

Nghiên cứu hiện tượng carbonat hóa của vữa xi măng trong môi trường CO₂ siêu tới hạn

Study on the carbonation of cement mortar in supercritical CO₂

> TS NGUYỄN ĐĂNG HANH

Trường Đại học Giao thông vận tải

Email: hanhnd@utc.edu.vn

TÓM TẮT

Trong công nghệ lưu trữ carbon dưới lòng đất, CO₂ ở trạng thái siêu tới hạn (CO₂ SC) sẽ có sự tiếp xúc với vật liệu gốc xi măng. Mục tiêu của bài báo là nghiên cứu sự carbonat hóa của vữa xi măng sau quá trình tiếp xúc với CO₂ SC theo áp suất và thời gian. Quá trình carbonat hóa được tăng tốc mạnh mẽ dưới tác động của CO₂ SC so với carbonat hóa trong điều kiện tự nhiên. Sự carbonat hóa ở bề mặt diễn ra rất nhanh, nhưng sự carbonat hóa ở chiều sâu bên trong vẫn ở mức thấp vì canxi cacbonat kết tủa ở bề mặt đóng vai trò như một màng khoáng hạn chế sự vận chuyển của CO₂ SC vào bên trong. Áp suất ảnh hưởng nhẹ đến mức độ carbonat hóa. Trong khoảng áp suất từ 80 bar đến 300 bar, việc tăng áp suất sẽ làm tăng lượng canxi cacbonat kết tủa. Ảnh hưởng của thời gian xử lý là tích cực, tăng thời gian xử lý dẫn đến tăng mức độ carbonat hóa.

Từ khóa: CO₂ siêu tới hạn; carbonat hóa; vữa; áp suất.

ABSTRACT

In carbon capture and storage technology, supercritical CO₂ reacts with the cement-based material. The objective of this study was to study the carbonation of mortars subjected to treatment with supercritical carbon dioxide (CO₂ SC), as a function of the pressure and the duration of treatment. Carbonation is greatly accelerated under the effect of CO₂ SC compared to atmospheric carbonation. If carbonation at the surface is strongly accelerated, carbonation at depth remains low because the calcium carbonate precipitated at the surface behaves like a mineral wall limiting the transfer of CO₂ SC. Pressure slightly influences the degree of carbonation. In the pressure range of 80 bar to 300 bar, an increase in pressure will increase the amount of precipitated calcium carbonate. The influence of treatment duration is positive, an increase in processing time increases the carbonation degree.

Keywords: CO₂ supercritical; carbonation; mortar; pressure.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Sự gia tăng nồng độ khí nhà kính trong khí quyển do hoạt động của con người, trong đó quan trọng nhất là carbon dioxide - CO₂ gây ra hiện tượng nóng lên toàn cầu có thể cảm nhận rõ rệt hiện nay. Việc ổn định hàm lượng CO₂ trong khí quyển là một cấp thiết để đảm bảo các yêu cầu về an toàn dài hạn và bảo vệ môi trường [1, 2]. Theo đó, hiện nay khí CO₂ có thể được thu giữ và lưu trữ ở độ sâu khoảng 800 -1.200 m đến 5.500 m với áp suất cao và nhiệt độ cao trong các vị trí lưu trữ tiềm năng dưới lòng đất (các mỏ dầu đã cạn kiệt hay các túi nước mặn, sâu hay các vỉa than mỏng, sâu không thể khai thác) hoặc trong các container/ bể chứa bằng vật liệu bê tông xi măng để lưu giữ lâu dài tại đó.

Trong trường hợp đó thì CO₂ sẽ ở ở trạng thái tới hạn [3] và sẽ có sự tiếp xúc trực tiếp với vật liệu gốc xi măng (ở thành vách của bể chứa hoặc phần nắp của bể chứa), có thể luồn lách vào trong kết cấu rỗng và phản ứng với các sản phẩm thủy hóa của xi măng và tạo nên calcite CaCO₃. Phản ứng carbonat hóa này thay đổi vi cấu trúc vật liệu xi măng, ảnh hưởng đến cường độ cơ học và tính chất truyền dẫn của vật liệu xi măng.

Carbon dioxide CO₂ là chất khí ở điều kiện thông thường về nhiệt độ và áp suất. Đây là chất khí không màu, không mùi, không cháy, ít hoạt động hóa học và chỉ gây độc ở nồng độ cao. Tuy nhiên, CO₂ có thể tồn tại ở các trạng thái: khí, rắn, lỏng và siêu tới hạn (Bảng 1) [3].

Bảng 1. Tính chất vật lý của CO₂ ở các pha khác nhau

Trạng thái	Khối lượng riêng (kg.m ⁻³)	Độ nhớt (Pa.s)	Độ khuếch tán D ₁₁ (m ² .s ⁻¹)
Khí (105 Pa, 288-303K)	0,6-2	(1-3).10 ⁻⁵	(0,1-0,4).10 ⁻⁴
Siêu tới hạn (T _c , P _c) (T _c , 4 P _c)	200-500 400-900	(1-3).10 ⁻⁵ (3-9).10 ⁻⁵	0,7.10 ⁻⁷ 0,1.10 ⁻⁷
Lỏng (105 Pa, 288-303K)	600-1600	(0,2-3).10 ⁻³	(0,2-2).10 ⁻⁹

CO₂ siêu tới hạn là chất lỏng siêu tới hạn phổ biến và được nghiên cứu nhiều nhất. Sự phổ biến của carbon dioxide siêu tới hạn bắt nguồn chủ yếu là carbon dioxide có các thông số tới hạn dễ đạt được nhất, với nhiệt độ tới hạn chỉ ở T_c = 31°C và áp suất tới hạn P_c = 7,38 MPa (Bảng 2) và không độc hại.

Bảng 2. Tính chất vật lý của CO₂ ở trạng thái siêu tới hạn

Nhiệt độ tới hạn (°C)	Áp suất tới hạn (MPa)	Khối lượng riêng (kg.m ⁻³)	Khả năng phân cực α (cm ³)	Lượng cực (D)
31,06	7,382	464	27,6.10 ⁻²⁵	0

Việc bơm CO₂ vào các bể chứa (có các cấu phần làm từ vật liệu gốc xi măng) dưới lòng đất ở độ sâu trên 800 m để lưu trữ CO₂ thì CO₂ sẽ tồn tại ở trạng thái siêu tới hạn. Mục tiêu của nghiên cứu thí nghiệm này là xác định tính chất của vật liệu vữa xi măng khi tiếp xúc với môi trường có chứa CO₂SC, phụ thuộc vào áp suất cũng như thời gian tiếp xúc.

2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM

2.1. Vật liệu sử dụng

Loại xi măng được sử dụng để chế tạo các mẫu thí nghiệm là xi măng Portland loại CEM 52.5 N, có thành phần clinker chiếm tối thiểu 95%. Cát tiêu chuẩn được sử dụng là loại cát đáp ứng tiêu chuẩn NF P 18-545, có khối lượng riêng là 2.660 kg/m³ và hệ số hấp thụ nước là 0,30%. Nước sử dụng để chế tạo vữa là nước sinh hoạt.

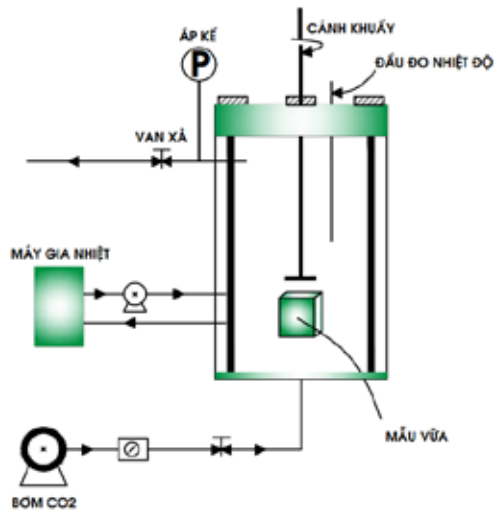
2.2. Chuẩn bị mẫu vữa

Về thành phần vữa, tỉ lệ khối lượng giữa cát tiêu chuẩn và xi măng bằng 3. Tỷ lệ khối lượng giữa nước và xi măng bằng 0,4. Cường độ nén ở tuổi 90 ngày bảo dưỡng trong điều kiện tiêu chuẩn về độ ẩm và nhiệt độ đạt đến 76,9 MPa.

Vữa được trộn và đổ vào các khuôn đúc hình lăng trụ kích thước (4x4x16)cm và dưỡng ẩm. Tiếp theo, các mẫu lăng trụ (4x4x16)cm được cắt để tạo thành các khối lập phương kích thước (4x4x4)cm. Sau đó, các khối lập phương được bảo quản trong bình hút ẩm chứa dung dịch muối bão hòa Amoni Nitrat (NH₄NO₃) nhằm phân phối đều lại lượng nước trong lòng mẫu vật và điều chỉnh độ ẩm tương đối của mẫu về mức HR 65% [4]. Khi khối lượng của mẫu vữa đã trở nên ổn định, các mẫu được phủ một lớp nhựa epoxy trên 5 mặt và giữ lại một mặt tự do để tiếp xúc với CO₂SC (Hình 1).



Hình 1. Mẫu lập phương được phủ nhựa epoxy



Hình 2. Sơ đồ thí nghiệm xử lý trong môi trường CO₂ SC

2.3. Xử lý vữa bằng CO₂ siêu tới hạn

Trong nghiên cứu này, carbon dioxide lỏng được cung cấp bởi công ty Air Liquide. Mẫu thử sau khi được phủ nhựa và điều chỉnh độ ẩm được đưa vào một buồng kín kim loại và sơ đồ quy trình xử lý được trình bày trong Hình 2. Ảnh hưởng của thời gian và áp suất của môi trường CO₂ SC trong buồng kim loại được nghiên cứu. Nhiệt độ xử lý được giữ cố định ở mức 90°C (Bảng 3).

Bảng 3. Điều kiện xử lý vữa bằng CO₂ SC

STT	Tên mẫu	Nhiệt độ (°C)	Áp suất (bar)	Thời gian xử lý (giờ)
1	Mẫu đối chứng	-	-	-
2	80/90/24	90	80	24
3	80/90/4	90	80	4
4	80/90/1	90	80	1
5	150/90/1	90	150	1
6	250/90/1	90	250	1
7	300/90/1	90	300	1

Sau quá trình tiếp xúc trong CO₂ SC, các mẫu thử được mài tách theo từng lớp 1 mm bằng máy mài chuyên dụng có đầu mài tròn mạ kim cương để thu bột mịn. Các mẫu bột này sau đó được thực hiện thử nghiệm phân tích trọng lượng nhiệt (ATG-DSC), phân tích đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ theo phương pháp BET/BJH sử dụng khí nitơ nhằm phân tích phân bố kích thước lỗ rỗng của vật liệu và quan sát dưới kính hiển vi điện tử quét (MEB) và thực hiện thí nghiệm nén cơ học. Mục tiêu của các phân tích này là nhằm xác định mức độ cacbonat hóa từ bề mặt vào đến lõi mẫu của các mẫu thử khác nhau sau khi chịu các điều kiện xử lý khác nhau.

3. KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM

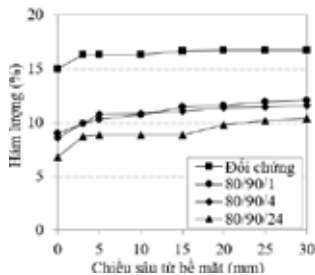
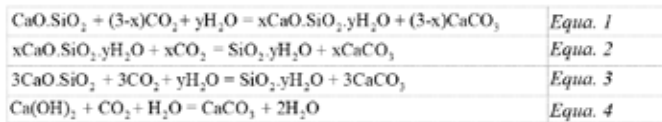
3.1. Ảnh hưởng của thời gian tiếp xúc

Sự biến thiên hàm lượng silicat canxi hydrat (C-S-H), Portlandite (Ca(OH)₂) và calcite (CaCO₃) theo chiều sâu tính từ bề mặt tự do được trình bày trong các Hình 3-7. Đây là các kết quả thu được từ việc phân tích trọng lượng nhiệt (ATG-DSC). Các phương trình từ 1 đến 4 mô tả quá trình cacbonat hóa [4]. Có thể rút ra các nhận xét sau:

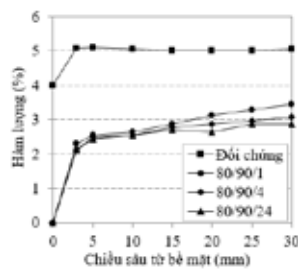
- Việc tăng thời gian xử lý không gây ra sự gia tăng đáng kể mức độ cacbonat hóa. Mức độ cacbonat hóa không tỷ lệ thuận với thời gian xử lý.

- Hàm lượng Ca(OH)_2 của các mẫu thử không có sự khác biệt: Portlandite rất dễ hòa tan và nhạy cảm ngay từ điều kiện bình thường [5]. Nó phản ứng rất nhanh với CO_2 SC siêu tới hạn ngay tại thời điểm tiếp xúc ban đầu. Sau đó, nó bị bao phủ bởi lớp calcite mới hình thành và có thể không thể tiếp tục hòa tan thêm được nữa. Do đó, việc tăng thời gian xử lý không làm thay đổi nhiều hàm lượng Portlandite.

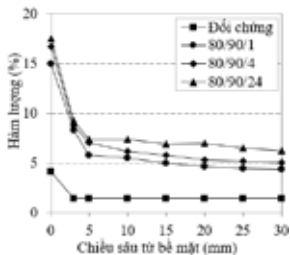
- Việc tăng thời gian xử lý tạo điều kiện thuận lợi cho việc tiêu thụ các pha C-S-H. Các C-S-H tồn tại dưới dạng các lá xếp chồng lên nhau và sở hữu diện tích bề mặt riêng rất lớn, giúp đảm bảo nguồn cung cấp tác nhân phản ứng liên tục và dồi dào cho quá trình carbonat hóa. Khi thời gian xử lý tăng lên, CO_2 SC thâm nhập sâu hơn vào bên trong cấu trúc của các pha C-S-H, từ đó làm xuất hiện thêm các vị trí kết nhân mới cho các tinh thể canxi cacbonat và dẫn đến việc tiêu thụ các pha C-S-H này.



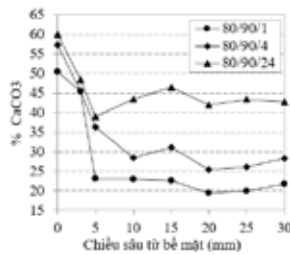
Hình 3. Biến thiên hàm lượng C-S-H theo thời gian xử lý



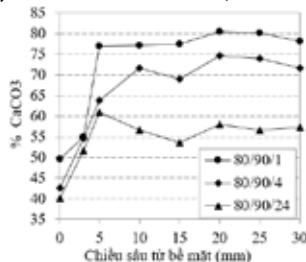
Hình 4. Biến thiên hàm lượng Ca(OH)_2 theo thời gian xử lý



Hình 5. Biến thiên hàm lượng CaCO_3 theo thời gian xử lý



Hình 6. Tỷ lệ phần trăm CaCO_3 sinh ra từ quá trình carbonat hóa C-S-H



Hình 7. Tỷ lệ CaCO_3 từ quá trình carbonat hóa Ca(OH)_2

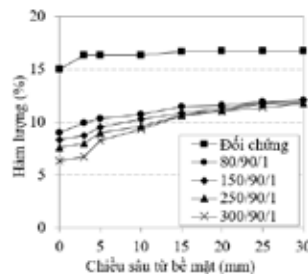
3.2. Ảnh hưởng của áp suất CO_2 SC

Khi thay đổi áp suất, sự biến thiên hàm lượng silicate canxi hydrat (C-S-H), Portlandite Ca(OH)_2 và calcite CaCO_3 theo chiều sâu được trình bày trong các Hình 8-10. Có thể rút ra các nhận xét sau:

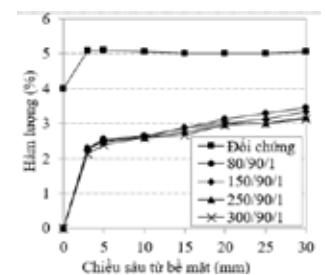
- CO_2 SC tấn công mạnh mẽ vào cấu trúc vật liệu xi măng tại khu vực gần bề mặt của mẫu thử. Sự khác biệt về mức độ carbonat hóa chủ yếu xảy ra ở khu vực gần bề mặt.

- Việc tăng áp suất dẫn đến sự gia tăng mức độ carbonat hóa, nhưng sự gia tăng này không đáng kể. Hàm lượng Ca(OH)_2 của các mẫu thử gần như giống nhau. Hàm lượng C-S-H giảm dần khi tăng áp suất.

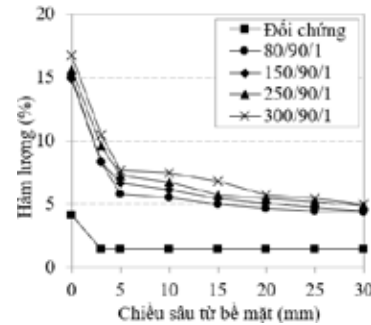
- Một mặt, khi áp suất tăng lên, khả năng tạo ra các vị trí phản ứng mới bên trong cấu trúc của các pha C-S-H sẽ phát triển, từ đó thúc đẩy quá trình carbonat hóa. Mặt khác, khi áp suất tăng, hệ số khuếch tán của CO_2 SC bị giảm đi, dẫn đến khả năng thâm nhập nhanh của CO_2 SC bị hạn chế, do đó làm giảm quá trình carbonat hóa. Hai tác động này bù trừ và triệt tiêu lẫn nhau, dẫn đến kết quả cuối cùng là sự biến thiên của mức độ carbonat hóa khi tăng áp suất là không đáng kể.



Hình 8. Biến thiên khối lượng C-S-H theo áp suất xử lý



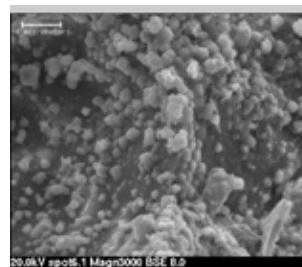
Hình 9. Biến thiên khối lượng Ca(OH)_2 theo áp suất xử lý



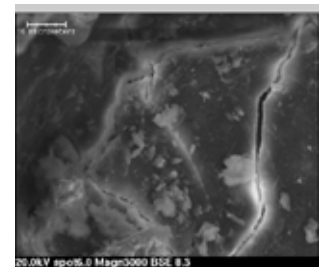
Hình 10. Biến thiên khối lượng CaCO_3 theo áp suất xử lý

3.3. Quan sát qua MEB

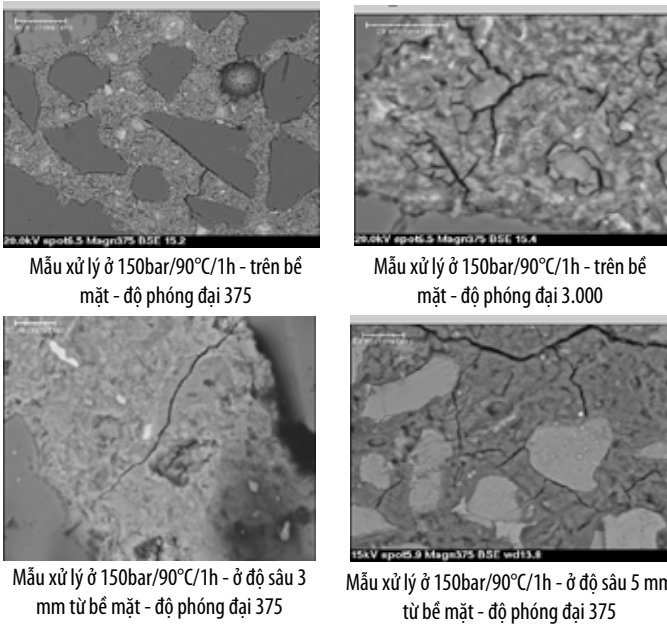
Vi cấu trúc của vữa xi măng được quan sát dưới kính hiển vi MEB để đánh giá những thay đổi cấu trúc sau khi trải qua quá trình xử lý trong môi trường CO_2 SC (Hình 11). Quá trình carbonat hóa dẫn đến sự không đồng nhất trong vi cấu trúc của các vật liệu. Nó làm xuất hiện các lỗ rỗng mới và các vết nứt mới bên trong ma trận xi măng. Các vết nứt nhỏ luôn hiện diện trong những mẫu thử đã được xử lý bằng CO_2 SC. Mức độ nứt giảm dần theo chiều sâu của mẫu thử. Các bề mặt tự do tiếp xúc trực tiếp với CO_2 SC bị nứt vỡ mạnh mẽ do sự giãn nở đi kèm với quá trình hình thành tinh thể calcite.



Mẫu đối chứng - tại bề mặt



Mẫu đối chứng - trong một lỗ rỗng



Hình 11. Hình ảnh MEB của các mẫu vữa theo các điều kiện xử lý khác nhau

3.4. Đẳng nhiệt hấp phụ/khử hấp phụ nitơ BET/BJH

Tổng thể tích lỗ rỗng tích lũy và kích thước lỗ rỗng được trình bày trong Bảng 4. Tổng thể tích lỗ rỗng của các mẫu thử đều tăng lên. Trên thực tế, sự bồi lấp CaCO₃ trên thành các lỗ rỗng lớn trong quá trình carbonat hóa dẫn đến sự gia tăng các lỗ rỗng nhỏ trong phạm vi đo của kỹ thuật BJH.

Sự biến thiên tổng thể tích lỗ rỗng khá giống nhau giữa các mẫu được xử lý ở những điều kiện khác nhau. Mẫu xử lý ở áp suất 300 bar cho thấy sự biến thiên thể tích lỗ rỗng tích lũy lớn nhất vì trong trường hợp này, quá trình carbonat hóa diễn ra mạnh mẽ nhất.

Kích thước lỗ rỗng trung bình tăng lên. Thực tế, quá trình carbonat hóa liên quan đến sự chuyển đổi Ca(OH)₂ từ các lỗ rỗng vi mô sang các lỗ rỗng lớn (nằm ngoài phạm vi đo của kỹ thuật BJH) thông qua sự hòa tan hoặc dịch chuyển của quá trình chuyển đổi sang lỗ rỗng vi mô diễn ra mạnh mẽ hơn so với sự lắng đọng của các tinh thể mịn Ca(OH)₂ và dẫn đến kích thước lỗ rỗng trung bình tăng lên.

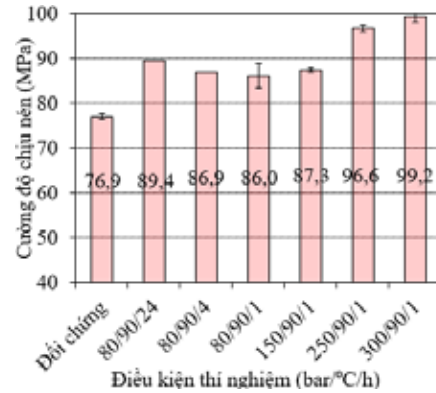
Bảng 4. Kích thước lỗ rỗng trung bình và thể tích lỗ rỗng tích lũy

Lớp vữa	Thông số	Mẫu đối chứng	Mẫu được xử lý ở điều kiện			
			80/90/1	150/90/1	250/90/1	300/90/1
Tại bề mặt	Thể tích tích lũy (cm ³ /g)	0,0100	0,0119	0,0107	0,0117	0,0122
	Kích thước trung bình (Å)	63,187	63,195	70,209	71,667	71,672
Cách bề mặt 3mm	Thể tích tích lũy (cm ³ /g)	0,0091	0,0111	0,0117	0,0118	0,0118
	Kích thước trung bình (Å)	68,066	63,081	84,897	66,755	73,682

3.5. Cường độ cơ học

Cường độ chịu nén của vữa xi măng sau khi xử lý trong môi trường CO₂ SC tăng lên đáng kể, dao động từ 85,9 đến 99,2 MPa, tương ứng với mức tăng từ 11,8% đến 29,0% (Hình 12). Cường độ chịu nén của vữa bê tông có liên quan mật thiết đến cấu trúc rỗng

của vật liệu, khi mà hệ thống các lỗ rỗng được bồi đắp và lượng lỗ rỗng giảm đi thì cường độ cơ học tăng lên. Kết quả này cũng phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đó đã được công bố [6].



Hình 12. Cường độ chịu nén của mẫu vữa ở các điều kiện thí nghiệm khác nhau

4. KẾT LUẬN

Việc thu giữ và lưu trữ CO₂ mang lại tiềm năng to lớn trong việc giảm phát thải carbon. CO₂ được lưu giữ trong các bể chứa bằng bê tông đặt sâu dưới các tầng địa chất và trạng thái siêu tới hạn. Nội dung của nghiên cứu này nhằm làm rõ mối quan hệ giữa các thông số thực nghiệm của quá trình xử lý bằng CO₂ SC siêu tới hạn (áp suất, thời gian xử lý).

Với CO₂ SC, quá trình carbonat hóa các vật liệu gốc xi măng diễn ra nhanh hơn nhiều so với carbonat hóa trong điều kiện tự nhiên. Sau quá trình xử lý này, vi cấu trúc lỗ rỗng bị thay đổi, đặc biệt là do sự kết tủa của các canxi cacbonat làm lấp đầy dẫn độ rỗng.

Nếu quá trình carbonat hóa ở bề mặt được đẩy nhanh mạnh mẽ, thì sự carbonat hóa ở chiều sâu bên trong vẫn còn thấp. Áp suất có ảnh hưởng nhẹ đến hiện tượng carbonat hóa. Trong khoảng áp suất từ 80 bar đến 300 bar, việc tăng áp suất sẽ làm tăng lượng canxi cacbonat kết tủa. Quá trình carbonat hóa hoàn toàn các pha đã không xảy ra.

Trong môi trường CO₂ SC thì sau quá trình carbonat hóa, cường độ chịu nén của vật liệu vữa được tăng lên đáng kể. Điều này cũng mở ra một cách thức mới để cải thiện cường độ cơ học các vật liệu gốc xi măng (vữa, bê tông).

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] KK Aligizaki. Pore Structure of Cement-Based Materials: Testing, interpretation and requirements. CRC Press, 432 p, 2005, doi: 10.1201/9781482271959.

[2] C Hepburn, E Adlen, J Beddington et al. The technological and economic prospects for CO₂ utilization and removal. Nature, no. 575, pp. 87-97, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1681-6.

[3] O Regnault. Étude de la réactivité de minéraux purs en présence de CO₂ supercritique - Mesure de la cinétique de carbonatation de la portlandite. Thèse de doctorat à l'École de Mines de Paris, 160 p, 2008.

[4] M Thiery. Modélisation de la carbonatation atmosphérique des matériaux cimentaires - Prise en compte des effets cinétiques et des modification microstructurales et hydriques. Thèse de doctorat à l'École Nationale des Ponts et Chaussées, 331 p, 2005.

[5] S Park, H Moon, JH Kim, M Lee, CW Chung. Reaction of hydrated cement paste with supercritical carbon dioxide. Construction and Building Materials, no. 281, 2021, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122615.

[6] R Andersson, H Stripple, T Gustafsson, C Ljungkrantz. C. Carbonation as a method to improve climate performance for cement based material. Cement and Concrete Research, no. 124, 2019, doi: 10.1016/j.cemconres.2019.105819.