

ẢNH HƯỞNG CỦA ĐIỀU KIỆN DƯỠNG HỘ VÀ DUNG DỊCH ALKALINE ĐẾN TÍNH CHẤT CỦA VẬT LIỆU ĐẤT KHÔNG NUNG BẰNG CÔNG NGHỆ GEOPOLYMER

Ngày nhận bài: 10/07/2013
Ngày nhận lại: 10/08/2013
Ngày duyệt đăng: 26/08/2013

Huỳnh Hoàng Min¹
Lê Anh Tuấn²

TÓM TẮT

Nghiên cứu trình bày vật liệu đất không nung được chế tạo bằng kỹ thuật geopolymer. Chất xúc tác được sử dụng là dung dịch alkaline với hàm lượng khác nhau kết hợp với tro bay. Tính chất của vật liệu được khảo sát bằng cách thay đổi điều kiện dưỡng hộ khác nhau ở 60, 80, 100 và 120 độ C, thời gian dưỡng hộ thay đổi từ 6 đến 12 giờ. Kết quả cho thấy cường độ của vật liệu đất không nung phụ thuộc nhiều vào nhiệt độ bảo dưỡng, thời gian dưỡng hộ và tỉ lệ dung dịch alkaline – tro bay. Vật liệu geopolymer đất có thể dùng thay thế cho sản xuất gạch không nung từ nguyên liệu đất sét.

Từ Khóa: Đất, dung dịch alkaline, tro bay, quá trình geopolymer hóa.

ABSTRACT

Soil material can be used as building material without cement by geopolymerisation. The fly ash powder and activator agent, which was alkaline liquid, were used. The temperature from 60 to 120 celsius degree and curing time from 6 to 12 hours were investigated. Geopolymer soil shows the strength is belonging to curing condition such as time and temperature, ratio of alkaline liquid and fly ash. The research is indicated that cementious building material can be replaced by geopolymer soil.

Keywords: Soil, alkaline liquid, fly ash, geopolymerisation.

1. GIỚI THIỆU

Việt Nam là một đất nước đang phát triển, với nguồn nguyên liệu khoáng sản đất sét khá dồi dào, được phân bố trên diện rộng từ Bắc vào Nam. Trong suốt quá trình hiện đại hóa, sự phát triển nhanh chóng của ngành vật liệu xây dựng từ đất sét đã mang lại hiệu quả nhất định nhưng bên cạnh đó việc thải khí CO₂ và chất thải công nghiệp đã gây ảnh hưởng xấu đến môi trường sinh hoạt. Từ đó, ý tưởng ứng dụng công nghệ geopolymer vào vật liệu đất sét được tiến hành nghiên cứu để tạo ra loại vật liệu mới giảm thiểu khí thải và thân thiện môi trường. Thành phần nguyên vật liệu của

geopolymer đất chủ yếu là đất sét và tro bay, xỉ lò cao hoặc các vật liệu thải từ các ngành công nghiệp.[1-3]

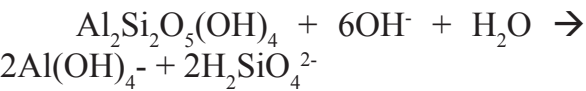
Đất sét là một loại vật liệu aluminosilicate với thành phần chủ yếu là oxit silic và oxit nhôm, được ứng dụng nhiều để chế tạo các sản phẩm phục vụ cho ngành xây dựng. Nghiên cứu này ứng dụng công nghệ geopolymer với thành phần nguyên liệu chính là đất sét và chất xúc tác đã kích hoạt để tạo ra loại vật liệu mới thân thiện với môi trường. Công nghệ Geopolymer được Giáo Sư Davidovit [4-6] sáng chế bằng cách tổng hợp theo phương pháp trộn nguyên liệu aluminosilicate với

¹ Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM.

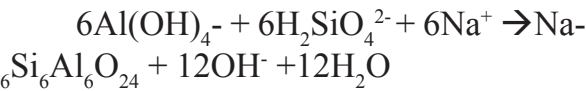
² TS, Trường Đại học Bách Khoa TP.HCM.

chất xúc tác là dung dịch alkaline mạnh Sodium hydroxyt hoặc potassium hydroxit cùng dung dịch alkaline. Hỗn hợp được bảo dưỡng và đông rắn ở nhiệt độ phòng hoặc sấy ở nhiệt độ thấp. Dưới tác dụng của dung dịch alkaline, nguyên vật liệu bị hòa tan và phản ứng tạo ra các tứ diện Al^{4+} và Si^{4+} tự do. Suốt quá trình xảy ra phản ứng, các tứ diện tự do liên kết nhau thông qua nguyên tử Oxy và nước được tách ra, hình thành chuỗi polymer vô định hình. Dưới tác dụng của dung dịch alkaline, xảy ra các phản ứng sau:

Hòa tan khoáng Kaolinite thành các monomer Si và Al:



Các monomer mới đông rắn thành Hydrosodalite:



Các nghiên cứu trước đây tập trung vào khảo sát tính chất của vật liệu geopolymer chủ yếu là bê tông dưới tác dụng của dung dịch alkaline và điều kiện dưỡng hộ. Trong đó, dung dịch alkaline là kết hợp sodium hydroxyt hay potassium hydroxyt và sodium silicat hòa tan. Điều kiện dưỡng hộ thường dung là nhiệt độ và thời gian dưỡng hộ vật liệu [7-13]. Nghiên cứu này sử dụng dung dịch alkaline kết hợp với vật liệu đất sét để tạo thành vật liệu không nung. Dung dịch alkaline sử dụng chính là dung dịch sodium hydroxyt. Tỷ lệ dung dịch – tro bay theo khối lượng lần lượt được khảo sát là 0,35; 0,4 và 0,45. Nhiệt độ dùng cho quá trình geopolymer hóa đất sét sẽ thay đổi từ 60 đến 120 độ C.

2. NGUYÊN VẬT LIỆU

2.1. Tro bay (fly ash)

Tro bay được lấy từ nhà máy điện Formosa Đồng Nai, có thành phần hóa học như sau:

Bảng 1. Thành phần hóa học của tro bay

Thành phần hoá học	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	SO ₃	MKN(*)
% khối lượng	53,9	34,5	4,0	1,0	0,3	0,81	0,25	9,63

(*) MKN : mất khi nung

2.2. Đất sét

Đất sét dung để sản xuất gạch ngói được dùng cho nghiên cứu có thành phần hóa học trình bày trong Bảng 2.

Bảng 2. Thành phần hóa học của đất sét

Thành phần hoá học	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	MKN
% khối lượng	76,22	10,51	0,193	4,06	1,02	-	0,076	5,8

(*) MKN : mất khi nung

Đất có các tính chất vật lý như sau: Khối lượng riêng: 2.32 (g/cm³); Chỉ số dẻo: 24 %; Giới hạn dẻo: 18 %. **Dung dịch alkaline:**

Dung dịch alkaline được sử dụng là hỗn hợp hòa tan dung dịch sodium hydroxit và dung dịch sodium silicat. Dung dịch trước khi nhào trộn được pha vào nước, lượng nước dùng đã được tính

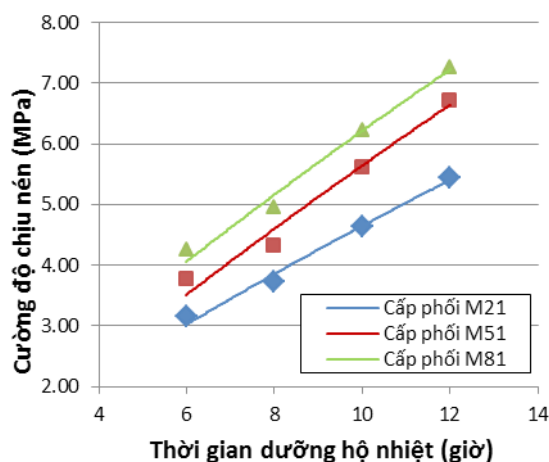
toán cho phù hợp với độ ẩm và phương pháp nhào trộn.

2.3. Cấp phối hệ nguyên vật liệu

Tỷ lệ dung dịch alkaline – tro bay lần lượt là 0.3, 0.40 và 0.5. Trong dung dịch alkaline, tỷ lệ thành phần sodium hydroxit – sodium silicate thay đổi lần lượt là 0.5, 1 và 2.

Mẫu đất thí nghiệm sau khi xác định các chỉ tiêu cơ lý được trộn đều với 20% tro bay theo tỷ lệ khối lượng để tạo mẫu có kích thước trụ 5cm và chiều cao 10 cm. Sau đó mẫu được nhào trộn với dung dịch alkaline với tỷ lệ khác nhau. Mẫu tạo thành được bảo dưỡng ở nhiệt độ phòng trong 3 giờ. Giá trị cường độ chịu nén được xác định sau khi tiến hành dưỡng hộ ở nhiệt độ lần lượt là 60, 80, 100, 120 độ C, thời gian dưỡng hộ thay đổi từ 6, 8, 10 và 12 giờ theo từng cấp nhiệt độ.

Hình 1. Quan hệ giữa thời gian dưỡng hộ nhiệt và cường độ chịu nén khi tỷ lệ Sodium Hydroxit – Sodium Silicat là 1-1



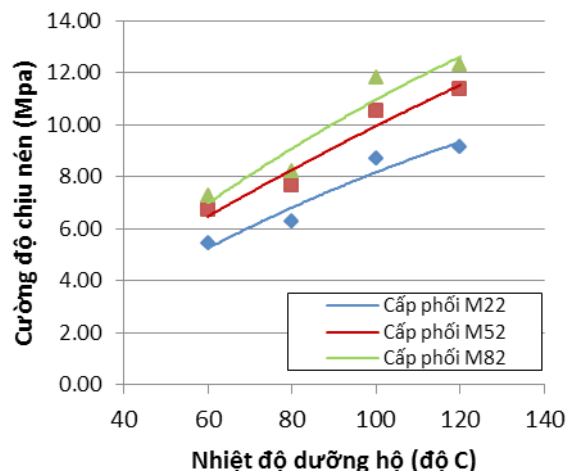
Kết quả thí nghiệm ở hình 1 cho thấy, khi thời gian dưỡng hộ nhiệt tăng từ 6 giờ, 8 giờ, 10 giờ đến 12 giờ thì cường độ chịu nén của mẫu geopolimer đất càng tăng. Khi đó, Cấp phối M21 có cường độ chịu nén tăng lên 72.69%, từ 3.15MPa tại 6 giờ lên đến 5.44MPa tại 12 giờ. Cấp phối M51 có cường độ chịu nén tăng lên 78.25%, từ 3.77MPa tại 6 giờ lên đến 6.72MPa tại 12 giờ. Trong khi, cấp phối M81 có cường độ chịu nén tăng lên 71.06%, từ 4.25MPa lên đến 7.27MPa. Tốc độ phát triển cường độ khi tăng thời gian dưỡng hộ của cấp phối M51 là nhanh nhất. Khi thời gian dưỡng hộ nhiệt tăng từ 6 giờ lên 10 giờ thì cường độ của cả 3 cấp phối M21, M51 và M81 đều gia tăng nhanh hơn so với trường hợp

3. KẾT QUẢ THỰC NGHIỆM

3.1. Ảnh hưởng của điều kiện dưỡng hộ đến cường độ của mẫu geopolimer đất

Điều kiện dưỡng hộ được xét đến với hai thành phần chính là thời gian dưỡng hộ và nhiệt độ dưỡng hộ. Thành phần cấp phối với tỷ lệ dung dịch hoạt hóa polymer - tro bay thay đổi ở các tỉ lệ 0.2, 0.3 và 0.4. Sau đó được dưỡng hộ ở các cấp nhiệt độ 60°C, 80°C, 100°C và 120°C với thời gian dưỡng hộ thay đổi từ 6, 8, 10 và 12 giờ trong thiết bị sấy.

Hình 2. Quan hệ giữa nhiệt độ dưỡng hộ và cường độ chịu nén với tỷ lệ Sodium Hydroxit – Sodium Silicat là 1-1



thời gian dưỡng hộ nhiệt lớn hơn 8 giờ. Quá trình gia nhiệt ban đầu cung cấp năng lượng cho quá trình tạo cường độ cho vật liệu, nhất là trong thời gian 10 giờ đầu tiên.

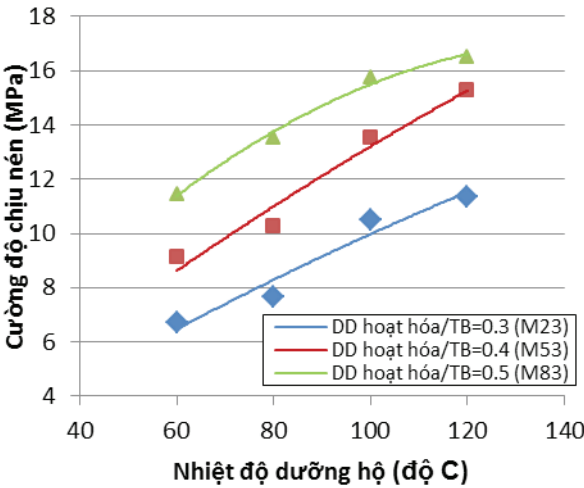
Hình 2 cho thấy cường độ của cả 3 cấp phối M22, M52 và M82 đều gia tăng nhanh hơn khi nhiệt độ dưỡng hộ tăng từ 60°C lên 100°C so với giai đoạn nhiệt độ dưỡng hộ tăng từ 100°C lên 120°C. Riêng cấp phối M82 khi dưỡng hộ ở nhiệt độ 100°C có cường độ chịu nén tăng thêm 62.72% so với khi dưỡng hộ ở nhiệt độ 60°C (từ 7.27MPa ở 60°C lên đến 11.83MPa ở 100°C). Khi dưỡng hộ ở nhiệt độ 120°C cường độ chỉ tăng thêm 4.31% (từ 11.83MPa ở 100°C lên đến 12.34MPa ở 120°C). Nhiệt độ đóng vai trò quan trọng

trong sự phát triển cường độ geopolymer đất. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến cường độ chịu nén của geopolymer đất là đáng kể, khi tăng nhiệt độ dưỡng hộ sẽ giúp gia tăng cường độ vật liệu, tùy vào từng thành

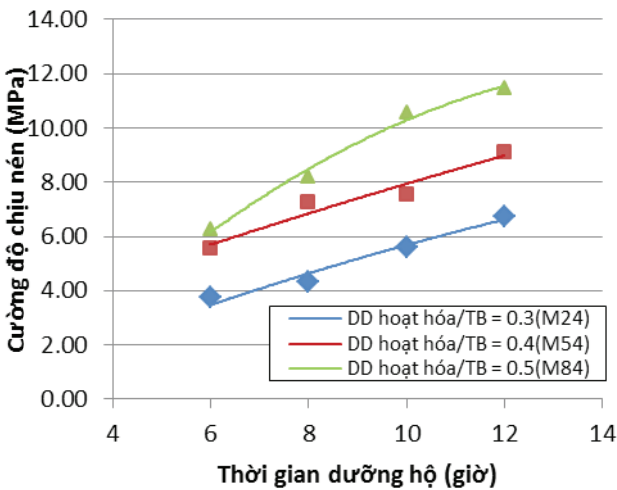
phần cấp phối mà nhiệt độ thích hợp sẽ cho cường độ tốt nhất.

3.2. Ảnh hưởng của tỉ lệ dung dịch hoạt hóa – tro bay đến cường độ của mẫu geopolymer đất và tro bay

Hình 3. Ảnh hưởng tỷ lệ DD hoạt hóa polymer-tro bay và nhiệt độ dưỡng hộ khi tỷ lệ Sodium Hydroxit – sodium Silicat là 1:1



Hình 4. Ảnh hưởng tỷ lệ DD hoạt hóa polymer-tro bay và thời gian dưỡng hộ khi tỷ lệ Sodium Hydroxit – Sodium Silicat là 1:1



Khi cấp phối thay đổi tỷ lệ dung dịch hoạt hóa polymer – tro bay từ 0.3 lên 0.5 thì cường độ của vật liệu có xu hướng tăng lên. Trong đó, ở nhiệt độ dưỡng hộ 60°C trong 12 giờ, cường độ chịu nén của cấp phối M83 (11.46 MPa) cao gấp gần 1.26 lần so với cường độ chịu nén cấp phối M53 (9.11 MPa) và cao gấp 1.7 lần so với cường độ cấp phối M23 (6.72MPa). Ở nhiệt độ dưỡng hộ 120°C, cường độ chịu nén của cấp phối M83 (16.53MPa) cao gấp gần 1.08 lần so với cường độ chịu nén của cấp phối M53 (15.26MPa) và cao gấp 1.34 lần so với cường độ cấp phối M23 (11.36MPa).

độ cấp phối M53 tăng 6.15MPa và cấp phối M83 tăng 5.07MPa khi tăng nhiệt độ dưỡng hộ từ 60°C lên 120°C. Hàm lượng dung dịch hoạt hóa polymer có tác dụng làm cho quá trình geopolymer hóa tạo thành khoáng có cường độ dưới ảnh hưởng của nhiệt độ sẽ giúp cho vật liệu có cường độ tốt hơn. Ở cùng một nhiệt độ dưỡng hộ, cấp phối có tỷ lệ dung dịch hoạt hóa polymer – tro bay lớn hơn sẽ có cường độ chịu nén cao hơn.

Tốc độ phát triển cường độ của 3 cấp phối M23, M53, M83 với hàm lượng dung dịch hoạt hóa polymer khác nhau cũng khác nhau khi tăng nhiệt độ dưỡng hộ. Cấp phối M23 có cường độ chịu nén tăng 4.64MPa từ 6.72MPa ở nhiệt độ dưỡng hộ 60°C lên 11.36MPa ở nhiệt độ dưỡng hộ 120°C. Trong khi đó, cường

Tại thời gian dưỡng hộ là 6 giờ ở nhiệt độ 60°C, cường độ chịu nén của cấp phối M84 (6.24MPa) cao gấp 1.12 lần so với cường độ chịu nén của cấp phối M54 (5.56MPa) và cao gấp 1.66 lần so với cường độ cấp phối M24 (3.77MPa). Khi tăng thời gian dưỡng hộ là 12 giờ ở nhiệt độ 60°C, cường độ chịu nén của cấp phối M84 (11.46MPa) cao gấp 1.26 lần so với cường độ chịu nén của cấp phối M54 (9.11MPa) và cao gấp 1.71 lần so với cường độ cấp phối M24 (6.72MPa).

Trên cơ sở thực nghiệm đánh giá ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ, chúng ta có thể chế tạo vật liệu geopolymer đất bằng cách thay đổi chế độ dưỡng hộ hợp lý. Cấp phối M84 sử dụng tỷ lệ dung dịch hoạt hóa – tro bay là 0.5 chỉ cần dưỡng hộ ở nhiệt độ 60°C trong 6 giờ có thể đạt cường độ chịu nén tương đương so với cấp phối M54 dùng tỷ lệ dung dịch hoạt hóa là 0.4 dưỡng hộ ở nhiệt độ 60°C trong 8 giờ. Khi đó, cấp phối dùng tỷ lệ dung dịch là 0.3 cần dưỡng hộ trong 12 giờ mới đạt được cường độ tương đương.

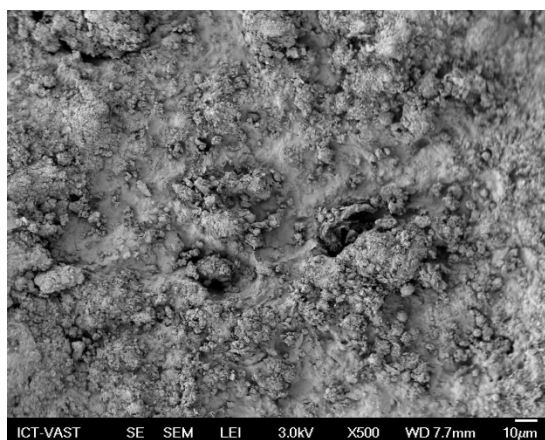
Cùng một thời gian dưỡng hộ ở cùng một cấp nhiệt độ dưỡng hộ, cấp phối có tỷ lệ dung dịch hoạt hóa polymer – tro bay cao hơn sẽ có cường độ chịu nén cao hơn. Để tăng cường độ chịu nén của cấp phối có tỷ lệ dung dịch hoạt

hóa thấp cần thiết ta phải tăng thời gian dưỡng hộ nhiệt.

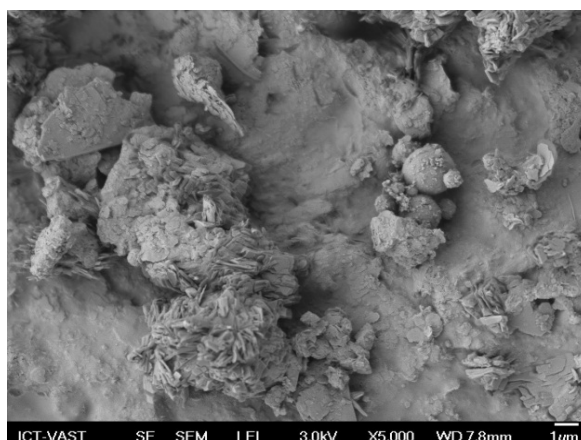
3.3. Phân tích cấu trúc của các mẫu Geopolymer đất và tro bay bằng các phương pháp phân tích hiện đại

Geopolymer của đất sét và tro bay có cấu trúc vô định hình trộn lẫn cấu trúc zeolite. Các phương pháp phân tích được sử dụng cơ bản là phương pháp phân tích cấu trúc qua kính siêu hiển vi điện tử Scanning Electron Microscope (SEM) trong hình 5 để nhận biết cấu trúc bề mặt, liên kết của các cấu trúc với đơn vị là micromet (μm). Ngoài ra, còn sử dụng thêm phương pháp chụp nhiễu xạ tia X hay còn gọi là XRD để xác định chính xác sự tồn tại của các cấu trúc geopolymer vô định hình trong mẫu tạo thành, kết quả trình bày trong hình 6.

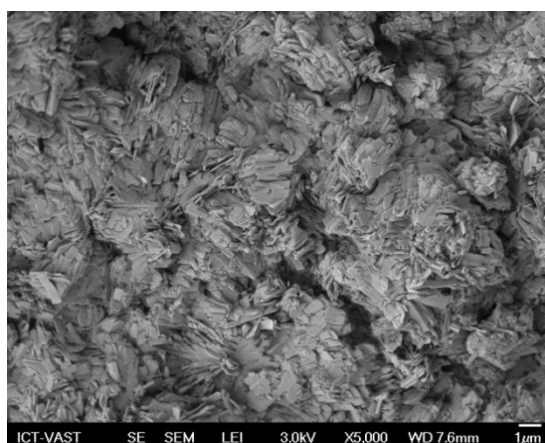
Hình 5. Cấu trúc của mẫu geopolymer đất và tro bay



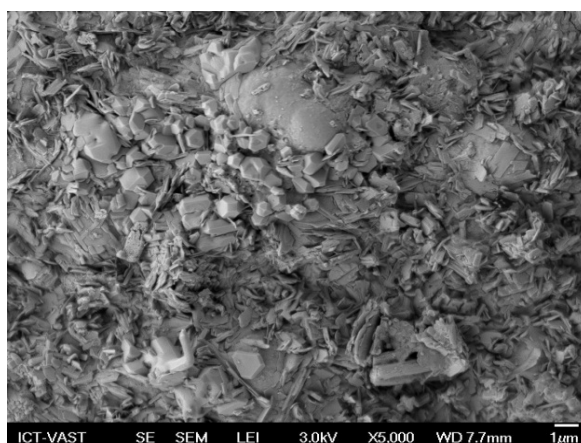
(a) Bề mặt mẫu geopolymer đất và tro bay sau khi đóng rắn



(b) Cấu trúc bề mặt đóng rắn của mẫu geopolymer đất và tro bay

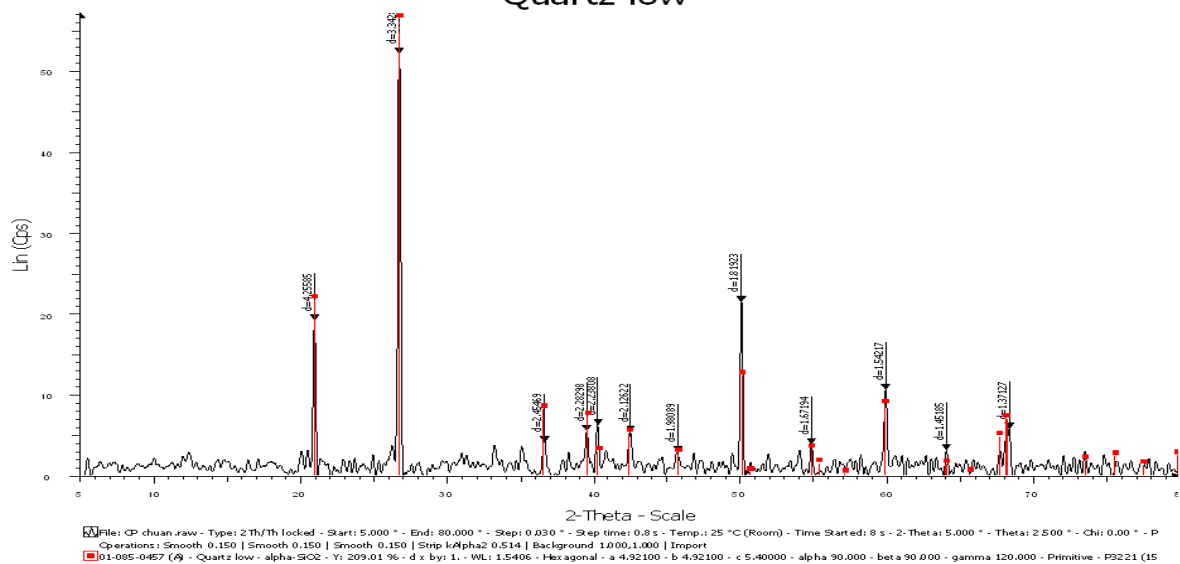


(c) Các khoáng sét đã được polymer hóa trực tiếp và liên kết chặt chẽ nhau.



(d) Khoáng kaolinite đã geopolymer hóa thành hydrosodalite

Hình 6. Hình XRD của mẫu geopolimer đất và tro bay
Quartz low



4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện dưỡng hộ khác nhau, hàm lượng dung dịch alkaline của vật liệu đất không sử dụng chất kết dính xi măng, kết luận được rằng:

Cường độ của vật liệu đất đạt khoảng 3 MPa trong điều kiện nhiệt độ 60 độ C trong 6 giờ. Khi tăng thời gian dưỡng hộ lên đến 10 giờ thì cường độ tăng gần 70%. Khi thay đổi nhiệt độ dưỡng hộ từ 60 độ C đến 120 độ C thì cường độ có thể tăng đến 80%.

Trong dung dịch hoạt hóa thì tỷ lệ giữa sodium hydroxit – sodium silicat là 1:1 cho cường độ vật liệu tốt nhất.

Hàm lượng dung dịch alkaline càng tăng thì cường độ vật liệu càng tăng, có khả năng tăng đến 80% trong cùng điều kiện bảo dưỡng.

Vật liệu đất có khả năng kết hợp công nghệ geopolimer để tạo thành vật liệu không nung hay thế cho vật liệu truyền thống.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. A. Palomo và cộng sự (1992), Physical, chemical and mechanical characterization of geopolymers, 9th International Congress on Chemistry of Cements, National Council for Cement and Building Materials.
2. Provis J.L. và cộng sự (2008), Valorisation of fly ash by Geopolymerisation, Global NEST Journal, 11.
3. A. M Mustafa Al Bakri (2011), Microstructure of different Sodium hydroxit molarity of fly ash-based green polymeric cement.
4. J. Davidovits (1991), Geopolymers - Inorganic polymeric new materials, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, tr. 1633 - 1656.
5. Joseph Davidovits (1994), Properties of geopolimer cement, Proceeding first International conference on Akaline cements and concretes, tr. 131-149.

6. J. Davidovits (2011), *Geopolymer Chemistry and Applications*, Saint-Quentin, France, Geopolymer Institute.
7. H. Xu, J.S.J. van Deventer (2000), The geopolymerisation of alumino-silicate minerals, *International Journal of Mineral Processing*.
8. H. Xu, J.S.J. van Deventer (2002), Microstructural characterisation of geopolymers synthesised from kaolinite/stilbite mixtures using XRD, MAS-NMR, SEM/EDX, TEM/EDX and HREM, *Cement and Concrete Research* 32, tr. 1705-1716.
9. H. Xu, J.S.J. van Deventer (2003), The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars, *Colloids and Surfaces, số A Physicochemical and Engineering Aspects*, tr. 27-44.
10. Qingyuan Liu Eric, C. Moloy, Alexandra Navrotsky (2006), Formation and hydration enthalpies of the hydrosodalite family of materials, *Microporous and Mesoporous Materials*.
11. A. Fernandez-Jimenez (2005), Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model, *Cement and Concrete Research* 35.
12. J.S.J van Deventer J.G.S. van Jarsveld (1999), The potential use of geopolymeric materials to immobilize toxic metal, *Minerals Engineering*, tr. 75-91.
13. John L. Provis (2009), *Geopolymers: Structure, processing, properties and industrial applications*.