

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO BÊ TÔNG GEOPOLYMER TỪ TRO BAY

## A RESEARCH ON THE PRODUCTION OF GEOPOLYMER CONCRETE FROM FLY ASH

Nguyễn Văn Dũng

Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng; nvdung@dut.udn.vn

**Tóm tắt:** Đề tài nghiên cứu chế tạo bê tông geopolymer từ tro bay và các yếu tố ảnh hưởng đến cường độ của nó. Nguyên liệu để sản xuất bê tông bao gồm tro bay, cốt liệu nhỏ, cốt liệu lớn và chất hoạt hóa kiềm. Tro bay là chất thải từ nhà máy nhiệt điện Phả Lại, cốt liệu là cát Túy Loan đá và Phước Tường (khai thác tại Đà Nẵng), chất hoạt hóa kiềm bao gồm thủy tinh lỏng và dung dịch NaOH. Sau khi chế tạo, mẫu bê tông được xác định cường độ chịu nén và các tính chất đặc trưng nhờ quang phổ kế hồng ngoại (FT-IR) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Đề tài cũng khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến cường độ của bê tông như môđun silicat, nhiệt độ, thời gian dưỡng hộ và lượng nước trộn.

**Từ khóa:** Bê tông geopolymer; tro bay; cốt liệu; dưỡng hộ; môđun silicat

### 1. Đặt vấn đề

Geopolymer là thuật ngữ được sử dụng để chỉ các loại vật liệu tổng hợp từ nguyên liệu có nguồn gốc aluminosilicate. Giáo sư Joseph Davidovits lần đầu tiên sử dụng từ geopolymer vào những năm 1970 [1]. Nguyên lý chế tạo vật liệu geopolymer dựa trên khả năng phản ứng của các nguyên liệu aluminosilicate trong môi trường kiềm để tạo ra sản phẩm bền và có cường độ [2]. Nguyên liệu để chế tạo vật liệu geopolymer gồm hai thành phần chính là nguyên liệu aluminosilicate và chất hoạt hóa kiềm. Nguyên liệu aluminosilicate cung cấp nguồn Si và Al cho quá trình geopolymer hóa xảy ra. Chất hoạt hóa kiềm tham gia vào các phản ứng geopolymer hóa, được sử dụng phổ biến nhất là các dung dịch NaOH, KOH và thủy tinh lỏng natri silicat. Về mặt cấu tạo, vật liệu geopolymer chế tạo từ nguyên liệu aluminosilicate được tạo thành từ mạng lưới Poly (sialate) trên cơ sở các các tứ diện  $\text{SiO}_4$  và  $\text{AlO}_4$  với công thức như sau [1]:



Trong đó: M là nguyên tố kiềm hay kiềm thổ (Na, K hay Ca); n là mức độ polymer hóa; z có thể là 1, 2, 3 hay lớn hơn 3.

Về mặt cấu trúc, geopolymer ở dạng vô định hình đến nửa tinh thể [3]. Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến cấu trúc của vật liệu geopolymer, và hiện nay chúng vẫn chưa được khảo sát hoàn toàn thấu đáo. Hiện nay, các nhà khoa học chấp nhận giả thuyết là cấu trúc geopolymer phụ thuộc vào tỉ lệ Si/Al trong nguyên liệu [4] và gồm những loại sau đây:

Polysialate (PS) có cấu trúc  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ , tương ứng với tỉ lệ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2$  hay tỉ lệ Si/Al = 1.

Polysialatesiloxo (PSS) có cấu trúc  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , tương ứng với tỉ lệ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4$  hay tỉ lệ Si/Al = 2.

Polysialatedisiloxo (PSDS) có cấu trúc  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ , tương ứng với tỉ lệ  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6$ , hay tỉ lệ

**Abstract:** The study deals with the production of geopolymer concrete using fly ash and the factors affecting its strength. Used raw materials consist of fly ash, small aggregates, large aggregates and alkaline activators. Fly ash is the waste from Phalai Thermal Power Plant, and aggregates from Tuyloan sand and Phuocuong rubbles from Danang, and alkaline activators are liquid glass and NaOH solution. Geopolymer concrete samples then were examined to determine compressive strength and some other characteristics by infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). Some factors that affect concrete properties such as modulus of silicate, curing temperature, curing time and mixing water content were also investigated.

**Key words:** Geopolymer concrete, Fly ash, Aggregates, Curing, Modulus of Silicate

Si/Al = 3.

Sialate link (SL), tương ứng với tỉ lệ Si/Al >3.

Nguyên liệu aluminosilicate được sử dụng để chế tạo bê tông geopolymer là tro bay, đây là chất thải được tạo ra trong lò hơi đốt than của nhà máy nhiệt điện chạy than đá. Tro bay được tạo nên từ các hạt mịn ở dạng pha thủy tinh.

Phôi liệu sản xuất bê tông geopolymer gồm tro bay, cốt liệu và chất hoạt hóa kiềm. Sau khi nhào trộn, đầm nén, tạo hình và dưỡng hộ sản phẩm phát triển cường độ và có được các tính chất kỹ thuật cần thiết.

Bê tông geopolymer hiện nay đã được ứng dụng ở một số nước trên thế giới, đặc biệt là Úc. Ở Việt Nam bê tông geopolymer còn mới mẻ, chưa được ứng dụng do chưa được nghiên cứu kỹ, hơn nữa giá thành cao so với bê tông từ xi măng Portland. Với nghiên cứu chế tạo bê tông geopolymer từ tro bay chúng tôi hy vọng mở ra một hướng mới trong sản xuất vật liệu không nung, góp phần xử lý chất thải tro bay, phù hợp với xu hướng nghiên cứu và phát triển vật liệu xanh hiện nay ở Việt Nam và trên thế giới.

### 2. Thực nghiệm

#### 2.1. Nguyên liệu

Trong đề tài chúng tôi sử dụng tro bay Phả Lại là nguồn cung cấp Si và Al.

Đối với chất hoạt hóa kiềm chúng tôi sử dụng thủy tinh lỏng của Công ty Hóa chất Việt Trì và dung dịch NaOH (pha chế từ NaOH khan 96%, Trung Quốc).

Cốt liệu cho bê tông gồm cát Túy Loan và đá Phước Tường (Đà Nẵng). Cát Túy Loan với thành phần cỡ hạt không chế qua sàng 3 mm, trọng lượng riêng 2,61 g/cm<sup>3</sup>, trọng lượng thể tích 1,45 g/cm<sup>3</sup>. Đá Phước Tường với  $D_{\text{max}} = 20$  mm, trọng lượng riêng 2,72 g/cm<sup>3</sup>, trọng lượng thể tích 1,47 g/cm<sup>3</sup>, mức  $\geq 140$  MPa.

Phụ gia được sử dụng trong đề tài là phụ gia siêu dẻo Sika Viscocrete 3000-20 M.

## 2.2. Quy trình chế tạo

Tro bay và cốt liệu được cân theo bài cấp phối, trộn đều bằng tay. Sau đó cho hỗn hợp thủy tinh lỏng, dung dịch NaOH, nước và phụ gia lần lượt vào chảo, trộn trong 4 phút. Tiến hành đúc mẫu trong khuôn 100x100x100 mm. Trước tiên, mẫu bê tông geopolimer được để ngoài môi trường có phủ khăn ẩm trong 4 giờ, sau đó dưỡng hộ ở các nhiệt độ và thời gian khác nhau trong tủ sấy. Sau khi dưỡng hộ trong tủ sấy, mẫu được tháo khuôn và dưỡng hộ trong môi trường không khí ở nhiệt độ phòng để tiếp tục phát triển cường độ.

## 2.3. Phương pháp xác định tính chất bê tông geopolimer

Mẫu được xác định cường độ nén tại thời điểm 3, 14, 28 ngày dưỡng hộ tại Phòng thí nghiệm Silicat, trường Đại học Bách khoa, Đại học Đà Nẵng.

Mẫu được tiếp tục nghiên cứu các đặc trưng liên kết và hình thái bề mặt nhờ quang phổ kế hồng ngoại (FT-IR 8700, Shimadzu, Nhật Bản) và kính hiển vi điện tử quét (Nova NanoSEM 450, FEI, Hoa Kỳ).

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Xác định đặc trưng của tro bay

Tro bay được xác định thành phần hóa trên máy XRF-1800 (Shimadzu, Nhật Bản) tại Trung tâm phân tích phân loại hàng hóa xuất nhập khẩu chi nhánh Đà Nẵng và xác định độ mịn qua sàng 0,08 mm. Kết quả cho trong bảng 1.

**Bảng 1.** Thành phần hóa (% trọng lượng) và độ mịn của tro bay Phá Lại

SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Mất khi nung	Lượng sót sàng 0,08 mm (%)
37,86	19,74	13,84	0,57	11,50	1,14

Như vậy tro bay Phá Lại thuộc loại F và khá mịn, hàm lượng Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> và mất khi nung khá cao (19,74 và 11,50% trọng lượng).

### 3.2. Xác định thành phần và tính chất của thủy tinh lỏng

Thủy tinh lỏng Việt Trì có thành phần hóa và tính chất như bảng 2.

**Bảng 2.** Thành phần hóa (% trọng lượng) và tính chất của thủy tinh lỏng Việt Trì

SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	Trọng lượng riêng (g/cm <sup>3</sup> )	Độ pH
30	11	59	1,4	12,4

### 3.3. Cấp phối bê tông geopolimer và ảnh hưởng của môđun silicat đến cường độ bê tông

Sau khi tham khảo các bài cấp phối trong các tài liệu [5-7] cùng với xem xét các điều kiện thao tác thủ công như trộn bằng tay, đầm tay, không có bàn rung chúng tôi đã lựa chọn bài cấp phối như trong bảng 3. Bài cấp phối được tính cho 1 m<sup>3</sup> bê tông, gồm có 408,5 kg tro bay; 6,13 lít phụ gia; tổng lượng thủy tinh lỏng và dung dịch NaOH bằng 0,45 trọng lượng tro bay sử dụng. Sau khi

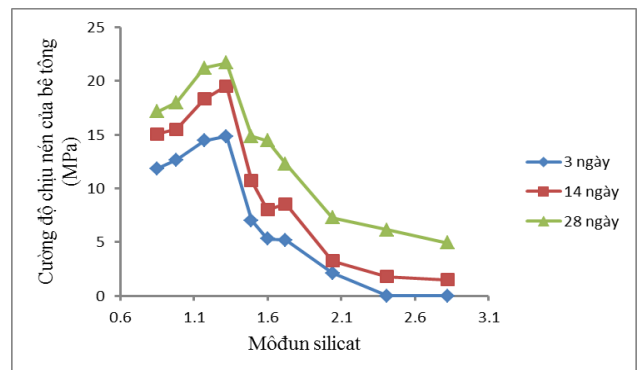
chế tạo, mẫu được dưỡng hộ ở nhiệt độ 60°C trong 12 giờ.

**Bảng 3.** Cấp phối và tính chất bê tông geopolimer

Mẫu	Đá (kg)	Cát (kg)	Tro (kg)	NaOH (kg)	Thủy tinh lỏng (kg)	Nước (lít)	M <sub>s</sub>	σ <sub>n28</sub> (MPa)
M1	1144	654	408,5	0,00	183,82	19,85	2,82	4,94
M2	1144	654	408,5	16,34	167,48	16,74	2,41	6,15
M3	1144	654	408,5	32,68	151,14	13,64	2,04	7,27
M4	1144	654	408,5	49,02	134,80	10,54	1,72	12,28
M5	1144	654	408,5	55,56	128,27	9,30	1,60	14,44
M6	1144	654	408,5	62,09	121,73	8,06	1,49	14,82
M7	1144	654	408,5	71,90	111,93	6,20	1,32	21,68
M8	1144	654	408,5	81,70	102,12	4,34	1,17	21,21
M9	1144	654	408,5	94,77	89,05	1,86	0,98	17,97
M10	1144	654	408,5	104,58	79,25	0,00	0,85	17,14

Trong đó: M<sub>s</sub> là môđun silicat; σ<sub>n28</sub> là cường độ nén sau dưỡng hộ 28 ngày.

Sự phụ thuộc của cường độ nén sau dưỡng hộ 3, 14 và 28 ngày của bê tông geopolimer vào môđun silicat được thể hiện trên hình 1.

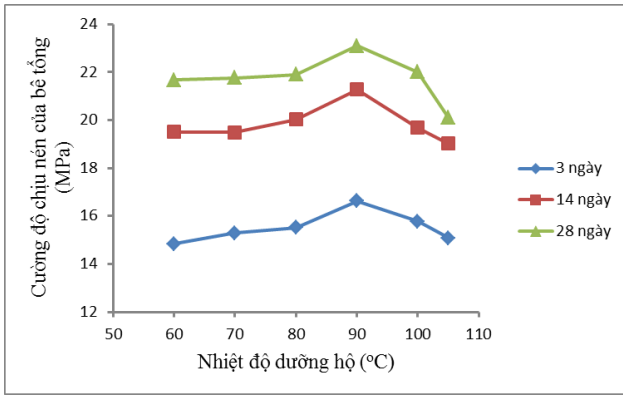


**Hình 1.** Sự phụ thuộc của cường độ nén bê tông geopolimer vào môđun silicat

Kết quả cho thấy, khi giảm môđun silicat từ 2,82 đến 1,32 thì cường độ bê tông geopolimer tăng lên từ 4,94 đến 21,68 MPa (các cấp phối từ M1 đến M7). Nhưng nếu tiếp tục giảm môđun silicat thì cường độ bê tông lại giảm xuống (các cấp phối M8, M9, M10). Chúng tôi nhận thấy cấp phối M7 đạt cường độ cao nhất, cấp phối này sẽ được chọn để thử các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo.

### 3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ, thời gian dưỡng hộ, lượng nước trộn đến cường độ nén của bê tông

Từ bài cấp phối M7, tiến hành đúc mẫu và dưỡng hộ trong các điều kiện khác nhau như: nhiệt độ 60; 70; 80; 90; 100; 105°C trong 12 h; thời gian dưỡng hộ 12; 24; 36; 48; 72 giờ (ở nhiệt độ dưỡng hộ 60°C); lượng nước trộn 6,2; 8; 12; 16 lít/m<sup>3</sup> bê tông. Kết quả thể hiện qua các đồ thị trên hình 2, 3 và 4.



**Hình 2.** Ảnh hưởng của nhiệt độ dưỡng hộ đến cường độ nén của bê tông tuổi 3, 14 và 28 ngày

Kết quả cho thấy với thời gian dưỡng hộ 12 giờ, khi tăng nhiệt độ dưỡng hộ từ 60 đến 80°C thì cường độ bê tông tăng không đáng kể (từ 21,68 lên 21,90 MPa với tuổi 28 ngày), tăng đến 90°C thì cường độ bê tông đạt cực đại (đạt 23,10 MPa, tăng 5,4%), tuy nhiên nếu tiếp tục tăng lên 100°C và 105°C thì cường độ bê tông lại giảm xuống. Như vậy nhiệt độ dưỡng hộ tại đó bê tông có cường độ cao nhất sẽ là 90°C. Tuy nhiên nhiệt độ dưỡng hộ tối ưu nên là 60°C bởi vì có thể tiết kiệm năng lượng, hơn nữa cường độ nén giảm đi so với dưỡng hộ ở 90°C là không nhiều, chỉ 5,4%.

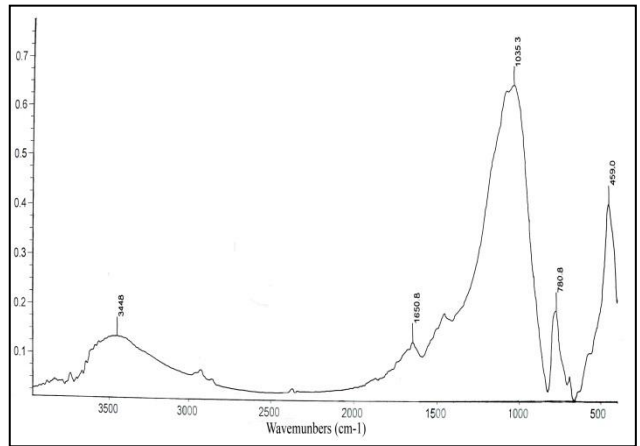
24 giờ thì cường độ nén của mẫu tăng chậm lại, sau 50 giờ thì cường độ nén của mẫu tăng rất chậm.

Từ đồ thị hình 4, thấy rằng khi tăng lượng nước trộn thì cường độ nén của bê tông sẽ giảm đi.

Qua những thảo luận trên, chúng tôi thấy rằng bài cấp phối tốt nhất là M7, với nhiệt độ dưỡng hộ là 60°C trong thời gian 24 giờ.

**3.5. Phân tích phổ hồng ngoại (FT-IR)**

Để định tính liên kết trong bê tông geopolymer, chúng tôi tiến hành xác định phổ FT-IR với  $\lambda = 400\div 4000\text{ cm}^{-1}$ . Phổ đồ hồng ngoại được thể hiện trong hình 5.

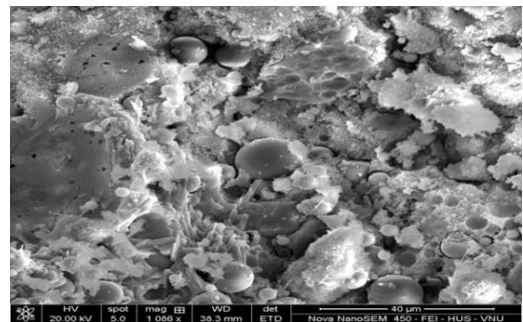


**Hình 5.** Phổ đồ FT-IR của bê tông geopolymer

Peak ở số sóng 3448,9  $\text{cm}^{-1}$  (nằm trong khoảng 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$ ) tương ứng với dao động hóa trị của nhóm hydroxyl -OH, còn peak ở số sóng 1650,8  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động biến dạng của nhóm hydroxyl -OH. Peak ở 1035,5  $\text{cm}^{-1}$  (nằm trong khoảng 1200 - 900  $\text{cm}^{-1}$ ) tương ứng dao động hóa trị bất đối xứng của liên kết Si-O-T, và peak tại vị trí 459  $\text{cm}^{-1}$  thể hiện dao động biến dạng của liên kết Si-O-T. Trên phổ đồ có một peak nằm trong khoảng từ 630-760  $\text{cm}^{-1}$  thể hiện cấu trúc vòng và khung aluminosilicate tinh thể, tuy nhiên peak này cường độ thấp chứng tỏ lượng pha tinh thể aluminosilicate trên có thể tồn tại với lượng ít [8].

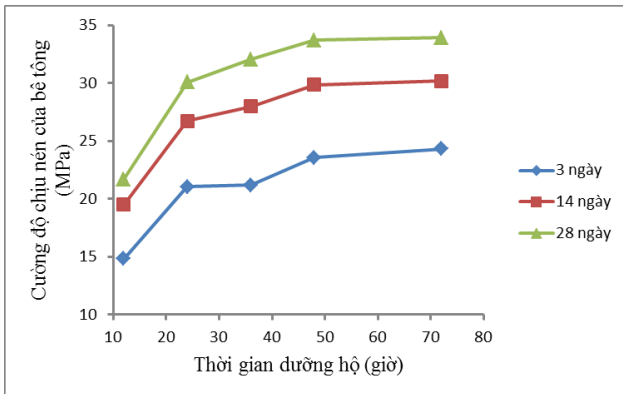
**3.6. Phân tích kính hiển vi điện tử quét (SEM)**

Hình thái bề mặt của bê tông geopolymer được thể hiện trên ảnh SEM (xem hình 6).

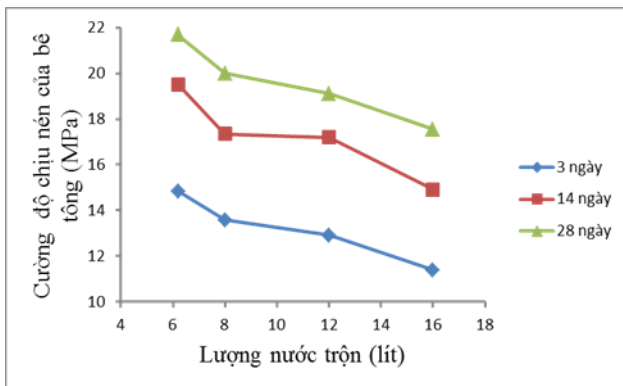


**Hình 6.** Ảnh SEM thể hiện hình thái bề mặt của bê tông geopolymer

Quan sát hình thái bề mặt mẫu bê tông geopolymer có thể thấy rõ pha vô định hình geopolymer và các hạt tro



**Hình 3.** Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ đến cường độ nén bê tông tuổi 3, 14 và 28 ngày



**Hình 4.** Ảnh hưởng của lượng nước trộn đến cường độ nén bê tông tuổi 3, 14 và 28 ngày

Đối với mẫu dưỡng hộ ở 60°C, cường độ bê tông geopolymer tăng theo thời gian dưỡng hộ. Tuy nhiên, sau

bay chưa phản ứng hết có kích thước nhỏ hơn 15  $\mu\text{m}$ . Bê tông geopolimer có nhiều lỗ xốp trong cấu trúc của nó.

#### 4. Kết luận

Qua quá trình nghiên cứu, chúng tôi đã bước đầu chế tạo được bê tông geopolimer từ hỗn hợp tro bay, cốt liệu (cát Túy Loan và đá Phước Tường) và chất hoạt hóa kiềm. Khi thời gian dưỡng hộ ở nhiệt độ 60°C là 24 giờ thì bê tông đạt được cường độ nén tuổi 28 ngày là 30,8 MPa. Kết quả nghiên cứu đã chỉ rõ ảnh hưởng của môđun silicat, nhiệt độ dưỡng hộ, thời gian dưỡng hộ và lượng nước trộn đến cường độ nén của bê tông. Tuy cường độ bê tông chưa thật cao, việc chế tạo được bê tông geopolimer từ tro bay đã chứng minh có thể sử dụng vật liệu geopolimer dưới dạng bê tông phục vụ cho nhu cầu xây dựng xanh tại địa phương, tận dụng nguồn tro bay, góp phần bảo vệ môi trường.

#### Tài liệu tham khảo

[1] Joseph Davidovits, *Geopolymer, Chemistry and Applications 2<sup>nd</sup> Edition*, Institut Géopolymère Paris, 2007.

- [2] John L. Provis, Jannie S. J. van Deventer, *Geopolymers: Structure, Processing, Properties and Industrial Applications*, Woodhead Publishing Limited Oxford-Cambridge-New Delhi, 2009.
- [3] Wallah S. E., "Drying Shrinkage of Heat-Cured Fly Ash-Based Geopolymer Concrete", *Modern Applied Science*, 3(12), 2009, 14-21.
- [4] Škvára F., Kopecký L., Němeček J., Bittnar Z., "Microstructure of geopolimer materials based on fly ash", *Ceramics-Silikáty* 50(4), 2006, 208-215.
- [5] Hardjito D., Rangan B. V., "Development and Properties of Low-calcium Fly Ash-based Geopolymer Concrete", *Research Report GC1, Faculty of Engineering, Curtin University of Technology, Perth, Australia*, 2005.
- [6] Satpute Manesh B., Wakchaure Madhukar R., Patankar Subhash V., "Effect of Duration and Temperature of Curing on Compressive Strength of Geopolymer Concrete", *International Journal of Engineering and Innovative Technology (IJEIT)*, 1(5), 2012, 152-155.
- [7] Nguyen Van Chanh, Bui Dang Trung, Dang Van Tuan, "Recent Research Geopolymer Concrete", *Proceeding of the 3rd ACF International Conference-ACF/VCA*, 2008, 235-241.
- [8] Catherine A. Rees, John L. Provis, Grant C. Lukey, Jannie S. J. van Deventer, "Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Analysis of Fly Ash Geopolymer Gel Aging", *Langmuir*, 23, 2007, 8170-8179.

(BBT nhận bài: 21/04/2014, phản biện xong: 20/05/2014)