



(12) **BẢN MÔ TẢ GIẢI PHÁP HỮU ÍCH THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN
GIẢI PHÁP HỮU ÍCH**

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

(11)



2-0002474

(51) **C04B 14/06; C04B 18/08**
2020.01

(13) **Y**

(21) 2-2020-00351

(22) 16/07/2018

(67) 1-2018-03059

(45) 25/11/2020 392

(43) 25/09/2018 366A

(73) Viện Khoa học Vật liệu, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VN)
18 Hoàng Quốc Việt, quận Cầu Giấy, thành phố Hà Nội

(72) Lê Tuấn Minh (VN); Nguyễn Thanh Hà (VN); Nguyễn Anh Minh (VN); Nguyễn
Xuân Trường (VN).

(54) **QUY TRÌNH SẢN XUẤT BÊ TÔNG GEOPOLYME CƯỜNG ĐỘ CAO**

(57) Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất bê tông geopolyme cường độ cao bao gồm các bước:

(i) bổ sung nước, KOH vào thủy tinh lỏng có nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 40% đến 50% khối lượng để thu được dung dịch chất hoạt hóa kiềm có nồng độ KOH nằm trong khoảng từ 30% đến 40% khối lượng, nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 20% đến 30% khối lượng;

(ii) trộn đều tro bay, xỉ lò cao nghiền mịn vào dung dịch kiềm hoạt hóa để thu được vữa bê tông geopolyme; và

(iii) dưỡng hộ bằng hơi nước nóng và hóa rắn tự nhiên để tạo ra bê tông geopolyme cường độ cao; trong đó:

lượng dung dịch chất hoạt hóa kiềm nằm trong khoảng từ 15 đến 35 phần khối lượng; lượng tro bay nằm trong khoảng từ 55 đến 75 phần khối lượng; và lượng xỉ lò cao nằm trong khoảng từ 5 đến 15 phần khối lượng, tính theo 100 phần khối lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch hoạt hóa kiềm.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Giải pháp hữu ích đề cập đến quy trình sản xuất bê tông geopolyme cường độ cao, tận dụng chất thải tro bay từ nhà máy nhiệt điện và xỉ lò cao từ ngành công nghiệp luyện thép. Quy trình theo giải pháp hữu ích giúp giảm phát thải cacbonic, bảo vệ môi trường và tạo ra bê tông có cường độ cao, độ chống thấm cao nên có ứng dụng rộng rãi.

Tình trạng kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Bê tông geopolyme là loại bê tông không sử dụng chất kết dính xi măng poolăng truyền thống, được tạo ra từ phản ứng giữa dung dịch kiềm và nguồn nhôm, silic (alumino silicat). Có 9 loại geopolyme chính khác nhau, nhưng loại có khả năng ứng dụng nhiều nhất trong xây dựng là geopolyme từ nhôm silicat và được nghiên cứu nhiều nhất. Tuy nhiên, cơ chế tạo ra geopolyme chưa rõ ràng và còn nhiều tranh cãi, mỗi sự thay đổi trong điều kiện sản xuất và phối liệu sẽ tạo ra một loại bê tông có cường độ khác nhau.

Đã có thông báo rằng geopolyme tạo ra từ chất hoạt hóa kiềm là natri hydroxit hoặc kali hydroxit, nguồn nhôm silic là tro bay vẫn chưa hoàn toàn đáp ứng nhu cầu kỹ thuật về độ thấm, cường độ hoặc đảm bảo được cường độ nhưng giá thành cao (khi sử dụng KOH). Một loại bê tông geopolyme cũng đáp ứng yêu cầu cường độ, được tạo ra khi sử dụng xỉ lò cao nghiền mịn thay thế tro bay. Tuy nhiên, xỉ lò cao dai, chi phí nghiền mịn cao, làm cho chi phí sản xuất cao và khó ứng dụng thực tế.

Bên cạnh đó, các nguồn chất hoạt hóa kiềm khác, có chi phí rẻ hơn cũng được nghiên cứu, chẳng hạn như thay kiềm bằng các muối silicat của kim loại kiềm, nhưng bê tông tạo ra không đủ cường độ yêu cầu.

Có sự thay đổi mạnh về cường độ nêu trên là do ảnh hưởng của độ mạnh yếu của chất hoạt hóa kiềm. Với các chất kiềm mạnh thì sản phẩm cuối có dạng mạch trùng hợp ngẫu nhiên, không có hình dạng nhất định. Với các chất kiềm

yếu là CSH (calcium silicate hydrate), bê tông thu được có cấu trúc từ vô định hình đến bán tinh thể.

Vì vậy, có nhu cầu về quy trình sản xuất geopolyme đảm bảo được yêu cầu kỹ thuật về cường độ và độ thấm, mà vẫn đảm bảo giảm chi phí sản xuất.

Bản chất kỹ thuật của giải pháp hữu ích

Mục đích của giải pháp hữu ích là đề xuất quy trình sản xuất geopolyme có cường độ cao, giá thành sản xuất được giảm xuống. Mục đích này đạt được bằng cách sử dụng kết hợp một lượng xỉ lò cao vào tro bay, đồng thời sử dụng chất hoạt hóa kiềm mạnh KOH kết hợp với chất phụ trợ hoạt hóa kiềm yếu, rẻ tiền là dung dịch thủy tinh lỏng, với tỷ lệ phối trộn nhất định.

Cụ thể, giải pháp hữu ích đề xuất quy trình sản xuất bê tông geopolyme cường độ cao bao gồm các bước:

(i) bổ sung nước, KOH vào thủy tinh lỏng có nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 40% đến 50% khối lượng để thu được dung dịch chất hoạt hóa kiềm có nồng độ KOH nằm trong khoảng từ 30% đến 40% khối lượng, nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 20% đến 30% khối lượng;

(ii) trộn đều tro bay, xỉ lò cao nghiền mịn vào dung dịch kiềm hoạt hóa để thu được vữa bê tông geopolyme; và

(iii) dưỡng hộ bằng hơi nước nóng, sau đó tiếp tục hóa rắn tự nhiên để tạo ra bê tông geopolyme cường độ cao; trong đó:

lượng dung dịch hoạt hóa kiềm nằm trong khoảng từ 15 đến 35 phần khối lượng; lượng tro bay nằm trong khoảng từ 55 đến 75 phần khối lượng; và lượng xỉ lò cao nằm trong khoảng từ 5 đến 15 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch hoạt hóa kiềm.

Theo một phương án ưu tiên khác, phối liệu của bê tông geopolyme còn bao gồm cốt liệu, các phụ gia dùng trong ngành xây dựng đã biết.

Bê tông thu được từ quy trình theo giải pháp hữu ích có cường độ cao, ít nhất là từ 44 đến 60 MPa, không thấm nước, độ bền sulfat cao vượt trội so với bê tông thường.

Mô tả chi tiết giải pháp hữu ích

Như đã thể hiện ở trên, bê tông geopolyme được tạo ra từ phối liệu ít nhất bao gồm: nguồn nhôm, silic là hỗn hợp tro bay và xỉ lò cao; nguồn chất hoạt hóa kiềm là dung dịch của KOH trong nước thủy tinh lỏng. Sau quá trình hóa rắn các hợp phần trên sẽ tạo ra bê tông geopolyme được đề cập trong giải pháp hữu ích. Do có quá trình phản ứng giữa các nguyên liệu trong quá trình hình thành bê tông và có sự loại nước ra khỏi bê tông khi thực hiện phản ứng geopolyme hóa nên bê tông theo giải pháp hữu ích tốt nhất được mô tả theo quy trình sản xuất và thành phần phối liệu ban đầu.

Theo một phương án, các thành phần thông dụng trong lĩnh vực này như các phụ gia, các loại cốt liệu cũng được bổ sung vào phối liệu.

Thành phần quan trọng thứ nhất trong sản xuất geopolyme là nguồn nhôm và silic, thường ở dạng alumino – silicat, chúng góp phần tạo ra mạng lưới polysialat trên cơ sở tứ diện SiO_4 và AlO_4 với công thức:



trong đó M là nguyên tố kiềm Na, K hay kiềm thổ Ca; n là mức độ đa trùng ngưng, z là 1,2,3 hoặc lớn hơn, phụ thuộc vào tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, có 3 loại mắt xích cơ sở khác nhau:

– Si – O – Al – O – Polysialat (PS) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$ tương ứng tỷ lệ Si/Al = 1

– Si – O – Al – O – Si – O Polysialat siloxo (PSS) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$ tương ứng tỷ lệ Si/Al = 2

– Si – O – Al – O – Si – O – Si – O, Polysialat disiloxo (PSDS) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ tương ứng tỷ lệ Si/Al = 3.

Tất cả các loại tro bay đều có thể được sử dụng, tốt nhất là tro bay loại F, có hàm lượng than không lớn hơn 6% khối lượng. Tốt nhất là sử dụng tro bay tuyển loại F từ nhiệt điện Vĩnh Tân do có tổng lượng $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = 3,17\%$ và tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 47/34,7$ tương đương với tỷ lệ Si/Al ≈ 2 là tỷ lệ lý tưởng làm nguồn alumino silicat, và tính sẵn có của nó.

Lượng của tro bay trong thành phần phối liệu nằm trong khoảng từ 55 đến 75 phần khối lượng, tính theo 100 phần khối lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch hoạt hóa kiềm.

Tác giả giải pháp hữu ích phát hiện ra rằng, việc sử dụng đồng thời tro bay với xỉ lò cao nghiền mịn giúp bê tông có cường độ cao vượt trội, điều này được giải thích là do sự tương tác của hỗn hợp tro bay xỉ lò cao với chất hoạt hóa là dung dịch của KOH và thủy tinh lỏng ở tỷ lệ nhất định sẽ tạo ra sự lai tạp giữa các gel AAS, CSH, thậm chí là CASH. Cơ chế của quá trình này cũng chưa được nghiên cứu. Xỉ lò cao là phế thải của ngành công nghiệp sản xuất thép, là loại vật liệu kết dính chất lượng thấp, rất dai khó để nghiền mịn đến cỡ hạt 0,075mm, để sử dụng trong geopolyme. Vì vậy, tác giả giải pháp hữu ích chỉ sử dụng một lượng nhỏ xỉ lò cao nghiền mịn để cân bằng giữa chi phí sản xuất và cường độ mong muốn. Lượng xỉ lò cao nằm trong khoảng từ 5 đến 15 phần khối lượng, tính theo 100 phần khối lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch hoạt hóa kiềm.

Dung dịch chất hoạt hóa kiềm được sử dụng trong giải pháp hữu ích là hỗn hợp của dung dịch KOH và nước thủy tinh lỏng. Dung dịch này được tạo ra bằng cách hòa tan KOH vào nước thủy tinh lỏng, cần thiết bổ sung thêm nước để làm dung môi hòa tan KOH. Thủy tinh lỏng là loại có bán sẵn trên thị trường, nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 40% đến 50% khối lượng. Dung dịch chất hoạt hóa kiềm có nồng độ KOH nằm trong khoảng từ 30% đến 40% khối lượng, nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 20% đến 30% khối lượng. Tốt nhất nếu dung dịch chất hoạt hóa kiềm được bảo quản 1 ngày sau khi pha chế trước khi đem đi sử dụng.

Nước không tham gia vào phản ứng polyme hóa mà chỉ tạo ra độ lưu động cần thiết để quá trình thi công được dễ dàng. Cường độ nén của bê tông geopolyme sẽ phụ thuộc vào lượng dung dịch kiềm hoạt hóa khi cấp phối bê tông. Đối với các cấp phối bê tông geopolyme yêu cầu cường độ nén thấp thì trong quá trình thi công lại phải bổ sung lượng nước tiếp để quá trình thi công

được dễ dàng, do lượng dung dịch chất hoạt hóa kiềm không đủ để tạo ra sự lưu động.

Ngoài các thành phần cấp liệu chính bao gồm hỗn hợp tro bay và xỉ lò cao nghiền mịn, dung dịch chất hoạt hóa kiềm, thành phần phối liệu để tạo ra bê tông, tùy ý, còn bao gồm: các phụ gia thông dụng trong ngành xây dựng, các loại cốt liệu, sợi gia cường, v.v..

Lượng cốt liệu /tổng lượng tro bay, xỉ lò cao và dung dịch chất hoạt hóa kiềm nằm trong khoảng từ 1/9 đến 7/3.

Các thành phần cấp liệu được trộn đều với nhau theo tỷ lệ lượng dung dịch hoạt hóa kiềm nằm trong khoảng từ 15 đến 35 phần khối lượng; lượng tro bay nằm trong khoảng từ 55 đến 75 phần khối lượng; và lượng xỉ lò cao nằm trong khoảng từ 5 đến 15 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch hoạt hóa kiềm. Sau khi trộn đều, vữa cấp liệu được đổ khuôn, rung trên sàng rung vài giây để lèn chặt vật liệu. Tùy ý, để hóa rắn tự nhiên trong thời gian ngắn, khoảng dưới 1 vài giờ. Sau đó, khối bê tông, vẫn còn dãn lỏng dẻo, được đem đi hấp dưỡng hộ bằng hơi nước nóng. Quá trình này sẽ thúc đẩy tự gel hóa hình thành các tinh thể cần thiết của mạng geopolyme. Thời gian dưỡng hộ khoảng một vài giờ, tốt nhất là khoảng 8 giờ. Nhiệt độ hơi nước từ 80°C đến 100°C.

Sau khi dưỡng hộ, khối bê tông cơ bản đã có độ cứng ban đầu được để hóa rắn tự nhiên trong không khí, để hoàn tất quá trình phát triển cường độ.

Bê tông thu được theo giải pháp hữu ích có cường độ cao, ít nhất là 30-44MPa sau 3 ngày đổ khuôn và đạt 38-60MPa sau 28 ngày, cường độ uốn là 15MPa. Trong khi đó, bê tông truyền thống thường đạt 30MPa sau 28 ngày, cường độ uốn là khoảng 5,5MPa. Bê tông theo giải pháp hữu ích có độ bền sulfat cao vượt trội so với bê tông thường trong các thử nghiệm về độ bền sulfat.

Ví dụ thực hiện giải pháp hữu ích

Ví dụ 1: Sản xuất khối bê tông geopolyme

1000 kg dung dịch chất hoạt hóa kiềm được tạo ra bằng cách trộn 376 kg KOH, 74 kg nước và 550 kg thủy tinh lỏng, trong đó thủy tinh lỏng có thành phần $\text{Na}_2\text{O} = 12,4\%$, $\text{SiO}_2 = 29,6\%$ và nước = 59,6%.

Tro bay, xỉ lò cao nghiền mịn và 2 loại cốt liệu được trộn với nhau trước tiên trong máy trộn bê tông thông thường với thời gian 5 phút để trộn đều. Dung dịch kiềm hoạt hóa được cấp vào sau đó và tiếp tục trộn trong 6 phút để tạo ra bê tông tươi.

Các mẫu bê tông ký hiệu từ M1 đến M4 theo từng tỷ lệ cấp phối khác nhau như thể hiện trên Bảng 1, sau đó được đổ vào khuôn, rung trên bàn rung khoảng 30 giây để lèn chặt các phối liệu.

Bảng 1: Tỷ lệ cấp phối cho các mẫu bê tông geopolyme (khối lượng: kg)

Phối liệu		M1	M2	M3	M4
Cốt liệu thô	20mm	187	187	187	187
	14mm	238	238	238	238
	7mm	425	425	425	425
Cát vàng		660	660	660	660
Xi lò cao nghiền mịn		50	50	50	50
Dung dịch kiềm hoạt hóa		226	170	142	113
Tro bay loại F Vĩnh Tân		460	460	460	460

Các khối bê tông thu được được đem đi xác định cường độ nén, kết quả được thể hiện trong Bảng 2

Bảng 2: Cường độ nén của các mẫu bê tông

Mẫu	Cường độ nén (MPa)			
	3 ngày	7 ngày	28 ngày	40 ngày
M1	44,0	53,8	59,9	-
M2	37,8	48,9	57,1	57,0
M3	33,0	39,7	45,8	-
M4	31,1	34,2	38,0	-

Mẫu bê tông geopolyme cấp phối M2 có kích thước 100 x 100 x 400mm cũng được gửi sang Viện Nghiên cứu và ứng dụng vật liệu xây dựng nhiệt đới

để kiểm tra độ bền uốn. Kết quả cho thấy mẫu này có cường độ nén là 57,11MPa, có cường độ uốn là 14,49MPa (bê tông thường có cường độ nén là 30MPa và cường độ uốn chỉ đạt 5,5MPa)

Hiệu quả đạt được của giải pháp hữu ích

Giải pháp hữu ích đã thành công tìm được tỷ lệ phối trộn giữa tro bay và xỉ lò cao, giữa chất hoạt hóa kiềm mạnh KOH và chất hoạt hóa yếu là nước thủy tinh lỏng, từ đó tạo ra được vữa geopolyme, để tạo ra bê tông geopolyme có cường độ cao, chi phí sản xuất được giảm.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Quy trình sản xuất bê tông geopolyme cường độ cao bao gồm các bước:

(i) bổ sung nước, KOH vào thủy tinh lỏng có nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 40% đến 50% khối lượng để thu được dung dịch chất hoạt hóa kiềm có nồng độ KOH nằm trong khoảng từ 30% đến 40% khối lượng, nồng độ Na_2SiO_3 nằm trong khoảng từ 20% đến 30% khối lượng;

(ii) trộn đều tro bay, xỉ lò cao nghiền mịn vào dung dịch kiềm hoạt hóa để thu được vữa bê tông geopolyme; và

(iii) dưỡng hộ bằng hơi nước nóng, sau đó hóa rắn tự nhiên để tạo ra bê tông geopolyme cường độ cao; trong đó:

lượng dung dịch hoạt hóa kiềm nằm trong khoảng từ 15 đến 35 phần khối lượng; lượng tro bay nằm trong khoảng từ 55 đến 75 phần khối lượng; và lượng xỉ lò cao nằm trong khoảng từ 5 đến 15 phần khối lượng tính theo 100 phần khối lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch hoạt hóa kiềm.

2. Quy trình sản xuất bê tông geopolyme cường độ cao theo điểm 1, trong đó bước (ii) còn được bổ sung thêm cốt liệu với tỷ lệ khối lượng của cốt liệu/tổng lượng của tro bay, xỉ lò cao và dung dịch chất hoạt hóa kiềm nằm trong khoảng từ 1/9 đến 7/3.