

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU GEOPOLYMER TỪ ZEOLIT THẢI VÀ TRO BAY

## STUDYING THE PRODUCTION OF GEOPOLYMER MATERIAL FROM WASTE ZEOLITE AND FLY ASH

Nguyễn Văn Dũng\*

Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam<sup>1</sup>

\*Tác giả liên hệ / Corresponding author: nvdung@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 18/5/2023; Sửa bài / Revised: 18/6/2023; Chấp nhận đăng / Accepted: 03/7/2023)

**Tóm tắt** - Nghiên cứu này tập trung việc chế tạo vật liệu geopolymer sử dụng chất thải/phụ phẩm công nghiệp là zeolit thải và tro bay. Zeolit thải được cung cấp từ nhà máy lọc dầu Bình Sơn (Quảng Ngãi), có thành phần hạt khá mịn, hàm lượng SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tương ứng là 42,82% và 50,17%. Tro bay được cung cấp từ nhà máy nhiệt điện Formosa Đồng Nai, có thành phần SiO<sub>2</sub> là 50,91%. Đề tài khảo sát nhiều loại cấp phối geopolymer, ảnh hưởng của modulus silicat của tác nhân hoạt hoá kiềm, hàm lượng zeolit thải, hàm lượng tro bay, nhiệt độ và thời gian dưỡng hồ đến cường độ và tính chất kỹ thuật của vật liệu. Kết quả cho thấy, vật liệu geopolymer sử dụng zeolit thải, dưỡng hồ ở 80°C trong 12 giờ có cường độ khá cao (sau 28 ngày đạt 36,98 MPa), lượng nước nhào trộn khi chế tạo cũng thấp hơn nhiều so với khi sử dụng tro bay.

**Từ khóa** - Vật liệu geopolymer; zeolit thải; tro bay; tác nhân hoạt hoá kiềm; modulus silicat.

### 1. Giới thiệu chung

Geopolymer là chất kết dính aluminosilicat dạng gel không CaO có cấu trúc không gian ba chiều lần đầu tiên được J. Davidovits định danh để xác định một loại vật liệu mới vào năm 1979 [1]. Geopolymer có thể được tổng hợp bằng cách trộn nguyên liệu aluminosilicat (có rất ít hoặc không có CaO) và chất hoạt hoá kiềm [2].

Nguyên liệu aluminosilicat thường dùng để chế tạo geopolymer là tro bay, tro đáy, silica fume, xi lò cao, tro trấu, metakaolin...

Chất hoạt hoá thường dùng là dung dịch kiềm mạnh từ NaOH, KOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, thủy tinh lỏng...

Dưới tác dụng của dung dịch kiềm, nguyên liệu sẽ bị hoà tan nhanh để tạo thành các đơn vị cấu trúc tứ diện SiO<sub>4</sub> và AlO<sub>4</sub>. Sau đó, nước dần dần tách ra trong quá trình phản ứng tiếp theo, các đơn vị cấu trúc tứ diện SiO<sub>4</sub>, AlO<sub>4</sub> sẽ liên kết với nhau tạo thành các mạch polysialat: -SiO<sub>4</sub>-AlO<sub>4</sub>- (PS), hay -SiO<sub>4</sub>-AlO<sub>4</sub>-SiO<sub>4</sub>- (PSS), hay -SiO<sub>4</sub>-AlO<sub>4</sub>-SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>4</sub>- (PSDS) bằng cách chia sẻ tất cả các nguyên tử oxy bởi hai đơn vị cấu trúc tứ diện để tạo nên vật liệu [2, 3, 4].

Nếu các oxyt SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong nguyên liệu aluminosilicat có hoạt tính cao, dễ hoà tan trong chất hoạt hoá thì quá trình hình thành vật liệu sẽ nhanh hơn. Ngoài ra, thành phần kích thước hạt cũng đóng vai trò quan trọng trong quá trình tạo thành vật liệu geopolymer [5].

Về mặt cấu trúc, geopolymer có thể được xem là loại hợp chất vô cơ không kết tinh [4], có cấu trúc polymer

**Abstract** - This study focused on fabrication of geopolymer materials using industrial waste/by-product such as waste zeolite and fly ash. Waste zeolite, supplied from Binh Son refinery plant (Quang Ngai Province), has a fairly fine particle composition, and SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content is 42.82% and 50.17%, respectively. Fly ash, supplied from Formosa thermal power plant (Dong Nai Province), has SiO<sub>2</sub> composition of 50.91%. The study investigated various mixtures of geopolymer, the influence of silicate modulus of alkali activators, waste zeolite content, fly ash content, curing temperature and curing time on strength and technical properties of the material. The results showed that, the geopolymer material using waste zeolite, curing at 80°C for 12 hours has quite high strength (after 28 days it reaches 36.98 MPa), the amount of mixing water when making is also much lower than when using fly ash.

**Key words** - Geopolymer material; waste zeolite; fly ash; alkali activators; silicate modulus.

tương tự như thủy tinh silicat [5]. Tuy nhiên, khác với thủy tinh silicat được hình thành từ quá trình làm nguội của pha lỏng nóng chảy, geopolymer hình thành từ phản ứng của nguyên liệu aluminosilicat với hợp chất hoạt hoá kiềm như đã nói ở trên.

Về mặt tính chất, vật liệu geopolymer so với xi măng Portland có cường độ phát triển sớm, ít co ngót, khả năng chống thấm tốt, độ bền vững cao, tiêu thụ năng lượng cho quá trình sản xuất thấp hơn, phát thải CO<sub>2</sub> ít hơn. Những tính chất trên làm cho geopolymer trở thành vật liệu đầy tiềm năng trong lĩnh vực xây dựng dân dụng, cầu đường, lát nền, xây dựng ngầm [2]. Vật liệu geopolymer còn có tính chịu lửa khá tốt nên còn được dùng trong chế tạo bê tông chịu lửa [6]. Đặc biệt, do có cấu trúc ít xốp, bền nhiệt và chịu axit tốt nên geopolymer được dùng trong che chắn bức xạ gamma [7] hay đóng gói chất thải phóng xạ mức độ thấp và trung bình [8].

Về nguyên liệu aluminosilicat để sản xuất geopolymer, đề tài nghiên cứu sử dụng zeolit thải của nhà máy lọc dầu Bình Sơn (tỉnh Quảng Ngãi). Hằng năm, nhà máy lọc dầu Bình Sơn thải ra một lượng xúc tác FCC thải, thành phần chủ yếu là zeolit đã mất hoạt tính, bề mặt xúc tác có thể có các hydrocacbon và bị cốc hoá. Thành phần kích thước hạt của xúc tác nhỏ do bị vỡ vụn trong quá trình sử dụng.

Loại nguyên liệu thứ hai được nghiên cứu là tro bay từ nhà máy nhiệt điện Formosa (tỉnh Đồng Nai). Theo thống kê, nước ta hiện nay còn nhiều nhà máy nhiệt điện chạy than nên lượng tro bay thải ra hàng năm rất lớn, tác động

<sup>1</sup> The University of Danang - University of Science and Technology, Vietnam (Nguyen Van Dung)

bất lợi đến môi trường.

Việc nghiên cứu chế tạo vật liệu geopolimer từ zeolit thải và tro bay sẽ mở ra một hướng mới trong xử lý, tận dụng hai loại chất thải/phụ liệu này như những nguyên liệu tiềm năng trong chế tạo vật liệu xây dựng không nung, góp phần giải quyết vấn đề quản lý thiết hại từ phát thải của các nhà máy lọc dầu, nhà máy nhiệt điện than tại Việt Nam.

**2. Thực nghiệm**

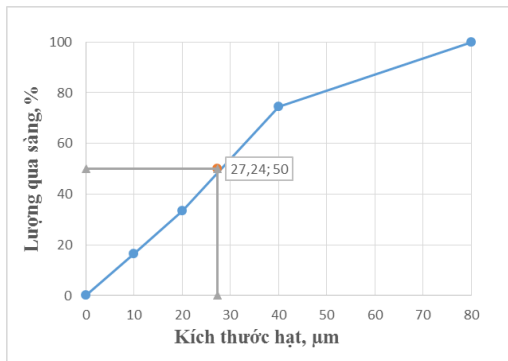
**2.1. Nguyên liệu, hoá chất**

**2.1.1. Zeolit thải**

Zeolit thải từ công đoạn lọc dầu của nhà máy lọc dầu Bình Sơn có thành phần hóa như trong Bảng 1 và thành phần kích thước hạt như trong Hình 1.

**Bảng 1.** Thành phần hóa của zeolit thải (% trọng lượng)

|                  |                                |                                |                               |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 42,82            | 50,17                          | 2,29                           | 0,24                          |

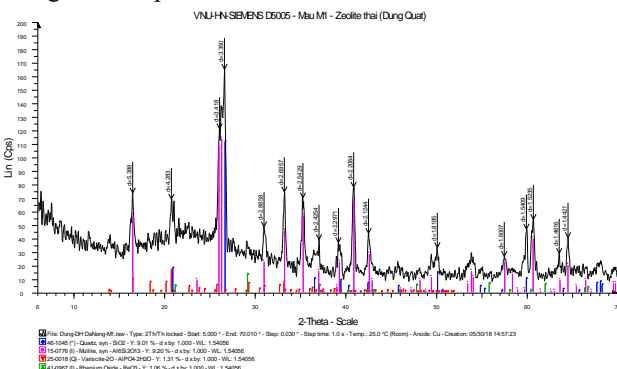


**Hình 1.** Thành phần kích thước hạt của zeolit thải thể hiện qua đường cong tích lũy

Bảng thành phần hóa cho thấy zeolit thải có hàm lượng SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rất cao (tương ứng là 42,82% và 50,17%) nên đây là loại nguyên liệu thích hợp cho quá trình hoạt hoá kiềm để sản xuất vật liệu geopolimer.

Đồ thị trên Hình 1 cho thấy zeolit thải có thành phần kích thước hạt khá mịn (đường kính hạt trung bình d<sub>50</sub>=27,24 μm). Thành phần kích thước hạt nhỏ như trên sẽ tạo điều kiện cho quá trình hoạt hóa khi zeolit tương tác với chất hoạt hóa kiềm trong quá trình sản xuất vật liệu.

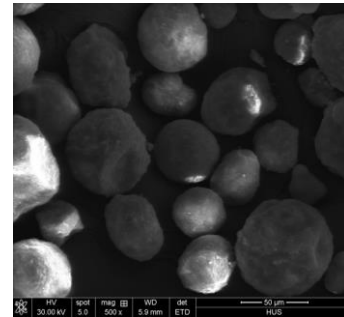
Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu zeolit thải như trên Hình 2. Từ giản đồ có thể thấy vật liệu zeolit thải có một lượng khá lớn pha vô định hình.



**Hình 2.** Giản đồ nhiễu xạ XRD của zeolit thải

Hình thái các hạt zeolit thải được thể hiện trên ảnh chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) như trên Hình 3.

Trên Hình 3, có thể thấy rõ zeolit thải ở dạng các hạt khá đối xứng nhưng không tròn, bề mặt lồi lõm không phẳng, kích thước hạt lớn nhất đến 80 μm, phù hợp với phân tích thành phần kích thước hạt trên Hình 1 (d<sub>50</sub>=27,24 μm).



**Hình 3.** Ảnh SEM của zeolit thải

**2.1.2. Tro bay**

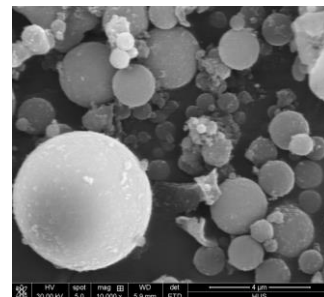
Tro bay được cung cấp từ nhà máy nhiệt điện Formosa (tỉnh Đồng Nai). Thành phần hóa của tro bay được xác định trên máy XRF tại Viện Công nghệ gốm sứ Tập đoàn Prime, Vĩnh Phúc; độ mịn của tro bay được xác định qua phân tích bằng sàng. Kết quả thí nghiệm được thể hiện trên Bảng 2.

**Bảng 2.** Thành phần hóa học và kích thước hạt của tro bay (% trọng lượng)

| SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | Lượng sót sàng |          |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|----------------|----------|
|                  |                                |                                |      | 0,063 mm       | 0,045 mm |
| 50,91            | 6,76                           | 22,46                          | 5,35 | 1,72           | 5,91     |

Tro bay Formosa có tổng hàm lượng SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>70%, khá mịn (lượng sót sàng 0,045 mm là 5,91%), được xác định thuộc loại F, phù hợp cho sản xuất bê tông.

Ảnh SEM (trên Hình 4) cho thấy, tro bay Formosa có dạng hạt tròn điển hình của tro bay, kích thước hạt từ 5-6 μm, phù hợp với kết quả phân tích ở Bảng 2, lượng sót sàng 0,063 mm là 1,72%; sót sàng 0,045 mm là 5,91%.



**Hình 4.** Ảnh SEM của tro bay Formosa

**2.1.3. Thủy tinh lỏng**

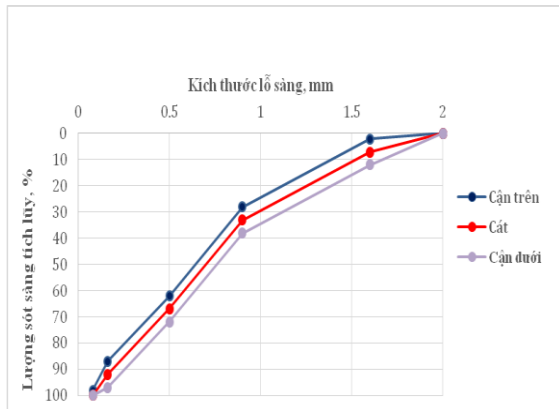
Thủy tinh lỏng được sản xuất tại Công ty Cổ phần Hóa chất Đà Nẵng có thành phần hóa và một số tính chất như trọng lượng thể tích ρ<sub>v</sub> và độ pH được thể hiện trong Bảng 3 như sau.

**Bảng 3.** Thành phần hóa (% trọng lượng) và tính chất thủy tinh lỏng

| SiO <sub>2</sub> | Na <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O | ρ <sub>v</sub> (g/cm <sup>3</sup> ) | pH   |
|------------------|-------------------|------------------|-------------------------------------|------|
| 26,3             | 20,0              | 53,7             | 1,48                                | 11,3 |

### 2.1.4. Cát

Cát sử dụng cho nghiên cứu là cát sông Túy Loan được sàng theo phương pháp sàng khô. Thành phần kích thước hạt cát được thể hiện bằng đường nằm giữa trong biểu đồ Hình 5, phù hợp với tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 6227-1996.



Hình 5. Thành phần kích thước hạt của cát

## 2.2. Quy trình chế tạo và xác định tính chất, đặc trưng của vật liệu geopolymer

Cấp phối vữa geopolymer gồm zeolit thải, tro bay, dung dịch hoạt hóa và cát. Dung dịch hoạt hóa là hỗn hợp thủy tinh lỏng và NaOH giúp cho cường độ nén của geopolymer đạt được giá trị cao nhất [9]. Thủy tinh lỏng hoà trộn với NaOH (đã được hòa tan trước trong nước thành dung dịch) và cấp phối với nguyên liệu aluminosilicat theo nhiều môđun silicat ( $M_s$ ) khác nhau. Môđun silicat được tính theo công thức sau:

$$M_s = \text{SiO}_2\% / \text{Na}_2\text{O}\%$$

Với  $\text{SiO}_2\%$  là tổng hàm lượng  $\text{SiO}_2$  của zeolit thải, tro bay, dung dịch hoạt hóa tính theo %,  $\text{Na}_2\text{O}\%$  là tổng hàm lượng  $\text{Na}_2\text{O}$  của zeolit thải, tro bay, dung dịch hoạt hóa tính theo %. Dung dịch hoạt hóa được chuẩn bị một ngày trước khi tiến hành thí nghiệm.

Chuẩn bị vữa bằng cách trộn zeolit thải, tro bay, sau đó tiếp tục cho dung dịch hoạt hóa, trộn đều rồi để yên khoảng 3-5 phút. Thêm cốt liệu nhỏ (cát) vào hỗn hợp trên, thêm nước vào theo đúng cấp phối rồi trộn đều. Tỷ lệ cát/(zeolit, hỗn hợp zeolit-tro bay hay tro bay) là 3/1. Hỗn hợp vữa sau đó được đúc thành mẫu trong khuôn kích thước  $4 \times 4 \times 16$  cm.

Khuôn (có mẫu) được gia nhiệt ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ ngay sau khi đúc. Sau đó, tiến hành tháo khuôn và tiếp tục dưỡng hộ mẫu ở nhiệt độ phòng trong thời gian 28 ngày. Mẫu được xác định cường độ chịu nén ( $R_{n28}$ ) cũng như các tính chất và đặc trưng vật liệu. Các mẫu có cường độ cao nhất được lựa chọn để thí nghiệm gia nhiệt ở nhiệt độ  $80^\circ\text{C}$  trong 12 giờ, tiếp tục tháo khuôn và dưỡng hộ ở nhiệt độ phòng trong thời gian 7, 14 hay 28 ngày, sau đó xác định cường độ chịu nén [3, 10, 11].

## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Thành phần cấp phối, môđun silicat $M_s$ và cường độ chịu nén 28 ngày ( $R_{n28}$ ) của vật liệu geopolymer

Để xác định được bài cấp phối hiệu quả nhất nhóm tác giả đã tiến hành chế tạo mẫu từ 100% zeolit thải (ký hiệu ZE), mẫu từ hỗn hợp 50% zeolit thải và 50% tro bay (ký

hiệu ZF) và mẫu từ 100% tro bay (ký hiệu FA). Thành phần các bài cấp phối, môđun silicat  $M_s$  và cường độ nén  $R_{n28}$  của các mẫu sau dưỡng hộ ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ được thể hiện ở Bảng 4 và Bảng 5 như sau:

Bảng 4. Thành phần cấp phối chế tạo vật liệu geopolymer theo trọng lượng cấu tử (tính theo gam)

| Mẫu | Zeolit | Tro bay | NaOH  | Thủy tinh lỏng | Cát  | Nước |
|-----|--------|---------|-------|----------------|------|------|
| ZE1 | 400    | -       | 127,8 | 222            | 1200 | 21   |
| ZE2 | 450    | -       | 153,4 | 266,4          | 1350 | 15   |
| ZE3 | 420    | -       | 153,4 | 266,4          | 1260 | 15   |
| ZF1 | 200    | 200     | 127,8 | 222            | 1200 | 30   |
| ZF2 | 225    | 225     | 153,4 | 266,4          | 1350 | 45   |
| ZF3 | 210    | 210     | 153,4 | 266,4          | 1260 | 45   |
| FA1 | -      | 400     | 127,8 | 222            | 1200 | 150  |
| FA2 | -      | 450     | 153,4 | 266,4          | 1350 | 120  |
| FA3 | -      | 420     | 153,4 | 266,4          | 1260 | 120  |

Bảng 5. Thành phần cấp phối (% trọng lượng), môđun silicat  $M_s$  và cường độ chịu nén 28 ngày ( $R_{n28}$ ) của vật liệu geopolymer

| Mẫu | Zeolit | Tro bay | NaOH  | Thủy tinh lỏng | Cát  | Nước |
|-----|--------|---------|-------|----------------|------|------|
| ZE1 | 400    | -       | 127,8 | 222            | 1200 | 21   |
| ZE2 | 450    | -       | 153,4 | 266,4          | 1350 | 15   |
| ZE3 | 420    | -       | 153,4 | 266,4          | 1260 | 15   |
| ZF1 | 200    | 200     | 127,8 | 222            | 1200 | 30   |
| ZF2 | 225    | 225     | 153,4 | 266,4          | 1350 | 45   |
| ZF3 | 210    | 210     | 153,4 | 266,4          | 1260 | 45   |
| FA1 | -      | 400     | 127,8 | 222            | 1200 | 150  |
| FA2 | -      | 450     | 153,4 | 266,4          | 1350 | 120  |
| FA3 | -      | 420     | 153,4 | 266,4          | 1260 | 120  |

| Mẫu | $M_s$ | Zeolit | Tro bay | NaOH  | Thủy tinh lỏng | $R_{n28}$ (MPa) |
|-----|-------|--------|---------|-------|----------------|-----------------|
| ZE1 | 1,60  | 53,35  | -       | 17,04 | 29,61          | 17,00           |
| ZE2 | 1,53  | 51,74  | -       | 17,63 | 30,63          | 18,88           |
| ZE3 | 1,45  | 50,01  | -       | 18,26 | 31,72          | 22,67           |
| ZF1 | 1,73  | 26,67  | 26,67   | 17,04 | 29,61          | 12,08           |
| ZF2 | 1,63  | 25,87  | 25,87   | 17,63 | 30,63          | 12,97           |
| ZF3 | 1,55  | 25,01  | 25,01   | 18,26 | 31,72          | 15,36           |
| FA1 | 1,83  | -      | 53,35   | 17,04 | 29,61          | -               |
| FA2 | 1,74  | -      | 51,74   | 17,63 | 30,63          | 3,19            |
| FA3 | 1,65  | -      | 50,01   | 18,26 | 31,72          | 8,71            |

Mẫu FA1 không tạo hình được (do hàm lượng tro bay cao, hàm lượng dung dịch hoạt hóa thấp) nên không xác định cường độ nén.

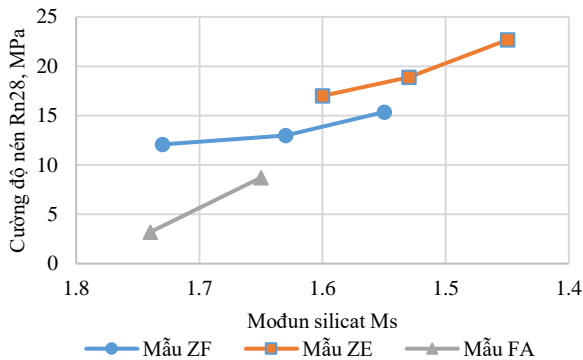
Việc giảm môđun silicat  $M_s$ , tức tăng hàm lượng chất hoạt hóa kiềm, đặc biệt tăng lượng thủy tinh lỏng, sẽ làm tăng cường độ nén của mẫu, nguyên nhân do làm tăng lượng silic hoà tan trong hệ [9]. Môđun silicat được lựa chọn trong khoảng từ 1,0-1,6 [10] hay có thể đến 2,0 [11]. Sự ảnh hưởng của  $M_s$  đến cường độ chịu nén của mẫu khi dưỡng hộ ở  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ được thể hiện ở Bảng 5 và Hình 6.

Qua kết quả thể hiện ở Bảng 5 và Hình 6, thấy rằng ở chế độ dưỡng hộ  $60^\circ\text{C}$  trong 24 giờ, khi hàm lượng nguyên liệu aluminosilicat giảm từ 53,35% xuống 50,01%, hàm lượng dung dịch hoạt hóa tăng từ 46,65% lên 49,98% thì:

- Đối với vật liệu geopolymer dùng 100% zeolit thải khi môđun silicat  $M_s$  giảm từ 1,60 xuống 1,45 thì cường độ nén

tăng từ 17,00 MPa lên 22,67 MPa.

- Đối với vật liệu geopolymer dùng hỗn hợp 50% zeolit thải và 50% tro bay khi modul silicat  $M_s$  giảm từ 1,73 xuống 1,55 thì cường độ nén tăng từ 12,08 MPa lên 15,36 MPa.



**Hình 6.** Đồ thị thể hiện sự phụ thuộc của cường độ chịu nén của vật liệu geopolymer vào modul silicat  $M_s$

- Đối với vật liệu geopolymer dùng 100% tro bay khi modul silicat  $M_s$  giảm từ 1,83 xuống 1,65 thì cường độ nén tăng lên nhưng nói chung vẫn còn khá thấp (sau 28 ngày dưỡng hộ mẫu FA3 có cường độ  $R_{n28}$  là 8,71 MPa, nhỏ hơn 2,6 lần so với mẫu ZE3 dùng 100% zeolit thải).

**3.2. Hàm lượng nước trong quá trình chế tạo vật liệu geopolymer**

Hàm lượng nước ban đầu được lựa chọn theo tỉ lệ nước/pha rắn aluminosilicat từ 0,27-0,35 [10]. Trong quá trình tạo hình, đối với hỗn hợp 50% zeolit-50% tro bay hay hỗn hợp 100% zeolit thải, nếu quá trình trộn dễ dàng thì lượng nước được giảm đi. Kết quả từ Bảng 4 cho thấy, lượng nước sử dụng cho quá trình trộn mẫu dùng 100% zeolit thải thì thấp hơn rất nhiều so với mẫu dùng hỗn hợp 50% zeolit thải-50% tro bay hay 100% tro bay (mẫu ZE3 chỉ cần 15 g nước, mẫu ZF3 cần 45 g nước, mẫu FA3 cần đến 120 g nước cho quá trình trộn, gấp 8 lần mẫu ZE3).

Như vậy ta thấy, zeolit thải là loại nguyên liệu rất tốt, vật liệu geopolymer chế tạo từ 100% zeolit thải có cường độ cao, lượng nước trộn thấp tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trộn và chế tạo vật liệu so với phối liệu hỗn hợp zeolit-tro bay hay tro bay.

**3.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian dưỡng hộ đến cường độ của vật liệu**

Để xác định ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian dưỡng hộ đến cường độ của vật liệu nhóm tác giả lựa chọn các mẫu có cường độ cao nhất trong từng nhóm (là các mẫu ZE3, ZF3 và FA3) để gia nhiệt ở nhiệt độ 60°C, thời gian lưu 24 giờ và ở nhiệt độ 80°C, thời gian lưu 12 giờ, sau đó các mẫu tiếp tục được dưỡng hộ trong môi trường không khí ở nhiệt độ phòng theo thời gian 7 ngày, 14 ngày và 28 ngày.

Kết quả đo sự phát triển cường độ của các mẫu theo nhiệt độ và thời gian gia nhiệt như trong Bảng 6.

Bảng 6 cho thấy, khi gia nhiệt vật liệu geopolymer ở nhiệt độ 80°C trong 12 giờ thì vật liệu sẽ có cường độ cao hơn rất nhiều so với mẫu được gia nhiệt ở 60°C trong 24 giờ (mẫu dùng zeolit gia nhiệt ở 80°C trong 12 giờ có cường độ đạt 36,98 MPa; gấp 1,6 lần so với khi gia nhiệt ở

60°C trong 24 giờ). Nguyên nhân có thể do quá trình geopolymer hoá xảy ra ở nhiệt độ 80°C nhanh và hoàn thiện hơn so với ở nhiệt độ 60°C. Như vậy khi điều kiện sản xuất cho phép chúng ta nên lựa chọn chế độ gia nhiệt là 80°C trong 12 giờ để vật liệu đạt cường độ cao hơn.

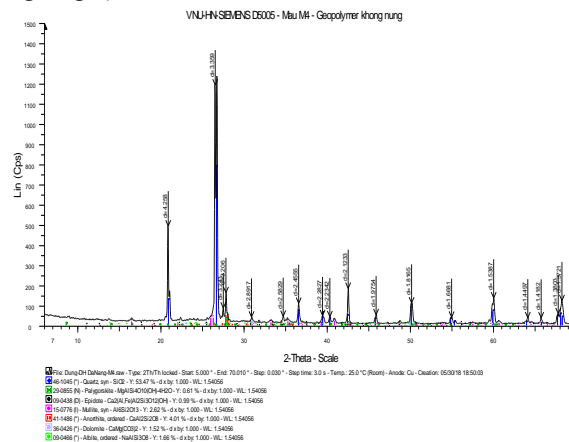
**Bảng 6.** Sự phát triển cường độ của các mẫu ZE3, ZF3, FA3 theo nhiệt độ và thời gian gia nhiệt

| Mẫu             | ZE3 (từ zeolit) |            | ZF3 (từ hỗn hợp zeolit-tro bay) |            | FA3 (từ tro bay) |            |
|-----------------|-----------------|------------|---------------------------------|------------|------------------|------------|
|                 | 60°C, 24 h      | 80°C, 12 h | 60°C, 24 h                      | 80°C, 12 h | 60°C, 24 h       | 80°C, 12 h |
| $R_{n7}$ (MPa)  | 19,17           | 30,97      | 12,97                           | 21,25      | 6,45             | 10,25      |
| $R_{n14}$ (MPa) | 20,15           | 33,91      | 13,78                           | 23,00      | 7,08             | 11,83      |
| $R_{n28}$ (MPa) | 22,67           | 36,98      | 13,36                           | 24,64      | 8,71             | 14,87      |

Ngoài ra nhóm tác giả cũng nhận thấy cường độ mẫu vật liệu geopolymer tăng lên rất nhanh trong giai đoạn sớm 7 ngày, khi tiếp tục dưỡng hộ đến các giai đoạn 14 ngày và 28 ngày thì cường độ tăng lên ít hơn. Điều này giống với sự phát triển cường độ của vữa xi măng PC.

**3.4. Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD)**

Để phân tích định tính và bán định lượng các khoáng trong vật liệu geopolymer, nhóm tác giả sử dụng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị Siemens D5005 (Đức) với bức xạ Cu-K $\alpha$ , góc quét  $2\theta=10^\circ-70^\circ$ . Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu geopolymer ZE3 (từ 100% zeolit thải, dưỡng hộ ở 80°C trong 12 giờ) được thể hiện trên Hình 7.



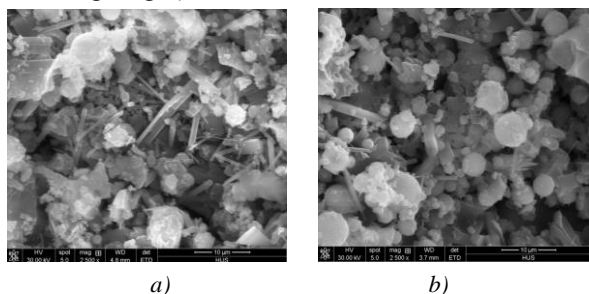
**Hình 7.** Giản đồ nhiễu xạ XRD của mẫu geopolymer ZE3 (từ zeolit thải, dưỡng hộ ở 80°C trong 12 giờ)

Giản đồ nhiễu xạ chứng tỏ vật liệu có pha tinh thể nhiều hơn so với nguyên liệu zeolit ban đầu, nguyên nhân do vật liệu được chế tạo dưới dạng vữa geopolymer, lượng cát (cốt liệu nhỏ) đưa vào với lượng lớn gấp ba lần nguyên liệu aluminosilicat.

**3.5. Phân tích hình thái bề mặt mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM)**

Đặc trưng hình thái bề mặt của vật liệu geopolymer được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM–Scanning Electron Microscope) Jeol 5410LV (Nhật Bản). Kết quả chụp ảnh SEM mẫu ZE3 (từ 100% zeolit thải,

đưỡng hồ ở 80°C trong 12 giờ) được thể hiện trên Hình 8a, mẫu ZF3 (từ hỗn hợp zeolit thải và tro bay, dưỡng hồ ở 80°C trong 12 giờ) được thể hiện trên Hình 8b.



**Hình 8.** Ảnh SEM các mẫu vật liệu: a) ZE3 (từ zeolit thải, dưỡng hồ ở 80°C trong 12 giờ), b) ZF3 (từ hỗn hợp zeolit thải và tro bay, dưỡng hồ ở 80°C trong 12 giờ)

Hình thái bề mặt các mẫu cho thấy vật liệu hình thành từ nhiều pha kết hợp chặt chẽ, có ít lỗ xốp. Trên ảnh rất ít nhìn thấy các hạt nguyên liệu đầu của zeolit (Hình 8a) hay hạt tròn đặc trưng của tro bay (Hình 8b) chứng tỏ quá trình hình thành geopolymer diễn ra khá tốt.

### 3.6. Hệ số suy giảm tuyến tính của vật liệu

Vật liệu geopolymer có khả năng dùng làm vật liệu che chắn tia X [7] nên nhóm tác giả thử xác định hệ số suy giảm tuyến tính của vật liệu chế tạo được. Nhóm tác giả sử dụng nguồn phát tia gamma là  $^{137}\text{Cs}$  với năng lượng 662 keV và nguồn  $^{60}\text{Co}$  với năng lượng 1173 và 1332 keV. Thí nghiệm được tiến hành tại khoa Vật lý hạt nhân Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Tp. Hồ Chí Minh. Hệ số suy giảm tuyến tính được tính từ kết quả trung bình của 5 lần đo và được thể hiện trên Bảng 7.

**Bảng 7.** Hệ số suy giảm tuyến tính của các mẫu geopolymer

| Nguồn             | Năng lượng (keV) | Hệ số suy giảm tuyến tính ( $\text{cm}^{-1}$ ) |         |         |
|-------------------|------------------|--|---------|---------|
|                   |                  | Mẫu ZE3  | Mẫu ZF3 | MẫuFA3  |
| $^{137}\text{Cs}$ | 662              | 0,14616  | 0,13787 | 0,13724 |
| $^{60}\text{Co}$  | 1173             | 0,10482  | 0,09857 | 0,09856 |
| $^{60}\text{Co}$  | 1332             | 0,10132  | 0,09597 | 0,09566 |

Kết quả thực nghiệm cho thấy, đối với nguồn  $^{137}\text{Cs}$  năng lượng 662 keV, hệ số suy giảm tuyến tính của mẫu ZE3 đạt 0,14616  $\text{cm}^{-1}$ . Đối với nguồn  $^{60}\text{Co}$ , năng lượng 1173 keV thì hệ số suy giảm tuyến tính đạt 0,10482  $\text{cm}^{-1}$ , nguồn  $^{60}\text{Co}$ , năng lượng 1332 keV đạt 0,10132  $\text{cm}^{-1}$ . Như vậy, khả năng che chắn tia X của vật liệu geopolymer vẫn còn thấp hơn so với vật liệu bê tông cốt liệu nặng (hệ số suy giảm tuyến tính có thể đạt 0,1810  $\text{cm}^{-1}$  khi trọng lượng thể tích 2,3  $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Điều này có thể giải thích là do bê tông cốt liệu nặng chứa nhiều đá, có trọng lượng riêng cao nên khả năng có hệ số suy giảm tuyến tính cao hơn.

## 4. Kết luận

Đã chế tạo được vật liệu geopolymer từ 100% zeolit thải, hỗn hợp 50% zeolit thải -50% tro bay và từ 100% tro bay.

Ở chế độ gia nhiệt 60°C trong 24 giờ, đối với vật liệu geopolymer dùng 100% zeolite thải, khi modul silicat  $M_s$  giảm đi thì cường độ nén tăng lên (từ 17,00 MPa lên 22,67 MPa).

Đối với vật liệu geopolymer dùng hỗn hợp 50% zeolit

thải và 50% tro bay, khi modul silicat  $M_s$  giảm đi thì cường độ nén tăng lên (từ 12,08 MPa lên 15,36 MPa).

Đối với vật liệu geopolymer dùng 100% tro bay, khi modul silicat  $M_s$  giảm đi thì cường độ nén tăng lên nhưng vẫn còn khá thấp.

Đặc biệt, hàm lượng nước sử dụng cho mẫu dùng 100% zeolit thải thì thấp hơn rất nhiều so với mẫu dùng hỗn hợp zeolit thải-tro bay hay 100% tro bay.

Ở chế độ gia nhiệt ở 80°C trong 12 giờ thì vật liệu sẽ có cường độ cao hơn rất nhiều so với khi gia nhiệt ở 60°C trong 24 giờ. Cường độ các mẫu vật liệu đều tăng cao trong giai đoạn sớm 7 ngày, khi tiếp tục dưỡng hồ đến các giai đoạn 14 ngày và 28 ngày thì cường độ tăng lên ít hơn.

Đối với nguồn  $^{137}\text{Cs}$  năng lượng 662 keV và nguồn  $^{60}\text{Co}$  năng lượng 1173 keV hay 1332 keV vật liệu đều có hệ số suy giảm tuyến tính không cao. Như vậy khả năng che chắn tia X của vật liệu geopolymer chế tạo từ zeolit thải, hỗn hợp zeolit thải-tro bay hay từ tro bay đều không tốt lắm.

Việc chế tạo được vật liệu geopolymer từ zeolit thải với cường độ khá cao cho thấy zeolit thải là loại nguyên liệu tốt, có thể dùng để chế tạo vật liệu geopolymer. Kết quả nghiên cứu đã gợi ý một hướng sử dụng zeolit thải khả thi phục vụ nhu cầu xây dựng xanh, góp phần bảo vệ môi trường.

**Lời cảm ơn:** Tác giả gửi lời cảm ơn đến Nguyễn Ngọc Trai, học viên lớp K34 Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] J. Davidovits, *Geopolymer chemistry and application*, 2<sup>nd</sup> Edition, Institut Géopolymère, 2008.
- [2] Z. Y. S. Wei and L. Zongjin, "Preparation and microstructure of N-PSDS geopolymeric matrix", *Ceramics-Silikaty*, vol. 53, no. 2, pp. 88-97, 2009.
- [3] S. Adini, R. Cioffi, F. Colangelo, T. Grieco, F. Montagnaro, L. Santoro, "Coal fly ash as raw material for the manufacture of geopolymer-based products", *Waste management*, vol. 28, no. 2, pp. 416-23, 2008.
- [4] W. K. W. Lee, J. S. J. van Deventer, "Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates", *Langmuir*, vol. 19, no. 21, pp. 8726-8734, 2003.
- [5] D. Q. Minh, and K. D. T. Kien, *Geopolymer - Science basis, manufacturing technology and some applications*, Science and Technology Publishing House, 2021.
- [6] H. Shu-guang *et al.*, "Preparation and properties of geopolymer-lightweight aggregate refractory concrete", *Journal of Central South University of Technology*, vol. 16, pp. 0914-0918, 2009.
- [7] M. J. Catenacci *et al.*, "Effect of fly ash composition and component quantities on the gamma radiation shielding properties of geopolymer", *Progress In Nuclear Energy*, vol. 140, p. 103889, 2021.
- [8] Qun Li *et al.*, "Immobilization of simulated radionuclide  $^{137}\text{Cs}$  by fly ash-based geopolymer", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, pp. 325-331, 2013.
- [9] M. Kompljenovic *et al.*, "Mechanical and microstructural properties of alkali-activated fly ash geopolymers", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, no. 1-3, pp. 35-42, 2010.
- [10] F. Skvára, T. Jilek, and L. Kopecky, "Geopolymer material based on fly ash", *Ceramics-Silikaty*, vol. 49, no. 3, pp. 195-204 2005.
- [11] Sindhunata, J. S. J. van Deventer, G. C. Lukey, and H. Xu, "Effect of curing temperature and silicate concentration on fly-ash-based geopolymerization", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 45, no. 10, pp. 3559-3568., 2006