SỰ TỒN TẠI VÔI TỰ DO (CAO) TRONG XI MĂNG LÀM GIẢM TUỔI THỌ CÁC CÔNG TRÌNH XÂY DỰNG VÀ GIẢI PHÁP KHẮC PHỤC

NGUYỄN VĂN PHÁT
Hội Địa chất Quảng Bình

1. Sự bất lợi của vôi tự do tồn tại trong xi măng

Ngày nay xi măng pooc lăng là chất kết dính chủ yếu trong ngành xây dựng. Xi măng được sử dụng dưới các dạng: xi măng trộn cát thô để có vữa xây, xi măng trộn cát hạt trung hoặc hạt mịn để có vữa tô, xi măng trộn cát, sạn, sỏi để có vữa bê tông, vữa bê tông được rót vào các trụ thép buộc, tấm thép buộc để có bê tông cốt thép. Nhà xây dựng được đúc bằng bê tông cốt thép từ một tầng đến nhiều tầng gọi là nhà kiên cố, "vĩnh cửu". Không những trong ngành xây dựng mà trong giao thông những năm gần đây đã dùng xi măng để làm đường bê tông rất phổ biến.

Người ta đã chứng minh được rằng vôi tự do (ôxit canxi CaO) tồn tại trong xi măng sẽ làm ảnh hưởng đến chất lượng công trình. Lượng vôi tự do càng lớn thì tuổi thọ của công trình càng giảm. Đặc biệt là các công trình ven biển, trong môi trường nước đầm lầy vốn giàu axit humic thì trong bê tông cũng dần nảy sinh hợp chất dễ hòa tan.

Nếu công trình thường xuyên tiếp xúc với nước khoáng (sunfat), chẳng hạn với dung dịch mage sunfat thì sẽ xảy ra phản ứng:

$MgSO_4 + Ca(OH)_2 = Mg(OH)_2 + Ca\,SO_4$ (1)

Chất canxi sunfat mới sinh này liền hòa hợp với aluminat ba canxi (C_3A) của xi măng pooc lăng mà thành canxi sunfoaluminat tinh thể hình kim dàn đều khắp trong khối bê tông, gây sức dằng bên trong rất mạnh làm khối xây bị nở thể tích một cách đáng sợ (có thể nở gấp 2,5 lần).

$3CaO.Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 30H_2O = 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.30H_2O$ (2)

Việc nở thể tích xảy ra từ từ theo thời gian chính là dấu hiệu công trình bị hư hại nặng, và lâu dần dẫn đến có thể sụp đổ hoàn toàn. Chưa nói là nếu chất sunfoaluminat canxi trên đây gặp phải các dung dịch muối, kể cả muối ăn (nước mặn vùng ven biển) thì sẽ hóa thành chất nhầy làm lỏng lẻo sức gắn giữa xi măng và hạt chất độn (cát, sỏi, dăm), rốt cuộc cũng làm cho bê tông bị tàn phá. Sự tàn phá này được bắt đầu từ ngấn nước ngập, rồi sau 10 năm đến 30 năm sau sẽ lan ra khắp công trình. Trong lúc các công trình xây bằng xi măng ít hoặc không có vôi tự do thì có thể tồn tại hàng trăm năm hoặc lâu hơn thế.

Công nghệ sản xuất xi măng cũng đặt vấn đề để trong quy trình sản xuất giảm lượng vôi tự do trong xi măng. Tuy nhiên, quá trình nung clanhke xi măng pooc lăng thường muốn tạo khoáng $3CaO.SiO_2$ (khoáng C_3S là khoáng chủ yếu để tăng mác xi măng) càng nhiều càng tốt. Nhưng muốn có nhiều khoáng C_3S thì phải nung ở nhiệt độ cao và lưu phối liệu ở nhiệt độ đó trong khoảng thời gian thích hợp. Bởi vậy, hỗn hợp phối liệu nung clanhke có hệ số bão hòa vôi (CaO) cao thì clanhke thu được sẽ tồn tại một lượng ôxit canxi tự do (CaO) nào đó. Nghĩa là quá trình nung khó triệt để. Mặt khác, đối với hỗn hợp phối liệu có hệ số bão hòa vôi bình thường nhưng độ mịn phối liệu không đảm bảo, độ đồng nhất của phối liệu lại kém, thì clanhke thu được cũng tồn tại một lượng ôxit canxi tự do nhất định. Nghĩa là có 3 yếu tố để tồn tại vôi tự do trong xi măng. Đó là bài tính toán phối liệu, độ mịn của phối liệu và sự đồng đều của phối liệu. Trong tính toán phối liệu, hệ số KH càng cao thì mác xi măng càng cao. Tuy nhiên hệ số KH càng cao thì càng khó nung và sẽ làm tăng vôi tự do trong xi măng. Điều đó cả nhà sản xuất và khách hàng đều không mong muốn. Do đó

trong công nghệ sản xuất xi măng pooc lăng luôn luôn tìm biện pháp để khống chế lượng vôi tự do (CaO) không được vượt quá 1 đến 2%. Trường hợp ngược lại làm cho sản phẩm đóng rắn không ổn định thể tích, cường độ sản phẩm sẽ giảm. Mặt khác có lượng vôi tự do xuất hiện (trường hợp bất khả kháng) do phản ứng thủy hóa sinh ra khi người thợ nề cho nước vào để trộn vữa. Sự xuất hiện vôi tự do trong các trường hợp đã nói ở trên đều có ảnh hưởng đến tuổi thọ của công trình.

Thực tế trong sản xuất phụ thuộc vào dây chuyền công nghệ để khống chế lượng vôi tự do. Chẳng hạn công nghệ sản xuất xi măng bằng lò đứng Trung Quốc, lượng vôi tự do thường tồn tại từ 5 đến 10%. Lò quay từ 1 đến 2%. Vì lượng vôi tự do trong xi măng lò đứng luôn luôn tồn tại cao nên không thể dùng xi măng lò đứng để xây dựng các công trình kiên cố.

Tuy nhiên hiện nay có một số đơn vị sản xuất, vì chạy theo lợi nhuận nên đã dùng đá vôi ($CaCO_3$) để làm phụ gia "trơ". Điều đó làm ảnh hưởng chất lượng xi măng đáng kể. Chúng ta biết rằng đá vôi ($CaCO_3$) lượng mất khi nung lớn hơn 50%, vì vậy khi trộn đá vôi vào clanhke để nghiền thì xi măng có trộn đá vôi ($CaCO_3$) sẽ có chỉ tiêu mất khi nung lớn hơn nhiều, do đó chất lượng xi măng cũng sẽ giảm. Mặt khác đá vôi ($CaCO_3$) là loại đá tan được trong nước. Các nhà khoa học đã thí nghiệm và thấy rằng, 1kg đá vôi có thể tan được trong 30.000kg nước thường, hoặc có thể tan được trong 1.000kg nước có chứa axit cacbonic. Như chúng ta đã biết, ở điều kiện bình thường đá vôi bị phá hủy theo phương trình phản ứng sau:

$$CaCO_3+CO_2+2H_2O=Ca(HCO_3)_2+H_2O \quad (3)$$

Sự hòa tan của đá vôi trong nước cũng là cách để giải thích sự tạo thành hệ thống hang động Phong Nha, hệ thống hang Vòm… ở Vườn Quốc gia Phong Nha - Kẻ Bàng tỉnh Quảng Bình và một số hang động khác được hình thành trong núi đá vôi như ở Ninh Bình, Hòa Bình, vịnh Hạ Long tỉnh Quảng Ninh… Do đó việc dùng đá vôi làm phụ gia "trơ" ở một số đơn vị sản xuất xi măng như hiện nay là không nên.

Như đã nói ở trên, đá vôi có thể tan được trong nước nên công trình sử dụng xi măng có lẫn đá vôi làm phụ gia dễ bị rửa lũa hơn, đặc biệt là các công trình ven biển. Có thể nói rằng sự có mặt của đá vôi ($CaCO_3$) và vôi tự do (CaO) trong xi măng là một nguy cơ cho các công trình xây dựng và cũng là nguyên nhân chủ yếu làm giảm tuổi thọ của công trình xây dựng, đặc biệt là các công trình xây dựng ven biển. Chúng ta hãy hình dung khi một công trình xây dựng ven biển bằng bê tông cốt thép thật kiên cố nhưng được xây bằng xi măng có lượng vôi tự do lớn, đồng thời nhà sản xuất lại dùng đá vôi ($CaCO_3$) làm phụ gia "trơ" thì chỉ sau một thời gian tiếp xúc với môi trường có chứa CO_2 khi trong bê tông có chứa $CaCO_3$ thì chúng sẽ chuyển thành canxi hydro cacbonat ($Ca(HCO_3)_2$), (cơ chế phản ứng của phương trình (3)) hoặc công trình thường xuyên tiếp xúc với nước khoáng sunfat thì sẽ có cơ chế phản ứng như phương trình (1).

Chất canxi sunfat mới nảy sinh này liền hòa hợp với aluminat ba canxi của xi măng Pooc lăng (là một trong 4 loại khoáng của xi măng) mà thành canxi sunphua aluminat, có tinh thể hình kim dàn đều trong khối bê tông (theo cơ chế của phản ứng (2)). Nếu canxi sunphua aluminat gặp phải các dung dịch muối (nước biển chẳng hạn) thì cũng sẽ hóa thành chất nhầy làm lỏng lẻo sức gắn giữa xi măng và hạt chất độn (vữa bê tông). Đó là dấu hiệu bê tông bị tàn phá. Nói cách khác, trong xi măng chứa nhiều vôi tự do (CaO), hoặc đá vôi ($CaCO_3$) đều có hại. Chúng làm cho quá trình rửa lũa nhanh chóng, hình dung khối bê tông dần dần bị rỗ như tổ ong làm cho sắt thép nhanh chóng tiếp xúc với môi trường ngoài, dễ dàng tiếp xúc với ôxi làm cho rỉ sắt xuất hiện bong ra từng lớp, dần dà đẩy khối bê tông tách ra khỏi sắt thép. Rốt cuộc bê tông hoàn toàn bị phá hủy.

Vì vậy sản xuất xi măng có chất lượng tốt cần có công nghệ hiện đại đồng thời quy trình sản xuất xi măng phải nghiêm ngặt, chặt chẽ. Không những thế, cần có loại phụ gia để khử vôi trong xi măng làm hạn chế lượng vôi trong xi măng đến mức tối thiểu. Có như vậy các công trình xây dựng, đặc biệt là các công trình xây dựng ven biển mới bền vững và kéo dài được

tuổi thọ.

2. Dùng phụ gia tự nhiên khử vôi tự do trong xi măng

Trong công nghệ sản xuất xi măng có 4 ôxit chính để tạo clanhke (nghiền thành xi măng). Đó là ôxit canxi (CaO), ôxit silic (SiO_2), ôxit nhôm (Al_2O_3) và ôxit sắt (Fe_2O_3). Nung ở nhiệt độ gần 1.450 độ (C) sẽ tạo thành 4 khoáng. Đó là:

Khoáng silicat canxi (gọi là alit): $3Ca.SiO_2$, ký hiệu C_3S và $2CaO.SiO_2$, ký hiệu C_2S; khoáng aluminat canxi: $3CaO.Al_2O_3$, ký hiệu C_3A và $4CaO.Al_2O_3Fe_2O_3$, ký hiệu C_4AF gọi là xêlit. Quy trình sản xuất xi măng thường có 4 loại phụ gia. Đó là phụ gia điều chỉnh, phụ gia khoáng hóa, (thường dùng trong quá trình nung đốt) phụ gia hoạt tính và phụ gia trơ (dùng trong quá trình nghiền clanhke xi măng).

Phụ gia khử vôi là loại phụ gia hoạt tính, được nghiền cùng với clanhke xi măng. Người ta thấy rằng trong thiên nhiên chỉ có khoáng opan (SiO_2nH_2O) là khoáng có thể đảm đương được sứ mạng đó. Vì opan (SiO_2nH_2O) có thể dễ dàng tác dụng với vôi ở nhiệt độ thường. Sau khi tác dụng với vôi sẽ cho chúng ta một sản phẩm theo cơ chế:

$SiO_2 + 1.5H_2O + Ca(OH)_2 = CaO.SiO_2.2.5H_2O$ (4)

Hidroxilicat canxi là sản phẩm sau phản ứng. Sản phẩm này có mác, mác này bổ sung cho mác xi măng, không hòa tan trong nước, nước biển và dửng dưng với dung dịch muối sunfat: SO_4- và CO_2. Như vậy là khoáng opan có thể đảm đương được sứ mạng đặt ra là: có thể kết hợp không những được với vôi tự do mà còn với vôi sinh ra do sản phẩm hóa silicat của xi măng:

$3CaOSiO_2 + n H_2O = 3Ca(OH)_2 + (n-3) H_2O.SiO_2$ (5)

Và:

$2CaO.SiO_2 + n H_2O = 2Ca(OH)_2 + (n-2) H_2O.SiO_2$ (5)'

Opan là loại thủy ngưng giao điển hình của ôxit silic, là chất vô định hình và trong khoáng opan lượng nước có thể chứa từ 1 đến 34%.

Trong thiên nhiên opan cũng rất phổ biến. Tuy nhiên hàm lượng opan tùy theo loại đá. Đá càng giàu opan càng đảm đương tốt sứ mệnh trên. Có hàng chục loại đá chứa opan. Vấn đề là khảo sát thăm dò, đánh giá chất lượng và trữ lượng để có phương án khai thác phục vụ cho nhu cầu cần thiết. Các loại đá chứa opan rất phong phú và đa dạng. Có thể kể ra một số loại đá có chứa opan như đá tảo cát, khuê tảo, đản bach, trepen... (đá trầm tích); Túp anđê zit, đá túp, trachit kiềm, ba dan xốp... (đá liên quan đến núi lửa). Các tỉnh Bắc miền Trung như Hà Tĩnh, Quảng Bình, Quảng Trị và một số vùng khác tác giả bài viết đã khảo sát thấy nguồn phụ gia khoáng thiên nhiên chứa opan cũng rất phong phú, có nhiều triển vọng.

Qua thực nghiệm nghiên cứu của một số nhà địa chất học, có thể dựa vào hàm lượng opan chứa trong đá để phân loại khả năng thu hút vôi của các loại đá như sau:

+ Loại đá giàu opan: 1 gam thu hút 390mg vôi.

+ Loại đá trung bình: 1gam thu hút 200mg vôi.

+ Loại đá nghèo: 1 gam thu hút 50mg vôi.

Cách pha trộn phụ gia khoáng opan vào xi măng:

Các cơ sở sản xuất căn cứ vào kết quả thí nghiệm để định tỷ lệ pha trộn. Chẳng hạn thí nghiệm theo tỷ lệ: 5%, 10% ,15%, 20%... kết quả nén mẫu cho tỷ lệ 15% đạt mác cao nhất, chứng tỏ loại đá opan đó pha trộn tỷ lệ 15% vào loại xi măng đó đã khử hết vôi. Nhưng trong thực tế nhà sản xuất đã định mức mác xi măng, ví dụ PC30, PC40 hoặc PC50… mà khi cho tỷ lệ pha trộn đá opan 15% đạt mác cao nhất vượt định mức mác quy định thì có thể dùng tiếp phụ gia "trơ" để điều chỉnh hạ thấp mác xi măng xuống mức đã định. Chú ý phụ gia "trơ" ở đây không phải là đá vôi ($CaCO_3$) như một số đơn vị hiện nay đang sử dụng.

Sử dụng phụ gia khử vôi bằng khoáng tự nhiên opan không những mang lại lợi ích cho quốc gia, cho người sử dụng (kéo dài tuổi thọ công trình) mà còn mang đến lợi ích cho nhà sản xuất về mặt kinh tế rất lớn, giá thành thấp, lợi nhuận cao ■