

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG DỊCH KIỀM HOẠT HÓA VÀ NHIỆT ĐỘ BẢO DƯỠNG ĐẾN CƯỜNG ĐỘ VỮA GEOPOLYMER

Nguyễn Quang Phú

Trường Đại học Thủy lợi

Tóm tắt: Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của nồng độ dung dịch kiềm NaOH tương ứng là 10M, 12M, 14M và 16M và tỷ lệ của dung dịch chất kích hoạt (NaOH và Na₂SiO₃) với tro bay (FA): DD/FA = 0,35; 0,40 và 0,45 đến cường độ của vữa geopolimer. Các mẫu vữa Geopolymer bảo dưỡng nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau cũng được nghiên cứu. Thông qua các kết quả thí nghiệm lựa chọn được tỷ lệ tối ưu của DD/FA=0,4 đạt được cường độ nén của vữa GPM ở 28 ngày tuổi là lớn nhất, thỏa mãn các yêu cầu kỹ thuật của vữa GPM thiết kế.

Từ khóa: Vữa Geopolymer; dung dịch kiềm hoạt hóa; tro bay; nhiệt độ bảo dưỡng.

Summary: This paper presents the research results on the effect of the concentration of NaOH alkaline solution of 10M, 12M, 14M and 16M respectively and the ratio of the alkaline-activated solution (NaOH and Na₂SiO₃) to fly ash (FA): DD/FA = 0.35; 0.40 and 0.45 to the strength of geopolimer mortar. Geopolymer mortar samples curing at different temperatures were also studied. Through the experimental results, the optimal ratio of DD/FA = 0.4 was selected, achieving the maximum compressive strength of GPM mortar at 28 days of age, satisfying the technical requirements of the designed GPM mortar.

Key words: Geopolymer mortar; alkaline-activated solution; fly ash; curing temperature.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Hiện nay chất kết dính kiềm hoạt hóa đã và đang được nghiên cứu, dần từng bước ứng dụng vào thực tế xây dựng, đó là vật liệu Geopolymer. Vật liệu Geopolymer (GPM) được hình thành do quá trình hoạt hóa giữa vật liệu Alumino-silicate trong môi trường dung dịch chứa kiềm. Trong đó vật liệu Alumino-silicate chứa các thành phần hoạt tính (SiO₂^{VDH} và Al₂O₃) có trong phụ gia khoáng (tro bay, xỉ lò cao nghiền mịn, tro trấu...). Quá trình phản ứng trong môi trường kiềm hoạt hóa sẽ tạo các chuỗi -Si-O-Al làm cho vật liệu có cường độ và bền vững theo thời gian. Chất kết dính kiềm hoạt hóa đó sử dụng dung dịch kiềm hoạt hóa gồm dung dịch xút (NaOH) và dung dịch thủy tinh lỏng (Na₂SiO₃), kết hợp sử dụng

phụ gia khoáng hoạt tính với một số hoá chất thông thường khác [3].

Barbosa [2], Joseph Davidovits [3] đã nghiên cứu và phát triển vật liệu polyme vô cơ và khái niệm “vật liệu Geopolymer” đã được hình thành. Vật liệu GPM sử dụng chất kết dính kiềm hoạt hóa được đưa vào ứng dụng thay thế cho chất kết dính (CKD) xi măng poóc lăng truyền thống vì GPM có những tính năng vượt trội so với CKD xi măng như bền axit, bền sunfat, kháng nứt tốt, độ co ngót thấp, phát triển cường độ sớm... Để hình thành chất kết dính kiềm hoạt hóa, thì phụ gia khoáng tro bay hoặc xỉ lò cao cần được hoạt hóa bằng dung dịch kiềm natri hydroxyt (NaOH) để tạo ra các liên kết Si-O-Al cao phân tử gắn kết rất tốt trong cấu trúc GPM. Natri silicat (Na₂SiO₃) là để tăng cường sự hình thành các tiền chất geopolimer hoặc quá trình trùng hợp.

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu về ảnh

Ngày nhận bài: 15/8/2022

Ngày thông qua phản biện: 23/9/2022

Ngày duyệt đăng: 04/10/2022

hường của nồng độ dung dịch kiềm NaOH tương ứng là 10M, 12M, 14M và 16M và tỷ lệ của dung dịch chất kích hoạt (NaOH và Na_2SiO_3) với tro bay (FA) đến cường độ của vữa Geopolymer. Thông qua các kết quả thí nghiệm xác định được tỷ lệ chất kích hoạt/tro bay tối ưu để sản xuất vữa Geopolymer có cường độ nén cao nhất, phù hợp các yêu cầu thiết kế.

2. VẬT LIỆU SỬ DỤNG NGHIÊN CỨU

2.1. Phụ gia khoáng (tro bay)

Tro bay (FA): Lấy trực tiếp từ nhà máy nhiệt điện Fomusa - Hà Tĩnh. Tro bay có độ ẩm 1,15%; khối lượng riêng 2,19 g/cm^3 ; khối lượng thể tích xốp 0,955 g/cm^3 ; MKN = 3,28% và thành phần hóa học của tro bay: $\text{SiO}_2 = 56,9\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 27,7\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 6,68\%$; $\text{CaO} = 1,15\%$; $\text{K}_2\text{O} = 0,65\%$; $\text{SO}_3 = 0,11\%$; chỉ số hoạt tính sau 28 ngày đạt 88,5%; diện tích bề mặt riêng 3680 cm^2/g ; tro bay nghiên cứu thuộc loại F phù hợp với ASTM C618-03 và TCVN 10302:2014.

2.2. Cát liệu mịn (cát)

Trong nghiên cứu sử dụng cát tự nhiên để sản xuất vữa Geopolymer. Cát được lấy từ công trình và đưa về kiểm tra các chỉ tiêu cơ lý tại phòng thí nghiệm. Cát có khối lượng riêng 2,62 g/cm^3 ; khối lượng thể tích xốp 1,65

g/cm^3 ; độ rỗng 37,0%; độ ẩm 4,8%; mô đun độ lớn 2,62; tạp chất nằm trong phạm vi cho phép. Cát tự nhiên dùng chế tạo vữa Geopolymer có thành phần hạt và các chỉ tiêu cơ lý phù hợp TCVN 7570:2006.

2.3. Dung dịch hoạt hóa

Dung dịch hoạt hóa (DD) là hỗn hợp của dung dịch Natri hydroxyt (NaOH) và Dung dịch Natri silicat (thuỷ tinh lỏng: Na_2SiO_3). Natri hydroxyt dạng vảy khô có độ tinh khiết trên 98%, khối lượng riêng là 2,13 g/cm^3 ; NaOH khan được pha chế thành các dung dịch kiềm với các nồng độ Mol là 10M, 12M, 14M và 16M. Dung dịch Natri silicat được đặt mua có tỷ lệ $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,5$; $\text{Na}_2\text{O} = 12\%$, $\text{SiO}_2 = 30\%$ và nước = 58% theo khối lượng.

3. THIẾT KẾ CẤP PHỐI VỮA GEOPOLYMER VÀ KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM

3.1. Thiết kế cấp phối vữa Geopolymer

Nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ Mol của NaOH đến tính chất của vữa GPM với các cấp phối ký hiệu như sau: CP1.1, CP1.2, CP1.3 và CP1.4 tương ứng với nồng độ Mol của NaOH là 10M, 12M, 14M và 16M và tỷ lệ dung dịch kiềm hoạt hóa và tro bay là: DD/FA = 0,35. Thành phần các loại vật liệu như trong Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần vật liệu của cấp phối vữa GPM với nồng độ NaOH khác nhau

Cấp phối	Vật liệu		DD		Nồng độ Mol của NaOH
	FA (kg)	Cát (kg)	Na_2SiO_3 (kg)	NaOH (kg)	
CP1.1	926	1175	232	93	10M
CP1.2	926	1175	232	93	12M
CP1.3	926	1175	232	93	14M
CP1.4	926	1175	232	93	16M

Tiếp theo, để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ dung dịch hoạt hóa (DD) và tro bay (FA) đến tính chất của vữa GPM, đề tài sử dụng dung dịch NaOH có nồng độ 10M, với các cấp

phối ký hiệu như sau: CP2.1, CP2.2 và CP2.3 tương ứng với DD/FA = 0,35; 0,40 và 0,45. Thành phần các loại vật liệu như trong Bảng 2.

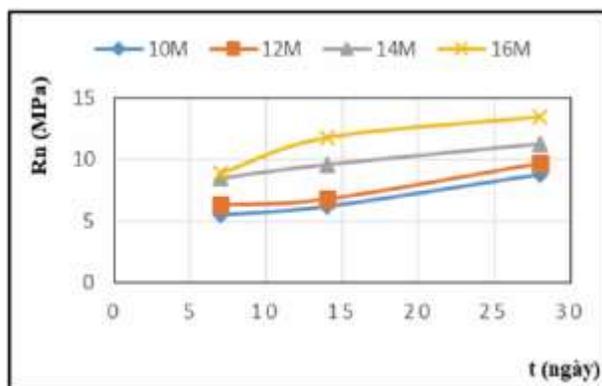
Bảng 2: Thành phần vật liệu của cấp phối vữa GPM với các tỷ lệ DD/FA

Cấp phối	DD/FA	Vật liệu		DD	
		FA (kg)	Cát (kg)	Na ₂ SiO ₃ (kg)	NaOH (kg)
CP2.1	0,35	926	1175	232	93
CP2.2	0,40	926	1132	266	106
CP2.3	0,45	926	1088	298	119

Trộn các mẫu vữa GPM thiết kế theo cấp phối ở bảng 1 và 2 theo quy định, nhiệt độ trong phòng duy trì trong khoảng $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Đúc các tổ mẫu có hình lập phương ($7,07 \times 7,07 \times 7,07$)cm, tất cả các mẫu vữa đúc được rung trên bàn rung trong 2 đến 3 phút để loại bỏ các bọt khí. Bảo dưỡng các mẫu vữa GPM trong điều kiện tiêu chuẩn và nén kiểm tra cường độ nén của các tổ mẫu vữa GPM thiết kế ở 7, 14 và 28 ngày tuổi.

3.2. Ảnh hưởng của nồng độ NaOH đến cường độ nén của vữa GPM

Từ cấp phối vữa GPM đã thiết kế ở Bảng 1 với các nồng độ Mol của dung dịch NaOH là 10M (CP1.1), 12M (CP1.2), 14M (CP1.3) và 16M (CP1.4), đúc các tổ mẫu lập phương kích thước $a = 7,07$ cm, thí nghiệm kiểm tra cường độ nén (R_n , MPa) của các cấp phối vữa GPM ở 7, 14 và 28 ngày tuổi. Kết quả thí nghiệm cường độ nén của các cấp phối vữa GPM thiết kế như trong Hình 1.



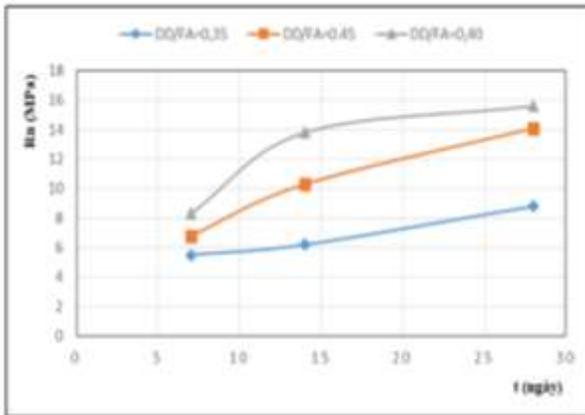
Hình 1: Ảnh hưởng nồng độ Mol của NaOH đến R_n của các cấp phối vữa GPM

Nhận xét: Từ kết quả thí nghiệm ở hình 1, nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ Mol của NaOH đến cường độ nén của vữa GPM, nhận thấy: Khi nồng độ Mol của dung dịch NaOH tăng lên thì cường độ nén của vữa GPM tăng lên, tăng lần lượt là 14,5%; 54,5% và 61,8% tương ứng với mẫu vữa GPM có nồng độ 12M, 14M và 16M so sánh với mẫu vữa GPM có nồng độ mol của NaOH là 10M ở 7 ngày tuổi. Cũng như vậy tăng từ 14,6%; 54,8% và 90,3% ở 14 ngày tuổi và 10,2%; 28,4% và 53,3% ở 28 ngày tuổi. Điều này có thể nhận thấy quá trình phá vỡ cấu trúc của các hạt tro bay do NaOH và quá trình rắn chắc của vữa GPM ở tuổi sớm nhanh hơn ở các ngày tuổi sau, phát triển rất nhanh ở 7 đến 14 ngày tuổi. Đặc biệt, khi nồng độ mol của NaOH tăng đến 16M thì cường độ nén của vữa GPM ở 28 ngày tuổi tăng lên đến 53,3% so với mẫu vữa GPM có nồng độ mol của NaOH là 10M. Vì vậy, trong thiết kế cũng như sản xuất vữa GPM và BT GPM, cần thiết phải nghiên cứu và đánh giá, cũng như sử dụng nồng độ của NaOH hợp lý với hàm lượng phụ gia khoáng tro bay có trong thành phần của vữa và BT GPM, nhằm đạt được cường độ nén cũng như các chỉ tiêu kỹ thuật khác đúng yêu cầu thiết kế.

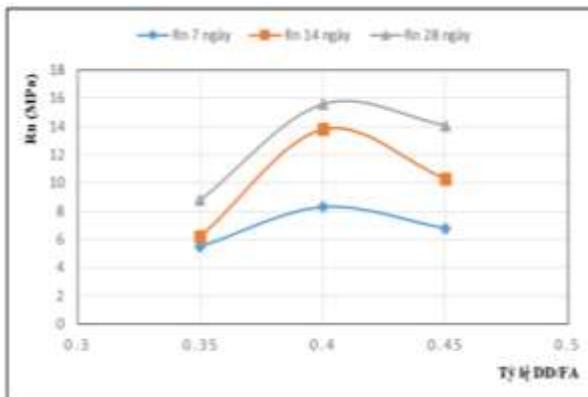
3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ DD/FA đến cường độ nén của vữa GPM

Cấp phối CP2.1, CP2.2 và CP2.3 như trong Bảng 2 được chuẩn bị để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ chất hoạt hóa trên phụ gia khoáng tro bay (DD/FA) theo khối lượng đến

cường độ nén của vữa GPM. Nồng độ của dung dịch Natri hydroxit được sử dụng trong thí nghiệm là 10M. Tương tự, đúc các tổ mẫu lập phương kích thước $a = 7,07$ cm, thí nghiệm kiểm tra cường độ nén (R_n , MPa) của các cấp phối vữa GPM ở 7, 14 và 28 ngày tuổi. Kết quả thí nghiệm của các cấp phối vữa GPM thiết kế như trong Hình 2.



Hình 2: Ảnh hưởng của tỷ lệ DD/FA đến R_n của các cấp phối vữa GPM



Hình 3: Tỷ lệ chất kích hoạt/tro bay tối ưu

Nhận xét: Từ kết thí nghiệm ở Hình 2 và Hình 3 nhận thấy, khi cấp phối vữa GPM với tỷ lệ chất hoạt hóa trên tro bay là 0,4 (**CP2.2, DD/FA=0,4**) có cường độ nén cao nhất so với CP2.1 và CP2.3. Tăng cường độ nén ở 28 ngày tuổi đến 77,3% so với mẫu CP2.1 và tăng 10,6% so với mẫu CP2.3. Vì vậy trong nghiên cứu này lựa chọn tỷ lệ chất hoạt trên tro bay hóa tối ưu là 0,40 (DD/FA = 0,4).

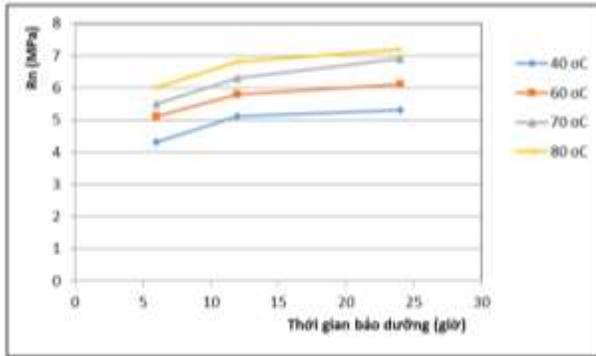
Từ kết quả ở Hình 3, khi lượng chất hoạt hóa tăng lên, cường độ nén của vữa GPM tăng lên. Tuy nhiên, khi bổ sung thêm hàm lượng chất hoạt hóa, tăng tỷ lệ chất hoạt hóa trên tro bay lên 0,45 thì cường độ nén của vữa GPM có giảm so với mẫu có DD/FA = 0,4. Điều này có thể giải thích là do nồng độ OH^- vượt quá trong CP2.3, nên thành phần hoạt tính trong tro bay (SiO_2^{VDH}) không đủ để thực hiện hết quá trình hoạt hóa, sẽ làm giảm cường độ của vữa GPM. Hàm lượng natri dư thừa có thể làm gián đoạn quá trình trùng hợp của quá trình GPM [7, 8].

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian bảo dưỡng đến cường độ nén của vữa GPM

Mục đích của thí nghiệm này là tìm ra được nhiệt độ bảo dưỡng cũng như thời gian gia nhiệt thích hợp cho các mẫu vữa GPM sau khi chế tạo, nhằm đảm bảo vừa tiết kiệm nhiên liệu tiêu thụ trong quá trình dưỡng hộ mẫu, vừa làm tăng nhanh sự phát triển của quá trình GPM, nâng cao cường độ của vữa GPM. Trong nghiên cứu sử dụng cấp phối CP1.1 có nồng độ Mol của NaOH là 10M, thành phần vật liệu như trong Bảng 1 để tiến hành thí nghiệm kiểm tra sự ảnh hưởng của nhiệt độ và thời gian bảo dưỡng các mẫu thí nghiệm đến sự phát triển cường độ nén của vữa GPM.

Tiến hành đúc các tổ mẫu lập phương kích thước $a = 7,07$ cm, mẫu đúc thí nghiệm được chế tạo theo TCVN 3105:1993, các mẫu vữa sau khi đúc 48 giờ, mẫu được tháo khuôn rồi tiếp tục cho vào tủ sấy dưỡng hộ nhiệt ở các nhiệt độ tương ứng là: 40°C, 60°C, 70°C và 80°C lần lượt trong 6, 12 và 24 giờ.

Kết thúc quá trình bảo dưỡng mẫu trong tủ sấy, các tổ mẫu được lấy ra thí nghiệm kiểm tra cường độ nén (R_n , MPa) của các tổ mẫu vữa GPM. Kết quả thí nghiệm cường độ nén của các tổ mẫu vữa GPM được dưỡng hộ gia nhiệt trong tủ sấy sau 6, 12 và 24 giờ ở các nhiệt độ khác nhau như trong Hình 4.



Hình 4: Ảnh hưởng của nhiệt độ bảo dưỡng đến cường độ nén của các mẫu vữa GPM

Nhận xét: Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy cường độ nén của vữa GPM phát triển rất nhanh từ 6 đến 12 giờ đầu ngay sau khi được gia nhiệt và đến 24 giờ thì phát triển chậm dần. Vì vậy nhiệt độ và thời gian bảo dưỡng ảnh hưởng đến cường độ nén của vữa GPM. Nhiệt độ bảo dưỡng cao hơn sẽ làm cho quá trình trùng hợp Geopolymer xảy ra nhanh và triệt để hơn, cường độ nén của vữa GPM cao hơn. Nhìn vào biểu đồ hình 4 thấy được, nhiệt độ bảo dưỡng tăng từ 60°C đến 80°C thì cường độ nén tăng rất nhanh trong 6 đến 12 giờ đầu bảo dưỡng. Nếu tăng nhiệt độ bảo dưỡng lần lượt từ 40°C \Rightarrow 60°C \Rightarrow 70°C \Rightarrow 80°C thì cường độ nén của các mẫu vữa GPM sau 24 giờ bảo dưỡng nhiệt lần lượt tăng lên 15,1% \Rightarrow 13,2% \Rightarrow 4,4%; cường độ nén của các mẫu vữa GPM bảo dưỡng ở nhiệt độ 60°C đến 70°C không nhỏ hơn nhiều so với các mẫu được bảo dưỡng ở 80°C. Vì vậy, để các mẫu vữa GPM không bị cong vênh khi bảo dưỡng ở nhiệt độ quá cao, cũng như để tiết kiệm năng lượng điện tiêu thụ cho quá trình bảo dưỡng mẫu, từ các kết quả thí nghiệm và tham khảo tài liệu [1, 5], đề tài đã lựa chọn chế độ bảo dưỡng mẫu hiệu quả nhất là sấy các mẫu vữa GPM ở 60°C

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] B.H.Shinde, Dr.K.N.Kadam, (2016), “Strength properties of Fly Ash Based Geopolymer concrete with Sea sand”.

trong 24 giờ. Sau khi đúc mẫu 48 giờ, mẫu vữa GPM được tháo khuôn và cho vào tủ sấy dưỡng hộ ở nhiệt độ 60°C liên tục trong 24 giờ để đẩy nhanh và triệt để quá trình geopolymer hóa. Kết thúc quá trình bảo dưỡng trong tủ sấy, các tổ mẫu được lấy ra và bảo dưỡng trong điều kiện tiêu chuẩn cho đến khi các tổ mẫu đủ ngày tuổi yêu cầu thì tiến hành thí nghiệm kiểm tra các chỉ tiêu kỹ thuật yêu cầu của vữa GPM thiết kế.

4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu và sản xuất vữa GPM, thì hàm lượng của dung dịch chất hoạt hóa, cũng như nồng độ mol của dung dịch NaOH có ảnh hưởng đến cường độ và một số tính chất kỹ thuật khác của vữa GPM. Từ kết quả thí nghiệm nhận thấy khi nồng độ mol của NaOH tăng lên thì cường độ của vữa GPM tăng lên. Cường độ của vữa GPM tăng mạnh khi nồng độ mol của NaOH cao nhất là 16M.

Hàm lượng dung dịch hoạt hóa trên tro bay tăng lên thì cường độ của vữa GPM cũng tăng lên, tuy nhiên cũng cần xác định được tỷ lệ DD/FA tối ưu với từng mác vữa GPM thiết kế khác nhau, nhằm đảm bảo các yêu cầu kỹ thuật đề ra và tính kinh tế trong sản xuất vữa GPM.

Cường độ của vữa GPM phụ thuộc rất nhiều vào nhiệt độ và điều kiện dưỡng hộ, cũng như thời gian dưỡng hộ các mẫu thí nghiệm. Ngoài ra, tính chất của vữa GPM còn phụ thuộc vào hàm lượng phụ gia khoáng, tỷ lệ của dung dịch hoạt hóa với tổng lượng phụ gia khoáng, nồng độ của dung dịch hoạt hóa... Vì vậy trong thiết kế, cần dựa vào các yêu cầu thiết kế của vữa GPM để lựa chọn tỷ lệ các loại vật liệu cũng như nồng độ của NaOH hợp lý.

- [2] Barbosa, V.F.F., K.J.D. MacKenzie and C. Thaumaturgo,(1999) *Synthesis and Characterisation of Sodium Polysialate Inorganic Polymer Based on Alumina and Silica*, Geopolymer'99 International Conference, France.
- [3] Davidovit.J (2011), *Geopolymer Chemistry and Application*, 3rd edition, Geopolymer Institute.
- [4] Feng Rao, Qi Liu (2015), *Geopolymerisation and Its Potential Application in Mine Tailings Consolidation: A Review*, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 36.
- [5] XU. H, Van Deventer. J.S.J (2000), *the geopolymerisation of alumino-silicate minerals*, *International Journal of Mineral Processing*, vol.59, pp.247-266.
- [6] S.V. Joshi and M.S. Kadu (2012), “*Role of alkaline activator in development of Eco-friendly fly ash based Geopolymer Concrete*”, *International Journal of Environmental Science and Development*, vol.3 (5), pp. 417- 421.
- [7] Sarker. P., A (2008), *Constitutive model for fly ash based Geopolymer concrete*. *Architecture Civil Engineering Environment*.
- [8] S.E. Wallah và B.V. Rangan (2006), “*Low calcium fly ash based geo-polymer concrete: Long term properties*, Research report GC2”. Curtin University of Technology, Australia.