông xi măng (Hình 1), mà không làm ảnh hưởng tới cường độ nén của bê tông, đồng thời cũng góp phần làm giảm hiện tượng vi nứt do co khô.

Bốn là, có chi phí chế tạo hợp lý:

Một trong những vấn đề cốt lõi khiến cho sản phẩm chất kết dính kiềm hoạt hóa khó cạnh tranh với xi măng truyền thống là chi phí chế tạo. So sánh giá thành giữa bê tông xi măng truyền thống (BTXM), bê tông xi măng bền sulfate (BTXM bền sulfate), bê tông chất kết dính kiềm hoạt hóa sử dụng chất hoạt hóa là dung dịch thủy tinh lỏng và xút (BT CKD KHH) và bê tông geopolymer (BT geopolymer). Có thể thấy rằng, đối với bê tông có mác thấp hơn M35, bê tông geopolymer có giá thành tương đương hoặc cao hơn khoảng 3% so với bê tông xi măng truyền thống. Đối với bê tông có mác cao từ M40 trở lên, bê tông geopolymer có giá thấp hơn từ 5%-15% so với bê tông xi măng truyền thống. Đối với các loại bê tông khác, BT geopolymer có chi phí chế tạo thấp hơn nhiều so với BTXM bền sulfate và BT CKD KHH thông thường.

Năm là, nguồn vật liệu sẵn có với công nghệ pha trộn đơn giản:

Tro bay loại F sẵn có từ các nhà máy Nhiệt điện, xỉ lò cao nghiền mịn S75-S95 được lấy từ các nhà máy luyện kim, natri silicat và natri hydroxit có thể mua từ các nhà máy hóa chất trong nước hoặc nhập từ Trung Quốc. Các thành phần này sau đó sẽ được trộn trực tiếp theo một tỷ lệ thích hợp, không cần công đoạn đốt, nghiền... như xi măng truyền thống nên giảm được giá thành đầu tư công nghệ.

Tóm lại, sản phẩm xi măng geopolymer vừa góp phần bảo vệ môi trường do tận dụng được các phế phẩm tro bay của nhà máy nhiệt điện và xỉ lò cao của nhà máy luyện

kim, vừa dễ sử dụng, chất lượng cao, đồng thời khắc phục được tất cả các hạn chế của BT CKD KHH thông thường và có giá thành thấp hơn nhiều so với BTXM khi kết cấu có yêu cầu về cường độ cao, do đó hoàn toàn có khả năng cạnh tranh với xi măng truyền thống.

Mô tả vắn tắt hình vẽ

Hình 1 là biểu đồ thể hiện sự suy giảm độ sụt của hỗn hợp bê tông sử dụng geopolyme theo thời gian.

Mô tả chi tiết sáng chế

Xi măng geopolyme bao gồm:

- (1) Tro bay nhiệt điện;
- (2) Xi lò cao nghiền mịn (xi luyện gang);
- (3) Sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- (4) Sodium carbonate (Na_2CO_3);

Trong đó: tro bay, xi lò cao được xem là chất kết dính; sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) và sodium carbonate (Na_2CO_3) là chất hoạt hóa tro, xi.

Các thành phần đều ở dạng rắn, khô, được trộn với nhau theo một tỷ lệ thích hợp, có thể đóng bao như xi măng, khi cần sử dụng mới trộn với nước. Lúc này nước đóng vai trò vừa là dung môi cho các phản ứng vừa để tạo độ lưu động cho hỗn hợp bê tông. Tỷ lệ các thành phần cụ thể như sau:

Tro bay nhiệt điện có tỷ lệ từ 31,8% đến 61,6% trọng lượng, trong đó tốt nhất nên từ 40%-45%;

Xi lò cao nghiền mịn có tỷ lệ từ 23,8% đến 53,8% trọng lượng, trong đó tốt nhất nên từ 40%-45%;

Sodium carbonate (Na_2CO_3) chiếm tỷ lệ tương đương với $\% \text{Na}_2\text{O}-\text{SC} = 1\%-3\%$, với $\% \text{Na}_2\text{O}-\text{SC}$ là tỷ lệ khối lượng giữa Na_2O có trong sodium carbonate và tổng khối lượng chất kết dính (bao gồm tro bay, xi lò cao và chất hoạt hóa), cụ thể là Na_2CO_3 có tỷ

lệ từ 1,7% đến 5,1% trọng lượng. Nói cách khác, một tấn xi măng geopolyme bao gồm 17,1-51,3kg sodium carbonate.

Sodium metasilicate pentahydrate ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) chiếm tỷ lệ tương đương với $\% \text{Na}_2\text{O-SS} = 2\%-5\%$, với $\% \text{Na}_2\text{O-SS}$ là tỷ lệ khối lượng giữa Na_2O có trong sodium metasilicate pentahydrate và tổng khối lượng chất kết dính (bao gồm tro bay, xỉ lò cao và chất hoạt hóa), cụ thể là $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ có tỷ lệ từ 6,8% đến 17,1% trọng lượng. Nói cách khác, một tấn xi măng geopolyme bao gồm 68,4-170,9kg sodium carbonate.

Ngoài ra, phải đảm bảo tổng $\% \text{Na}_2\text{O-SC}$ và $\% \text{Na}_2\text{O-SS}$ nằm trong khoảng từ 4% đến 7%, tức là phải đảm bảo tổng lượng chất hoạt hóa (Na_2CO_3 và $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) chiếm tỷ lệ từ 10,3% đến 20,5% trọng lượng, vì nếu nhỏ hơn 10,3% thì chất kết dính có cường độ thấp, thậm chí không phát triển được cường độ; nếu lớn hơn 20,5% thì chi phí chế tạo tăng lớn mà cường độ chất kết dính tăng không đáng kể, thậm chí có thể sinh ra hiện tượng dư alkali gây ra hiện tượng “nở hoa” và làm giảm cường độ.

Phần chất kết dính (tro bay và xỉ lò cao) chiếm phần còn lại trong 1 tấn CKD KHH, tức là chiếm tỷ lệ từ 89,7% đến 79,5%. Trong phần chất kết dính này, tro bay chiếm tỷ lệ từ 40% đến 70%, xỉ lò cao chiếm tỷ lệ từ 60% đến 30%. Tốt nhất nên dùng tỷ lệ tro bay/xỉ lò cao = 50/50.

Như được thể hiện trên Hình 1, sự suy giảm độ sụt theo thời gian của hỗn hợp bê tông sử dụng chất kết dính geopolyme G12. Có thể thấy rằng ở điều kiện nhiệt độ 30°C , mẫu G12 vẫn giữ được độ sụt $S_n=10\text{cm}$ sau 60 phút, đảm bảo tính lưu động của hỗn hợp bê tông phục vụ cho việc thi công được thuận lợi.

YÊU CẦU BẢO HỘ**1. Xi măng geopolyme bao gồm:**

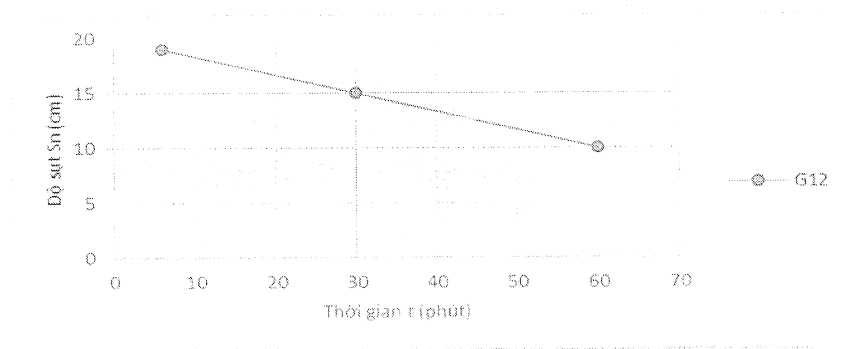
tro bay nhiệt điện có tỷ lệ từ 31,8% đến 61,6% trọng lượng;

xi lò cao nghiền mịn có tỷ lệ từ 23,8% đến 53,8% trọng lượng;

Na_2CO_3 có tỷ lệ từ 1,7% đến 5,1% trọng lượng

$\text{Na}_2\text{SiO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ có tỷ lệ từ 6,8% đến 17,1% trọng lượng;

khác biệt ở chỗ, các thành phần đều ở dạng rắn, khô, nghiền mịn được trộn đều với nhau và được đóng bao như xi măng thông thường, ngoài ra phải đảm bảo tổng trọng lượng của Na_2CO_3 và $\text{Na}_2\text{SiO}_3.5\text{H}_2\text{O}$ chiếm tỷ lệ từ 10,3% đến 20,5%, phần chất kết dính (tro bay và xi lò cao) chiếm phần còn lại trong 1 tấn xi măng geopolyme, tức là chiếm tỷ lệ từ 89,7% đến 79,5%, trong phần chất kết dính này, tro bay chiếm tỷ lệ từ 40% đến 70%, xi lò cao chiếm tỷ lệ từ 60% đến 30%.



Hình 1