

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ XÂY DỰNG

VIỆN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ XÂY DỰNG

---

**LÊ VĂN QUANG**

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GẠCH XÂY KHÔNG NUNG  
HỆ GEOPOLYMER TỪ Bùn ĐỎ Tân Rai Lâm Đồng**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ**

**CHUYÊN NGÀNH: Kỹ thuật vật liệu**

Hà Nội - Năm 2019

BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO

BỘ XÂY DỰNG

VIỆN KHOA HỌC CÔNG NGHỆ XÂY DỰNG

---

LÊ VĂN QUANG

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GẠCH XÂY KHÔNG NUNG  
HỆ GEOPOLYMER TỪ Bùn ĐỎ Tân Rai Lâm Đồng**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ

CHUYÊN NGÀNH: Kỹ thuật vật liệu

Mã số: 9520309

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. TS. Hoàng Minh Đức 

2. PGS. TS. Đỗ Quang Minh 

Hà Nội - Năm 2019

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của riêng tôi, các kết quả nghiên cứu được trình bày trong luận án là trung thực, khách quan và chưa từng đề bảo vệ ở bất kỳ công trình nghiên cứu nào khác.

Tôi xin cam đoan rằng mọi sự giúp đỡ cho việc thực hiện luận án đã được cảm ơn, các thông tin trích dẫn trong luận án này đều được chỉ rõ nguồn gốc.

Hà Nội, ngày 18 tháng 10 năm 2019



Lê Văn Quang

## LỜI CẢM ƠN

Luận án Tiến sĩ kỹ thuật chuyên ngành Kỹ thuật vật liệu với đề tài “*Nghiên cứu chế tạo gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng*” được hoàn thành tại Viện Chuyên ngành Bê tông - Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng.

Tác giả xin tỏ lòng biết ơn sâu sắc tới thầy giáo hướng dẫn TS. Hoàng Minh Đức và PGS.TS. Đỗ Quang Minh đã tận tình, hết lòng giúp đỡ từ những bước đi đầu tiên cho đến khi hoàn thành luận án. Tác giả cũng bày tỏ lời cảm ơn tới TS. Nguyễn Học Thắng và các đồng nghiệp đã có những đóng góp quý báu cho luận án này.

Kết quả có được chính là nhờ sự chỉ bảo của các thầy cùng sự hỗ trợ, động viên nhiệt tình của cơ quan, bạn bè, đồng nghiệp và gia đình trong cả khoảng thời gian dài. Luận án này khó có thể hoàn thành nếu thiếu những sự giúp đỡ đó. Mặc dù luận án đã được viết xong nhưng chắc chắn vẫn còn những khiếm khuyết. Tác giả rất mong tiếp tục nhận được sự đóng góp, chỉ bảo của các thầy và bạn bè, đồng nghiệp.

Hà Nội, ngày 18 tháng 10 năm 2019



Lê Văn Quang

## MỤC LỤC

|                                                                                              | Trang     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Lời cam đoan .....                                                                           | ii        |
| Lời cảm ơn.....                                                                              | iii       |
| Danh mục bảng.....                                                                           | 1         |
| Danh mục hình, đồ thị .....                                                                  | 2         |
| Danh mục chữ viết tắt.....                                                                   | 4         |
| <b>MỞ ĐẦU.....</b>                                                                           | <b>5</b>  |
| <b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG Bùn ĐỎ TRONG CHẾ TẠO GEOPOLYMER.....</b> | <b>9</b>  |
| 1.1. Phát thải bùn đỏ và hướng xử lý.....                                                    | 9         |
| 1.1.1. <i>Quá trình phát thải bùn đỏ .....</i>                                               | <i>9</i>  |
| 1.1.2. <i>Đặc tính của bùn đỏ.....</i>                                                       | <i>12</i> |
| 1.1.3. <i>Hướng xử lý bùn đỏ .....</i>                                                       | <i>15</i> |
| 1.2. Tình hình nghiên cứu sử dụng bùn đỏ trong chế tạo geopolimer.....                       | 16        |
| 1.2.1. <i>Khái niệm và nguyên lý tổng hợp geopolimer .....</i>                               | <i>16</i> |
| 1.2.2. <i>Sử dụng bùn đỏ trong chế tạo geopolimer .....</i>                                  | <i>20</i> |
| 1.3. Vật liệu xây sử dụng geopolimer từ bùn đỏ .....                                         | 24        |
| 1.3.1. <i>Xu hướng phát triển vật liệu xây không nung ở Việt Nam .....</i>                   | <i>24</i> |
| 1.3.2. <i>Yêu cầu kỹ thuật đối với vật liệu xây geopolimer từ bùn đỏ .....</i>               | <i>27</i> |
| 1.4. Cơ sở khoa học chế tạo geopolimer từ bùn đỏ làm vật liệu xây .....                      | 34        |
| 1.4.1. <i>Cơ sở khoa học sử dụng bùn đỏ chế tạo geopolimer.....</i>                          | <i>34</i> |
| 1.4.2. <i>Ảnh hưởng của điều kiện nhiệt độ, áp suất đến quá trình hoạt hóa .....</i>         | <i>41</i> |
| 1.4.3. <i>Giả thuyết khoa học.....</i>                                                       | <i>48</i> |
| 1.4.4. <i>Mục tiêu và nhiệm vụ nghiên cứu.....</i>                                           | <i>49</i> |
| <b>CHƯƠNG 2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU .....</b>                             | <b>50</b> |
| 2.1. Nguyên vật liệu sử dụng.....                                                            | 50        |
| 2.1.1. <i>Đặc tính vật lý và thành phần hóa học.....</i>                                     | <i>50</i> |
| 2.1.2. <i>Thành phần khoáng (XRD).....</i>                                                   | <i>51</i> |
| 2.1.3. <i>Đặc điểm về kích thước và hình dạng hạt.....</i>                                   | <i>52</i> |

|                                                    |    |
|----------------------------------------------------|----|
| 2.2. Phương pháp nghiên cứu .....                  | 55 |
| 2.2.1. Phương pháp thí nghiệm tiêu chuẩn .....     | 55 |
| 2.2.2. Phương pháp thí nghiệm phi tiêu chuẩn ..... | 58 |
| 2.2.3. Quy trình chế tạo mẫu thí nghiệm .....      | 58 |

### **CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GẠCH XÂY KHÔNG NUNG HỆ GEOPOLYMER TỪ Bùn ĐỎ Tân Rai.....62**

|                                                                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.1. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến hòa tan của $\text{SiO}_2$ và $\text{Al}_2\text{O}_3$ trong nguyên liệu . | 62 |
| 3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ kiềm và nhiệt độ .....                                                            | 63 |
| 3.1.2. Ảnh hưởng của điều kiện áp suất cao.....                                                                | 64 |
| 3.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tính chất của geopolymer dưỡng hộ ở điều kiện thường .....                | 66 |
| 3.2.1. Ảnh hưởng của vật liệu đến cường độ và hệ số hóa mềm của geopolymer .                                   | 69 |
| 3.2.2. Ảnh hưởng của vật liệu đến độ pH và kiềm dư trong geopolymer .....                                      | 73 |
| 3.3. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tính chất của geopolymer khi dưỡng hộ chưng áp.....                       | 76 |
| 3.3.1. Ảnh hưởng của áp suất dưỡng hộ tới các tính chất geopolymer .....                                       | 80 |
| 3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy tới các tính chất geopolymer.....                                            | 84 |
| 3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ tới các tính chất geopolymer .....                                     | 86 |
| 3.3.4. Ảnh hưởng của oxit silic hòa tan đến cường độ geopolymer .....                                          | 87 |
| 3.3.5. Ảnh hưởng của điều kiện dưỡng hộ đến cấu trúc của geopolymer .....                                      | 90 |
| 3.4. Kết luận chương .....                                                                                     | 95 |

### **CHƯƠNG 4. TÍNH CHẤT CỦA GẠCH XÂY SỬ DỤNG GEOPOLYMER TỪ Bùn ĐỎ Tân Rai.....97**

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1. Các tính chất vật lý .....                                          | 97  |
| 4.2. Phát triển cường độ theo thời gian .....                            | 100 |
| 4.3. Nghiên cứu chiết kiềm của geopolymer trong điều kiện ngâm mẫu.....  | 102 |
| 4.3.1. Sự thay đổi pH nước ngâm mẫu gạch geopolymer theo thời gian ..... | 102 |
| 4.3.2. Sự thay đổi pH nước ngâm khối xây có tô trát theo thời gian.....  | 104 |
| 4.4. Khả năng bám dính của vữa .....                                     | 107 |
| 4.5. Cường độ khối xây sử dụng gạch geopolymer.....                      | 108 |

|                                                                                     |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.6. Kết luận chương .....                                                          | 112        |
| <b>CHƯƠNG 5. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ, ỨNG DỤNG THỬ NGHIỆM VÀ HIỆU QUẢ KINH TẾ .....</b> | <b>113</b> |
| 5.1. Quy trình công nghệ sản xuất gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ ..    | 113        |
| 5.2. Sản xuất thử nghiệm .....                                                      | 115        |
| 5.5. Hiệu quả kinh tế.....                                                          | 117        |
| 5.6. Kết luận chương .....                                                          | 119        |
| <b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b>                                                   | <b>121</b> |
| <b>TÀI LIỆU THAM KHẢO.....</b>                                                      | <b>123</b> |
| <b>PHỤ LỤC .....</b>                                                                | <b>129</b> |

## DANH MỤC BẢNG

|                                                                                                          | <b>Trang</b> |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Bảng 1.1. Khai thác bauxit trên thế giới (đơn vị tính 1000 tấn).....                                     | 11           |
| Bảng 1.2. Thành phần hóa học của các loại bùn đỏ .....                                                   | 13           |
| Bảng 1.3. Thành phần khoáng hóa của các loại bùn đỏ .....                                                | 14           |
| Bảng 1.4. Thành phần hóa học pha rắn của bùn đỏ.....                                                     | 14           |
| Bảng 1.5. Bảng đề xuất yêu cầu kỹ thuật của gạch xây không nung từ bùn đỏ.....                           | 33           |
| Bảng 2.1. Tính chất vật lý của các nguyên liệu sử dụng.....                                              | 50           |
| Bảng 2.2. Thành phần hóa học (% theo khối lượng) của nguyên liệu .....                                   | 50           |
| Bảng 2.3. Các thông số chung để chế tạo và dưỡng hộ mẫu thử .....                                        | 59           |
| Bảng 2.4. Các thông số khi dưỡng hộ bằng chưng áp.....                                                   | 61           |
| Bảng 3.1. Tỷ lệ $\text{SiO}_2$ và $\text{Al}_2\text{O}_3$ hòa tan khi dưỡng hộ ở áp suất thường.....     | 63           |
| Bảng 3.2. Tỷ lệ $\text{SiO}_2$ và $\text{Al}_2\text{O}_3$ hòa tan khi dưỡng hộ ở điều kiện chưng áp..... | 65           |
| Bảng 3.3. Thông số cấp phối khi bổ sung oxit silic hòa tan bằng tro bay.....                             | 67           |
| Bảng 3.4. Thông số cấp phối khi bổ sung oxit silic hòa tan bằng silica fume .....                        | 68           |
| Bảng 3.5. Cấp phối của geopolimer lựa chọn để dưỡng hộ chưng áp.....                                     | 76           |
| Bảng 3.6. Chế độ dưỡng hộ và kết quả thí nghiệm khi sử dụng tro bay .....                                | 78           |
| Bảng 3.7. Cấp phối, chế độ dưỡng hộ GP đề xuất làm gạch xây không nung .....                             | 95           |
| Bảng 3.8. Các tính chất của geopolimer đạt được làm gạch xây không nung .....                            | 95           |
| Bảng 4.1. Kết quả thí nghiệm một số tính chất cơ lý của gạch .....                                       | 97           |
| Bảng 4.2. Kết quả cường độ nén geopolimer theo thời gian.....                                            | 101          |
| Bảng 4.3. Độ pH của nước ngâm mẫu geopolimer được trát lớp vữa xi măng cát ....                          | 105          |
| Bảng 4.4. Nồng độ các ion kiềm trong nước theo thời gian.....                                            | 106          |
| Bảng 4.5. Kết quả thí nghiệm cường độ khối xây gạch geopolimer .....                                     | 110          |
| Bảng 4.6. Kết quả thí nghiệm cường độ khối xây gạch xi măng cốt liệu .....                               | 110          |
| Bảng 4.7. Kết quả thí nghiệm cường độ khối xây gạch đất sét nung.....                                    | 111          |
| Bảng 5.1. Chi phí vật liệu sản xuất cho một viên gạch 180*80*40 mm.....                                  | 117          |
| Bảng 5.2. Chi phí năng lượng hàng năm cho sản xuất.....                                                  | 117          |
| Bảng 5.3. Chi phí nhân công hàng năm cho sản xuất .....                                                  | 118          |
| Bảng 5.4. Chi phí đầu tư thiết bị, nhà xưởng .....                                                       | 118          |
| Bảng 5.5. Chiết tính giá thành sản phẩm cho 1 viên gạch .....                                            | 119          |



## DANH MỤC HÌNH, ĐỒ THỊ

|                                                                                                                                           | <b>Trang</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| Hình 1.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất alumin theo phương pháp Bayer .....                                                                    | 12           |
| Hình 1.2. (a) Thảm họa bùn đỏ quan sát từ không gian (NASA); (b) Một ngôi làng bị ô nhiễm trong thảm họa bùn đỏ (The New York Times)..... | 15           |
| Hình 1.3. Các dạng cấu trúc cơ bản của geopolimer .....                                                                                   | 18           |
| Hình 1.4. Giai đoạn 1 của quá trình geopolimer hóa.....                                                                                   | 35           |
| Hình 1.5. Giai đoạn 2 của quá trình geopolimer hóa.....                                                                                   | 36           |
| Hình 1.6. Giai đoạn 3 của quá trình geopolimer hóa.....                                                                                   | 37           |
| Hình 1.7. Giai đoạn 4 của quá trình geopolimer hóa.....                                                                                   | 38           |
| Hình 1.8. Lượng NaOH dư tương ứng với nồng độ NaOH đưa vào.....                                                                           | 43           |
| Hình 1.9. Cường độ nén GP 7 ngày trong nghiên cứu của Kani.....                                                                           | 43           |
| Hình 1.10. Lượng kiềm dư NaOH theo thời gian trong nghiên cứu của Sani .....                                                              | 44           |
| Hình 1.11. Sự phát triển cường độ GP khi dưỡng hệ thủy nhiệt.....                                                                         | 45           |
| Hình 1.12. Sự phát triển cường độ GP khi dưỡng hệ autoclave .....                                                                         | 45           |
| Hình 1.13. Cường độ của GP ở tuổi 28 ngày ở nhiệt độ phòng .....                                                                          | 46           |
| Hình 1.14. Cường độ của GP dưỡng hệ bằng autoclave .....                                                                                  | 46           |
| Hình 2.1. Phổ XRD của nguyên liệu bùn đỏ, tro bay và silica fume .....                                                                    | 52           |
| Hình 2.2. Độ phân bố kích thước hạt của bùn đỏ.....                                                                                       | 53           |
| Hình 2.3. Độ phân bố kích thước hạt của tro bay.....                                                                                      | 53           |
| Hình 2.4a. SEM bùn đỏ với độ phóng đại 5000, 10.000, 20.000 và 60.000 lần .....                                                           | 54           |
| Hình 2.4b. SEM tro bay với độ phóng đại 1000, 10.000, 20.000 và 60.000 lần.....                                                           | 54           |
| Hình 2.5. Sơ đồ thí nghiệm cường độ bám dính .....                                                                                        | 56           |
| Hình 2.6. Hình ảnh thí nghiệm cường độ bám dính của vữa với gạch.....                                                                     | 56           |
| Hình 2.7. Sơ đồ thí nghiệm cường độ nén khối xây.....                                                                                     | 57           |
| Hình 2.8. Các dạng phá hoại khác nhau của khối xây.....                                                                                   | 58           |
| Hình 2.9. Sơ đồ dưỡng hệ khảo sát áp suất chung áp .....                                                                                  | 61           |
| Hình 2.10. Sơ đồ dưỡng hệ khảo sát thời gian chung áp .....                                                                               | 61           |
| Hình 3.1. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến cường độ nén khô GP .....                                                                   | 69           |
| Hình 3.2. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến cường độ nén bão hòa nước GP .....                                                          | 70           |
| Hình 3.3. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến hệ số hóa mềm GP.....                                                                       | 71           |
| Hình 3.4. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến cường độ nén GP.....                                                                             | 72           |
| Hình 3.5. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến hệ số hóa mềm GP .....                                                                           | 72           |

|                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Hình 3.6. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến độ pH của GP .....                                                | 74  |
| Hình 3.7. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến hàm lượng kiềm dư $\text{Na}_2\text{O}$ của GP...74               | 74  |
| Hình 3.8. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến độ pH của GP .....                                                     | 75  |
| Hình 3.9. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến hàm lượng kiềm dư $\text{Na}_2\text{O}$ của GP.....                    | 75  |
| Hình 3.10. Ảnh hưởng của áp suất tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay .....                | 81  |
| Hình 3.11. Ảnh hưởng của áp suất tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay .....               | 82  |
| Hình 3.12. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy dưỡng hộ tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay .....  | 84  |
| Hình 3.13. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy dưỡng hộ tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay ..... | 85  |
| Hình 3.14. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay.....      | 86  |
| Hình 3.15. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay .....    | 87  |
| Hình 3.16. Ảnh hưởng của $\text{SiO}_2$ hòa tan đến cường độ của geopolymer .....                               | 89  |
| Hình 3.17. Phổ XRD của mẫu geopolymer RM0.....                                                                  | 91  |
| Hình 3.18. Phổ XRD của mẫu geopolymer FA0-3 và FA0-5 .....                                                      | 92  |
| Hình 3.19. Hình SEM của mẫu geopolymer FA0-3.....                                                               | 93  |
| Hình 3.20. Hình SEM của mẫu geopolymer FA0-5.....                                                               | 93  |
| Hình 3.21. Hình SEM-EDS của mẫu geopolymer FA0-3.....                                                           | 94  |
| Hình 4.1. Thí nghiệm độ thấm nước của gạch .....                                                                | 99  |
| Hình 4.2. Phát triển cường độ nén của geopolymer theo thời gian.....                                            | 100 |
| Hình 4.3. Thí nghiệm độ pH của nước ngâm mẫu gạch geopolymer .....                                              | 102 |
| Hình 4.4. Độ pH của nước ngâm mẫu geopolymer không chưng áp và chưng áp .....                                   | 103 |
| Hình 4.5. Thí nghiệm độ pH của nước ngâm mẫu gạch GP có trát vữa .....                                          | 104 |
| Hình 4.6. Độ pH của nước ngâm mẫu gạch geopolymer khi có trát vữa.....                                          | 105 |
| Hình 4.7. Thí nghiệm độ bám dính của vữa với nền gạch geopolymer .....                                          | 107 |
| Hình 4.8. Cường độ bám dính của vữa với các nền gạch khác nhau .....                                            | 107 |
| Hình 4.9. Thí nghiệm cường độ chịu nén của khối xây - gạch geopolymer .....                                     | 109 |
| Hình 4.10. Dạng phá hoại của các loại khối xây .....                                                            | 112 |
| Hình 5.1. Sơ đồ chế tạo gạch xây geopolymer từ bùn đỏ .....                                                     | 113 |
| Hình 5.2. Chưng áp mẫu geopolymer tại nhà máy gạch khối Tân Kỳ Nguyên .....                                     | 115 |
| Hình 5.3. Hình ảnh bức tường xây bằng gạch geopolymer.....                                                      | 116 |

## DANH MỤC CHỮ VIẾT TẮT

|       |                                                      |
|-------|------------------------------------------------------|
| L.O.I | : Loss On Ignition (mất khi nung)                    |
| RM    | : Red Mud (bùn đỏ)                                   |
| FA    | : Fly Ash (tro bay)                                  |
| SF    | : Silica fume                                        |
| GP    | : Geopolymer                                         |
| GKN   | : Gạch không nung                                    |
| RM-GP | : Red Mud - Geopolymer                               |
| MK-GP | : Metakaolinite - Geopolymer                         |
| MKN   | : Mất khi nung                                       |
| S/A   | : Tỷ lệ mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$     |
| TTL   | : Thủy tinh lỏng                                     |
| AAC   | : Autoclaved Aerated Concrete - bê tông khí chưng áp |
| VLXKN | : Vật liệu xây không nung                            |
| CAH   | : Calcium aluminate hydrat                           |
| GBSF  | : Granulated Blast Furnace Slag - xỉ hạt lò cao      |

## MỞ ĐẦU

### 1. Tính cấp thiết

Hiện nay, quá trình công nghiệp hóa ở Việt Nam đang diễn ra mạnh mẽ, với sự hình thành, phát triển của các ngành nghề sản xuất, sự gia tăng nhu cầu tiêu dùng hàng hóa, nguyên vật liệu, năng lượng,... là động lực thúc đẩy phát triển kinh tế xã hội của đất nước. Tuy nhiên, đi kèm với đó là nỗi lo về môi trường, đặc biệt vấn đề chất thải rắn như chất thải: sinh hoạt, công nghiệp, nông nghiệp, y tế, xây dựng, chất thải nguy hại,...

Trong ngành công nghiệp khai thác bô xít (bauxite), bùn đỏ là tên gọi của chất thải từ quá trình hoà tách khoáng sản alumin ngâm nước của bauxite bằng công nghệ Bayer [82]. Việc xử lý bùn đỏ vẫn đang là mối quan tâm của các nước trên thế giới trong công cuộc bảo vệ môi trường. Chỉ riêng dự án của nhà máy sản xuất Alumin Nhân Cơ - Tây Nguyên, phần đuôi quặng nước thải và bùn thải có khối lượng tới hơn 11 triệu  $m^3$ /năm, trong khi dung tích hồ thải bùn đỏ sau 15 năm là khoảng 8,7 triệu  $m^3$ . Tương tự, dự án Tân Rai có lượng bùn đỏ thải ra môi trường trong suốt quá trình dự án Tân Rai hoạt động là 80÷90 triệu  $m^3$ , nhưng tổng dung tích của hồ chứa của dự án chỉ có 20,25 triệu  $m^3$ , thấp hơn rất nhiều so với lượng bùn đỏ sẽ có trong tương lai. Với sự phát triển xây dựng và vận hành các nhà máy nhôm ở Việt Nam, sẽ thải ra một lượng chất thải bùn đỏ rất lớn, chiếm một diện tích đất rất lớn để tồn trữ và là gánh nặng về môi trường, tác động đáng kể đến hệ sinh thái và xã hội.

Đặc biệt trong thành phần bùn đỏ có chứa kiềm, dễ ngấm xuống đất, làm ô nhiễm nguồn nước, thoái hóa đất trồng hoặc trong thành phần có thể có chất phát phóng xạ... rất khó lưu giữ, bảo quản. Xử lý bùn đỏ luôn là vấn đề phải quan tâm giải quyết của những quốc gia sản xuất nhôm. Cùng với những vấn đề xã hội, kinh tế khác, việc xử lý bùn đỏ xét theo góc độ môi trường, thậm chí sẽ đóng vai trò quyết định đến việc thực hiện các dự án sản xuất nhôm hiện nay. Việc triển khai các dự án sản xuất nhôm tại khu vực cao nguyên miền Trung Việt Nam sẽ đặt ra một loạt những vấn đề rất phức tạp về an ninh, kinh tế, xã hội, khoa học kỹ thuật và môi trường. Một trong những vấn đề trọng tâm là phải có những giải pháp khoa học xử lý vấn đề môi trường do bùn đỏ gây ra. Nhu cầu thực tiễn đang đòi hỏi đẩy nhanh tốc độ nghiên cứu những giải pháp ứng dụng nhằm giải quyết vấn đề bùn đỏ.

Với việc tận dụng thành phần đặc trưng dư kiềm, oxit silic, oxit nhôm trong bùn đỏ kết hợp với việc bổ sung thêm oxit silic từ các nguồn phế thải khác như tro bay và phương pháp dưỡng hộ phù hợp để chế tạo sản phẩm gạch xây không nung geopolimer đáp ứng được nhu cầu về gạch xây không nung tại Việt Nam cũng như xử lý môi trường là điều cần thiết. Đóng góp những thông tin hữu ích về mặt kỹ thuật cho giải pháp xử lý bùn đỏ và các nguồn phế thải công nghiệp khác tại Việt Nam.

## **2. Đối tượng và phạm vi nghiên cứu**

Đối tượng nghiên cứu của luận án là geopolimer sử dụng bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng đáp ứng các yêu cầu để chế tạo gạch xây không nung.

Phạm vi nghiên cứu bao gồm:

- Các tính chất của bùn đỏ và các loại vật liệu thành phần khác.
- Ảnh hưởng của nồng độ kiềm, nhiệt độ, điều kiện áp suất cao đến độ hòa tan của oxit silic và oxit nhôm trong nguyên liệu.
- Ảnh hưởng của vật liệu, điều kiện dưỡng hộ đến cường độ, hệ số hóa mềm, độ pH và kiềm dư của geopolimer.
- Các tính chất của geopolimer như: phát triển cường độ theo thời gian, khối lượng thể tích, độ hút nước, độ thấm nước, khả năng bám dính với vữa, cường độ khối xây.
- Hiệu quả kinh tế sử dụng gạch geopolimer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng.

## **3. Ý nghĩa khoa học**

Đã luận cứ và chứng minh bằng thực nghiệm về các vấn đề sau:

- Khả năng chế tạo geopolimer từ bùn đỏ phụ thuộc vào lượng oxit silic hòa tan trong dung dịch kiềm được hình thành nhờ chế độ dưỡng hộ dưới áp suất cao và nhiệt độ cao hoặc được bổ sung từ các vật liệu như tro bay, silica fume.
- Đã làm rõ ảnh hưởng các thông số vật liệu và công nghệ tới tính chất của gạch không nung geopolimer từ bùn đỏ. Từ đó thiết lập các thông số công nghệ cho sản xuất.

## **4. Ý nghĩa thực tiễn**

- Trên cơ sở kết quả nghiên cứu đã đóng góp cho thị trường một sản phẩm mới là gạch không nung hệ geopolimer từ bùn đỏ Tân Rai đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật để sử dụng trong các công trình xây dựng.

- Phương pháp chế tạo gạch không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ theo công nghệ chung áp cho phép xử lý một cách hiệu quả phế thải bùn đỏ, góp phần bảo vệ môi trường.

## **5. Những đóng góp mới**

Các đóng góp mới của luận án bao gồm:

- Lần đầu tiên nghiên cứu sử dụng bùn đỏ của nhà máy Alumin Tân Rai và tro bay nhà máy nhiệt điện nội bộ Tân Rai chế tạo gạch không nung hệ geopolymer theo công nghệ chung áp với mức cường độ nén M10, đáp ứng yêu cầu sử dụng cho khối xây.

- Xác lập được quy luật ảnh hưởng của nồng độ dung dịch kiềm, nhiệt độ, áp suất và thời gian dưỡng hộ ảnh hưởng tỷ lệ thuận với tỷ lệ hòa tan oxit silic của bùn đỏ và tro bay khi chung áp. Trong điều kiện chung áp, oxit silic trong bùn đỏ có thể hòa tan được trong dung dịch kiềm và có thể tham gia phản ứng geopolymer hóa.

- Đã đóng góp các số liệu về tính chất của geopolymer từ bùn đỏ và hỗn hợp bùn đỏ - tro bay dưỡng hộ trong điều kiện chung áp. Khi dưỡng hộ chung áp có thể nâng cao tỷ lệ oxit silic hoàn tan trong điều kiện nồng độ dung dịch kiềm thấp. Nhờ đó có thể nâng cao hệ số hóa mềm, giảm lượng kiềm dư và độ pH của geopolymer.

## **6. Các tài liệu đã công bố**

1. Van Quang Le, Quoc Huy Tran, Minh Duc Hoang, Quang Minh Do, Hoc Thang Nguyen “*Unbaked materials from red mud by geopolymerization*”. 11<sup>th</sup> South East Asian Technical University Consortium Symposium, HCMC University of Technology, 13-14 March, 2017, pp158.

2. Van Quang Le, Quang Minh Do, Minh Duc Hoang, Hoc Thang Nguyen “*The role of active silica and alumina in geopolymerization*”. Vietnam Journal of Science, Technology and Engineering. June 2018, Vol.60 Number 2, pp 16-23.

3. LE Van Quang, DO Quang Minh, HOANG Minh Duc, PHAM Vo Thi Ha Quyen, BUI Thu Ha and NGUYEN Hoc Thang, (2018), “*Effect of Alkaline Activators to Engineering Properties of Geopolymer - Based Materials Synthesized from Red Mud*”. Key Engineering Materials. ISSN: 1662-9795, Vol. 777, pp 508-512.

4. LE Van Quang, DO Quang Minh, HOANG Minh Duc, DANG Thanh Phong, BUI Thu Ha and NGUYEN Hoc Thang, (2018). “*Evaluation on Roles of Activated Silicon and Aluminum Oxides for Formation of Geopolymer from Red Mud and Silica Fume*”. Key Engineering Materials. ISSN: 1662-9795, Vol. 777, pp 513-517.

5. Hoang Minh Duc, Do Quang Minh, Le Van Quang, (2018), “*Effect of curing regime on synthesis ability and properties of red mud based geopolymer*”. Proceeding of the international conference on The 55<sup>th</sup> Anniversary of Establishment of Viet Nam Institute for Building Science and Technology, pp 10-16.

## **7. Kết cấu của luận án**

Luận án gồm có các nội dung chính như sau:

*Chương 1. Tổng quan tình hình nghiên cứu sử dụng bùn đỏ trong chế tạo geopolymer*

*Chương 2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu*

*Chương 3. Nghiên cứu chế tạo gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai*

*Chương 4. Các tính chất của gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai*

*Chương 5. Quy trình công nghệ, ứng dụng thử nghiệm và hiệu quả kinh tế*

*Kết luận và kiến nghị*

*Tài liệu tham khảo*

*Phụ lục*

Trong đó có 29 bảng, 58 hình vẽ và đồ thị với 86 tài liệu tham khảo được trình bày trên 128 trang giấy khổ A4.

Luận án “*Nghiên cứu chế tạo gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng*” được thực hiện tại Viện Chuyên ngành Bê tông - Viện Khoa học Công nghệ Xây dựng.

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN TÌNH HÌNH NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG Bùn ĐỎ TRONG CHẾ TẠO GEOPOLYMER

### 1.1. Phát thải bùn đỏ và hướng xử lý

#### 1.1.1. Quá trình phát thải bùn đỏ

Bùn đỏ là phế thải của quá trình sản xuất nhôm từ bauxite theo công nghệ Bayer. Hiện nay khoảng 90 % nhôm trên thế giới được sản xuất bằng công nghệ Bayer (sáng chế của Bayer năm 1887) [82], đây là công nghệ thủy luyện. Quá trình sản xuất nhôm thực chất là quá trình làm giàu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , nhằm tách lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong bauxite ra khỏi các hợp chất khác. Bùn đỏ bao gồm các thành phần không thể hòa tan, trơ và khá bền vững trong điều kiện phong hóa như Hematit, Natrisilicat, Aluminate, Canxi-titanat, Mono-hydrate nhôm... và đặc biệt là có chứa một lượng xút, một loại kiềm cao độc hại dư thừa từ quá trình sản xuất. Trong quá trình sản xuất, các nhà sản xuất sẽ phải cố gắng tối đa để thu hồi lượng xút dư thừa để giảm thiểu chi phí tài chính và bảo vệ môi trường. Tuy nhiên, lượng xút dư thừa vẫn có thể gây độc hại, nguy hiểm cho con người, vật nuôi và cây trồng nếu bị phát tán ra ngoài. Cho đến nay, trên thế giới đã có một số công trình nghiên cứu sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng... nhưng vẫn chưa có các giải pháp hữu hiệu để giải quyết vấn đề này. Cách thức phổ biến về xử lý bùn đỏ vẫn là xây hồ chứa hoặc chôn lấp bùn đỏ ở nơi hoang vắng, gần bờ biển, xa các vùng đầu nguồn các sông suối và các mạch nước ngầm. Tuy nhiên nếu các hồ chứa không đảm bảo thì nguy cơ như vỡ đập, hoặc sự cố tràn hồ chứa vẫn sẽ là mối nguy thường trực rất lớn [47].

Sản xuất nhôm từ công nghệ Bayer luôn phát sinh một lượng chất thải bùn đỏ lớn. Khả năng gây ô nhiễm nguồn nước ngầm là rất cao khi lưu giữ bùn với khối lượng lớn trong thời gian dài, không đảm bảo kỹ thuật. Ở một số nước trên thế giới, trước đây người ta thường bơm bùn xuống đáy sông, đáy biển hay ngăn một phần vịnh biển để chứa bùn thải. Tuy nhiên, hiện nay các biện pháp này đều bị nghiêm cấm vì nó phá hủy hoàn toàn môi trường sống của các sinh vật đáy thủy vực. Do nhu cầu sản xuất lớn nên việc đưa ra môi trường những chất thải ngày càng nhiều. Vấn đề cấp bách đặt ra là tái sử dụng các chất thải và xây dựng một hệ thống xử lý phù hợp bảo vệ môi trường.

Bauxite là tài nguyên khoáng sản khá phổ biến trên bề mặt trái đất. Từ bauxite có thể thu hồi nhôm ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), và điện phân sẽ được nhôm kim loại. Mặc dù nhôm có

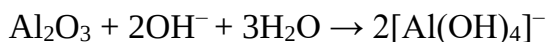


thể được sản xuất từ bauxite bằng nhiều công nghệ: trong điều kiện kiềm sử dụng là vôi (Lime Sinter process) [39], natri cacbonat (Deville Pechiney process) [83], điều kiện nhiệt độ cao và có sự hiện diện của than cốc và nitơ (Serpeck process) [58], sử dụng kiềm sodium hydroxide (công nghệ Bayer) [82]. Trong quá trình đó, để lại lượng bã thải rất lớn là bùn đỏ, nếu xử lý không tốt, có thể phá hoại môi trường.

Hiện nay khoảng 50 quốc gia có tài nguyên bauxite, nhưng chỉ 24 nước có công nghiệp khai thác, trong đó 12 nước khai thác lớn nhất chiếm tới 95÷97% sản lượng của thế giới. Tổng tài nguyên khoáng sản bauxite trên thế giới ước tính khoảng 55÷75 tỷ tấn, phân bố chủ yếu tại các quốc gia nhiệt đới và cận nhiệt đới, châu phi (32%), châu Đại Dương (23%), Nam Mỹ và Caribe (21%), Châu Á (18%) và các nơi khác (6%) trong đó Ghi-nê, Australia và Việt Nam là các quốc gia có trữ lượng bauxite lớn nhất. Tình hình sản xuất bauxite trên thế giới được thể hiện trong Bảng 1.1 [63].

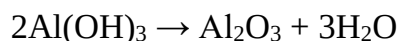
Trong công nghiệp, có một số công nghệ sản xuất nhôm tùy theo loại nguyên liệu và chất lượng nguyên liệu. Hiện tại và trong tương lai, 85 % nhôm trên thế giới được sản xuất từ quặng bauxite, 10 % từ quặng nephelin và alunite, 5 % từ các nguyên liệu khác. Điều đó cho thấy bauxite vẫn là nguồn nguyên liệu quan trọng nhất trong sản xuất nhôm nói riêng và sản xuất nhôm nói chung. Nhôm luyện kim được chuyển hóa bằng quá trình điện phân trong bể muối cryolite nóng chảy ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) để thành nhôm kim loại.

Trong bauxite có đến 30÷54% là nhôm ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), phần còn lại là các silica, nhiều dạng ôxít sắt, và điôxít titan. Nhôm phải được tinh chế trước khi có thể sử dụng để điện phân sản xuất ra nhôm kim loại. Trong quy trình Bayer, bauxite bị chuyển hóa bởi dung dịch natri hydroxit ( $\text{NaOH}$ ) nóng lên tới  $175^\circ\text{C}$  để trở thành hydroxit nhôm,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  tan trong dung dịch hydroxit theo phản ứng sau:



Các thành phần hóa học khác trong bauxite không hòa tan theo phản ứng trên được lọc và loại bỏ ra khỏi dung dịch tạo thành bùn đỏ. Chính thành phần bùn đỏ này gây nên vấn đề môi trường liên quan đến đổ thải, giống như các loại quặng đuôi của các khoáng sản kim loại màu nói chung. Tiếp theo, dung dịch hydroxit được làm lạnh và hydroxit nhôm ở dạng hòa tan phân lắng tạo thành một dạng chất rắn, bông, có màu

trắng. Khi được nung nóng lên tới 1050°C (quá trình canxit hóa), hydroxit nhôm phân hủy vì nhiệt trở thành alumin và giải phóng hơi nước:



**Bảng 1.1. Khai thác bauxite trên thế giới (đơn vị tính 1000 tấn) [63]**

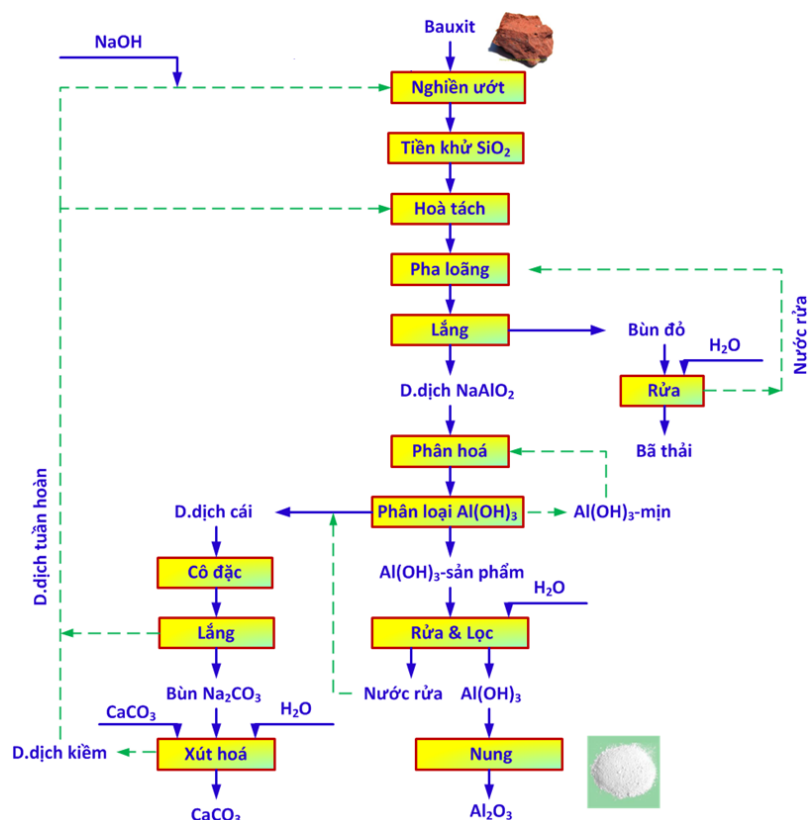
| TT | Quốc gia                    | Sản lượng khai thác |         | Trữ lượng khai thác | Trữ lượng ban đầu |
|----|-----------------------------|---------------------|---------|---------------------|-------------------|
|    |                             | 2013                | 2014    |                     |                   |
| 1  | Hoa Kỳ                      | -                   | -       | 20.000              | 40.000            |
| 2  | Australia                   | 81.100              | 81.000  | 6.500.000           | 7.900.000         |
| 3  | Braxin                      | 32.500              | 32.500  | 1.900.000           | 2.500.000         |
| 4  | Trung Quốc                  | 46.000              | 47.000  | 830.000             | 2.300.000         |
| 5  | Hy Lạp                      | 2.100               | 2.100   | 600.000             | 650.000           |
| 6  | Guinea                      | 18.800              | 19.300  | 7.400.000           | 8.600.000         |
| 7  | Guyana                      | 1.710               | 1.800   | 850.000             | 900.000           |
| 8  | Ấn Độ                       | 15.400              | 19.000  | 770.000             | 1.400.000         |
| 9  | Indonesia                   | 55.700              | 500     | 1.000.000           | -                 |
| 10 | Jamaica                     | 9.440               | 9.800   | 2.000.000           | 2.500.000         |
| 11 | Kazakhstan                  | 5.400               | 5.500   | 160.000             | 450.000           |
| 12 | Nga                         | 5.320               | 5.300   | 200.000             | 250.000           |
| 13 | Suriname                    | 2.700               | 2.700   | 580.000             | 600.000           |
| 14 | Venezuela                   | 2.160               | 2.200   | 320.000             | 350.000           |
| 15 | Việt Nam                    | 250                 | 1.000   | 2.100.000           | 5.400.000         |
| 16 | Các nước khác               | 4.570               | 4.760   | 2.400.000           | 3.800.000         |
| 17 | Tổng cả thế giới (làm tròn) | 283.000             | 234.000 | 28.000.000          | 38.000.000        |

Công nghệ Bayer có thể khái quát gồm các công đoạn sau:

- Bauxite được hoà tách với dung dịch kiềm NaOH. Lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  được tách ra trong dạng  $\text{NaAlO}_2$  hoà tan và được tách ra khỏi cặn không hoà tan (gọi là bùn đỏ mà chủ yếu là các ôxít sắt, ôxít titan, ôxít silic...).

- Dung dịch aluminate,  $\text{NaAlO}_2$  được hạ nhiệt đến nhiệt độ cần thiết và cho mầm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  để kết tủa.

- Sản phẩm  $\text{Al}(\text{OH})_3$  được lọc, rửa và nung để tạo thành  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thành phẩm. Sơ đồ nguyên lý dây chuyền công nghệ kiềm Bayer được giới thiệu trong Hình 1.1 [86].



**Hình 1.1. Sơ đồ công nghệ sản xuất nhôm theo phương pháp Bayer**

### 1.1.2. Đặc tính của bùn đỏ

Bauxite được hoà tách với dung dịch kiềm NaOH, lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hoà tan trong kiềm và được tách ra khỏi cặn không hoà tan, gọi là bùn đỏ (bởi vì có màu đỏ). Trong quá trình xử lý bauxite bằng kiềm, khoảng 76÷93 % hàm lượng nhôm được phân giải trong dung dịch và phần còn lại là cặn bã. Silicate ( $\text{SiO}_2$ ) trong bauxite phản ứng với sodium aluminium silicates của các hợp thành khác nhau để chuyển thành chất cặn bã. Các thành phần cơ bản khác trong bauxite, như sắt và titania, hàm lượng được nâng lên nhưng vẫn tồn tại ở thể rắn. Một số tạp chất nhỏ trong bauxite, như là gallium, vanadium, photpho, nickel, chromium, magnesium cũng có trong chất cặn bã bauxite [7]. Do vậy, thực chất bùn đỏ về cơ bản vẫn là các nguyên tố có trong thành phần bauxite không hoà tan trong kiềm, nguyên tố có thêm là thành phần Na (vì sử dụng kiềm để hoà tan), hoặc Ca (nếu công nghệ có sử dụng CaO làm chất xúc tác với lượng ít).

Khối lượng và chất lượng bùn đỏ, hàm lượng caustic của pha lỏng (dung dịch bám dính đi theo bùn đỏ) rất khác nhau tại các nhà máy luyện nhôm khác nhau. Khối lượng bùn đỏ dao động từ 0,4 tấn đến 2 tấn (tấn khô) cho một tấn nhôm sản phẩm, trước tiên phụ thuộc vào chất lượng bauxite đầu vào cấp cho nhà máy.

### *Thành phần hóa học và khoáng học của bùn đỏ:*

Thành phần khoáng học và hoá học cũng như đặc tính vật lý của bùn đỏ từ các nhà máy luyện nhôm trên thế giới được nêu ở Bảng 1.2 và Bảng 1.3 [8].

Để hiểu rõ hơn về bản chất của bùn đỏ người ta thường tách nó ra thành hai pha là pha rắn và pha lỏng để phân tích.

- Pha rắn của bùn đỏ:

Pha rắn của bùn đỏ được đặc trưng bởi các yếu tố chính như thành phần hóa học, khoáng vật, cỡ hạt...;

+ Thành phần hóa học: theo báo cáo tổng hợp của UNIDO, tài liệu đã chuyển giao cho Việt Nam trong khuôn khổ dự án DPVIE 85-006, thành phần hóa học pha rắn của bùn đỏ các nhà máy nhôm trên thế giới dao động như trong Bảng 1.4 [8].

+ Thành phần khoáng vật: về định tính thì tương tự như thành phần của bauxite nhưng thay đổi về định lượng và có thêm hai pha mới là  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  và hợp chất có thành phần dao động của CaO với các cấu tử  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  và  $\text{SiO}_2$ .

+ Thành phần hạt: do bauxite trước khi đưa vào hòa tách phải nghiền đến cỡ hạt nhỏ và do quá trình tự vỡ vụn nên bùn đỏ thường có cỡ hạt từ mịn đến rất mịn. Đa phần bùn đỏ có cấp hạt 100 % dưới sàng 100  $\mu\text{m}$ , bùn đỏ (bauxite Jamaica) dưới sàng 44  $\mu\text{m}$  tới 90 %.

**Bảng 1.2. Thành phần hóa học của các loại bùn đỏ, (%) [8]**

| Nhiệt độ hòa tách (°C)  | Boké (Guinea) | Weipa (Australia) | Trombetas (Brasil) | South Manch. (Jamaica) | Darling Range (Australia) | Iska (Hungary) | Parnasse (Hy Lạp) |
|-------------------------|---------------|-------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|----------------|-------------------|
|                         | 240           | 240               | 143                | 245                    | 143                       | 240            | 260               |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 14,0          | 17,2              | 13,0               | 10,7                   | 14,9                      | 14,4           | 13,0              |
| $\text{SiO}_2$          | 7,0           | 15,0              | 12,9               | 3,0                    | 42,6                      | 12,5           | 12,0              |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | 32,1          | 36,0              | 52,1               | 61,9                   | 28,0                      | 38,0           | 41,0              |
| $\text{TiO}_2$          | 27,4          | 12,0              | 4,2                | 8,1                    | 2,0                       | 5,5            | 6,2               |
| $\text{Na}_2\text{O}$   | 4,0           | 9,0               | 9,0                | 2,3                    | 1,2                       | 7,5            | 7,5               |
| CaO                     | 3,2           | -                 | 1,4                | 2,8                    | 2,4                       | 7,6            | 10,9              |
| Khác                    | 2,3           | 3,5               | 1,0                | 2,8                    | 2,4                       | 4,9            | 2,3               |
| MKN                     | 10,0          | 7,3               | 6,4                | 8,4                    | 6,5                       | 9,6            | 7,1               |

**Bảng 1.3. Thành phần khoáng hóa của các loại bùn đỏ [8]**

| Hợp chất (%)       | Boké (Guinea) | Weipa (Australia) | Trombetas (Brasil) | South Manch. (Jamaica) | Darling Range (Australia) | Iska (Hungary) | Parnasse (Hy Lạp) |
|--------------------|---------------|-------------------|--------------------|------------------------|---------------------------|----------------|-------------------|
| Gibbsite           |               | 33,0              | -                  | 33,0                   | 5,6                       | -              | -                 |
| Hematite           | 20,0          | 3,5               | 38,0               | 3,5                    | 14,5                      | 33,0           | 38,0              |
| Goethite           | 16,0          | 18,0              | 19,0               | 10,0                   | 14,5                      | 6,0            | 1,0               |
| Cancrinite         |               | -                 |                    |                        |                           | 22,            | 16,0              |
| SAHS               | 21,0          | 27,0              | 27,0               | 27,0                   | 5,4                       |                | -                 |
| Sodalite           | -             | -                 | -                  | -                      | -                         | 10,0           | 10,0              |
| Illite             | -             | 2,0               | -                  | 2,0                    | 4,7                       | -              | -                 |
| Boehmite           | 5,0           | 2,0               | 0,6                | 2,0                    | 3,5                       | 0,8            | 0,6               |
| Diaspore           | 1,2           | -                 | 1,2                | -                      | 2,5                       | 0,7            | 0,6               |
| Ca-Al-Si           | -             | -                 | -                  | -                      | 1,7                       | 12,5           | 10,0              |
| CaTiO <sub>2</sub> | 2,0           | -                 | 1,5                | -                      | -                         | 7,0            | 10,0              |
| Calcite            | 4,6           | 0,5               | 1,4                | 0,5                    | 2,3                       | 3,0            | 3,6               |
| Quartz             | -             | 6,0               | 2,2                | 6,0                    | 37,1                      | -              | -                 |
| Anatase            | 7,0           | 2,0               | 2,5                | 2,0                    | 1,0                       | -              | -                 |
| Rutile             | 19,0          | 6,0               | 0,8                | 6,0                    | -                         | -              | -                 |
| Na-Titanates       | 2,0           | -                 | -                  | -                      | 0,6                       | -              | -                 |
| Magnetites         | -             | -                 | -                  | -                      | 1,3                       | -              | -                 |
| Chamosite          | -             | -                 | -                  | -                      | -                         | -              | 0,6               |
| Ilmenite           | -             | -                 | -                  | -                      | 1,0                       | -              | -                 |
| Khác               | 2,2           | -                 | 5,8                |                        | 3,4                       | 5,0            | 3,7               |

**Bảng 1.4. Thành phần hóa học pha rắn của bùn đỏ [8]**

| STT | Thành phần hóa học              | (%)   |
|-----|---------------------------------|-------|
| 1   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 5÷25  |
| 2   | SiO <sub>2</sub>                | 1÷20  |
| 3   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 25÷60 |
| 4   | TiO <sub>2</sub>                | 1÷10  |
| 5   | CaO                             | 2÷8   |
| 6   | Na <sub>2</sub> O               | 1÷10  |
| 7   | MKN (H <sub>2</sub> O liên kết) | 5÷15  |

- Pha lỏng của bùn đỏ:

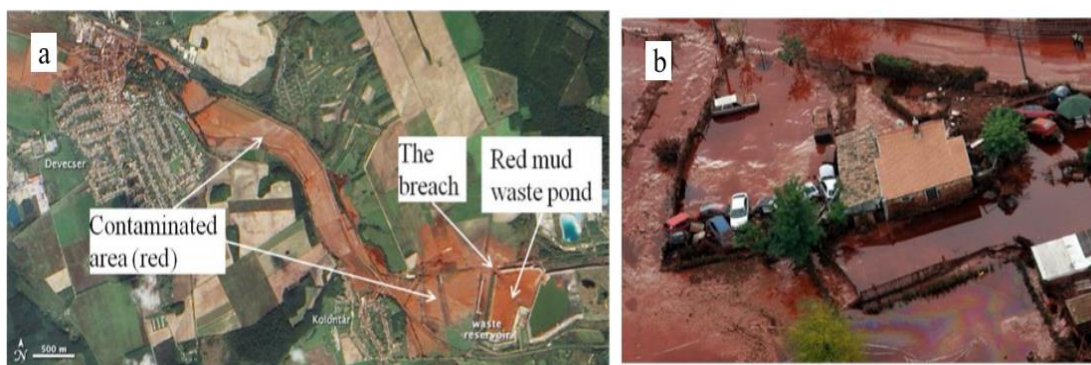
Pha lỏng của bùn đỏ được đặc trưng bởi thành phần hóa học của 3 cấu tử Na<sub>2</sub>Ot (NaOH + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), Na<sub>2</sub>Oc (NaOH) và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cũng theo tài liệu đã dẫn ở trên, thành phần hóa học của pha lỏng có thể dao động như sau: (Na<sub>2</sub>Ot = 0,6 ÷ 8,0 g/l. Na<sub>2</sub>Oc = 0,5 ÷ 6,0 g/l. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,5 ÷ 3,0 g/l).

Như đã thấy trong bùn ở pha rắn có  $\text{Na}_2\text{O}$  ở dạng liên kết còn ở pha lỏng có  $\text{Na}_2\text{O}$  nhưng ở dạng tự do ( $\text{NaOH}$ ).  $\text{Na}_2\text{O}$  ở pha rắn ít độc hại còn  $\text{Na}_2\text{O}$  trong pha lỏng là chất độc hại nhất. Tuy vậy khi giải quyết vấn đề bùn đỏ thì phải giải quyết tổng thể. Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu nhằm sử dụng bùn đỏ vào các mục đích khác nhau nhưng đều chưa có thể ứng dụng ở quy mô đại trà.

### 1.1.3. Hướng xử lý bùn đỏ

Việc xử lý bùn đỏ hiện nay vẫn là vấn đề thách thức đối với các nhà khoa học, các mô hình nghiên cứu xử lý bùn đỏ trên thế giới có nhiều công trình nhưng hiệu quả kinh tế còn thấp và lượng bùn đỏ thải ra quá lớn nên việc ứng dụng chúng còn rất hạn chế. Trước đây biện pháp chủ yếu với bùn đỏ là xây hồ chứa để tồn trữ, người ta bơm bùn xuống đáy sông, đáy biển hoặc ngăn một phần vịnh biển để chứa bùn thải [53]. Arawal và cộng sự đã thống kê 84 nhà máy nhôm trên thế giới chỉ có 7 nhà máy có dự án thải ra biển vì hiếm đất. Tuy nhiên các biện pháp này ngày nay đã bị cấm vì nó phá hủy hoàn toàn môi trường sống của các sinh vật đáy thủy vực.

Vào năm 2010 một thảm họa bùn đỏ thảm khốc xảy ra tại Hungary (Hình 1.2). Đập chứa bùn đỏ của nhà máy chế biến nhôm là Ajkai Timfoldgyar ở thị trấn Ajka, Hungary bị vỡ. Đã làm phát tán khoảng 697 triệu lít bùn đỏ có tính kiềm cao xuống sông Marcal và thị trấn gần đó, giết chết ít nhất tám người và làm tổn hại đến hàng trăm người dân và môi trường xung quanh. Thủ tướng Hungary Viktor Orbán gọi là trận thảm họa sinh thái lớn nhất của nước này và tuyên bố sẽ không có thảm thực vật trong khu vực bị ô nhiễm trong một thời gian khá dài [47,84].



**Hình 1.2. (a) Thảm họa bùn đỏ quan sát từ không gian (NASA); (b) Một ngôi làng bị ô nhiễm trong thảm họa bùn đỏ (The New York Times)**

Vì thế cần nghiên cứu và sử dụng bùn đỏ theo hướng bền vững hơn, thân thiện với môi trường đó là một trong những mục đích chính của công việc này. Hiện nay, trên

thế giới đã có nhiều ứng dụng từ bùn đỏ [15,18,20,40,61,62], trong đó tập trung vào các lĩnh vực sau:

- Nông nghiệp: làm đất trồng trong nông nghiệp.
- Sản xuất vật liệu xây dựng:
  - + Xi măng, gạch, tấm lợp cách âm có tính chống cháy: tận dụng các oxit sắt III;
  - + Bột màu vô cơ: tận dụng thành phần của sắt làm chất tạo màu;
  - + Vật liệu san lấp, đường giao thông: tận dụng dùng các thành phần trơ;
  - + Vật liệu composite từ bùn đỏ.
- Thu hồi các kim loại quý dùng trong luyện kim:
  - + Thu hồi sắt, nhôm;
  - + Natri aluminat;
  - + Canxi, magie, silic, titan, vandi...
- Tận dụng sản xuất chất keo tụ trong công nghiệp hóa chất.
- Ứng dụng trực tiếp trong công nghệ môi trường:
  - + Dùng làm chất keo tụ trong xử lý nước;
  - + Hấp phụ và hấp thụ khí sunphua dioxit.

Mặc dù đã có rất nhiều nghiên cứu sử dụng bùn đỏ, nhưng khó có biện pháp nào mang tính toàn diện. Để giải quyết khối lượng bùn đỏ rất lớn hiện nay, các phương án sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng được cho là hướng nghiên cứu quan trọng nhất. Do trong thành phần bùn đỏ có các hydroxit nhôm, hydroxit và oxit sắt với kích thước hạt rất nhỏ, nên có thể dùng sản xuất gạch không nung theo hướng geopolymer hóa. Việc xử lý bằng phương pháp geopolymer hóa hy vọng sẽ giải quyết được số lượng lớn bùn thải và rất có ý nghĩa quan trọng đối với việc bảo vệ môi trường.

## **1.2. Tình hình nghiên cứu sử dụng bùn đỏ trong chế tạo geopolymer**

### **1.2.1. Khái niệm và nguyên lý tổng hợp geopolymer**

“Geopolymer” là thuật ngữ mà nhà khoa học người pháp Davidovits đặt tên vào năm 1979, dùng để chỉ loại vật liệu tạo thành từ quá trình thủy tinh hóa của một số nguyên liệu đất với thành phần chính là các aluminosilicate khi phản ứng với các tác nhân kiềm, hoặc có thể coi là thủy tinh aluminosilicate tổng hợp ở nhiệt độ thấp. Geopolymer là một loại polymer vô cơ với đơn vị cấu trúc là các tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  và

$[\text{AlO}_4]^{5-}$  [29]. Bản chất của quá trình là sự tạo polymer từ phản ứng của dung dịch kiềm ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  hoặc sodium silicat) với các hợp chất aluminosilicate (từ các khoáng sét, metakaolinite, xỉ lò cao, tro bay, bùn đỏ hoặc các chất thải công nghiệp khác...) [37,38]. Geopolymer là loại vật liệu vô định hình hoặc bán tinh thể có liên kết kiềm [22]. Với các tính chất đặc trưng của geopolymer có cường độ cao sớm, sự ổn định nhiệt và đặc biệt chống lại ăn mòn hóa học tốt nên chúng được ứng dụng trong rất nhiều lĩnh vực như trong công nghiệp quốc phòng, sân bay [43,51,52], chế tạo gốm sứ công nghệ cao [41], xếp cách nhiệt [19], chất kết dính chịu lửa và vật liệu chịu lửa [16,64], vật liệu sơn phủ bảo vệ [13] và vật liệu composites vô cơ và hữu cơ [50,77]. Trong lĩnh vực xây dựng đây là một loại vật liệu thể hệ mới đang có xu hướng sử dụng như những chất kết dính vô cơ thay thế một phần xi măng pooc lăng. Chúng có ưu điểm thân thiện môi trường, không thải khí  $\text{CO}_2$  vào khí quyển vì quá trình đòi hỏi năng lượng thấp, không phải nung ở nhiệt độ cao, vật liệu tạo thành tương đối nhanh.

Thành phần chính của nguyên liệu để tổng hợp geopolymer là các oxit nhôm, oxit silic và một số oxit khác, những oxit ở dạng vô định hình và bán tinh thể sẽ tham gia vào quá trình geopolymer hóa; các pha tinh thể sẽ khó tham gia vào quá trình tạo cấu trúc geopolymer [23,25]. Sản phẩm thu được là các dây liên kết có cấu trúc polymer  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$  [27]. Các đặc tính cơ học chịu ảnh hưởng bởi quá trình phát triển vi cấu trúc của geopolymer. Theo Davidovits [22] geopolymers có cấu trúc không gian ba chiều trên cơ sở các tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  và  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  dùng chung các nguyên tử oxy, có thể tồn tại ở dạng poly-sialate ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$ ) ( $\text{Si}:\text{Al} = 1$ ), poly-sialate siloxo ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) ( $\text{Si}:\text{Al} = 2$ ), poly-sialate disiloxo ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ ) ( $\text{Si}:\text{Al} = 3$ ), và các chuỗi liên kết sialate khác ( $\text{Si}:\text{Al} > 3$ ), các sialate là viết tắt cho silicon-oxo-aluminate.

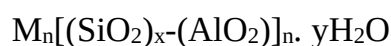
Geopolymer gồm các đơn vị phân tử (hoặc các nhóm hóa học) như sau [28,30]:

|                                                                                 |                                           |
|---------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$                                       | siloxo, poly (siloxo)                     |
| $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$                                       | sialate, poly (sialate)                   |
| $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$                    | sialate-siloxo, poly (sialate-siloxo)     |
| $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$ | sialate-disiloxo, poly (sialate-disiloxo) |
| $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$                                         | phosphate, poly (phosphate)               |
| $-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$                      | phospho-siloxo, poly (phospho-siloxo)     |
| $-\text{P}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$   | phospho-sialate, poly (phospho-sialate)   |



|                         |                                         |
|-------------------------|-----------------------------------------|
| $-(R)-Si-O-Si-O-(R)$    | organo-siloxo, poly-silicone            |
| $-Al-O-P-O-$            | alumino-phospho, poly (alumino-phospho) |
| $-Fe-O-Si-O-Al-O-Si-O-$ | ferro-sialate, poly (ferro-sialate)     |

Ký hiệu hóa học của geopolymer có tên là “polysialate”, các geopolymer silico-aluminate được hình thành dựa trên sự phân bố và liên kết các chuỗi silicon-oxo-aluminate hay gọi tắt là các chuỗi sialate. Các mạng sialate này hình thành bởi các tứ diện  $[SiO_4]^{4-}$  và  $[AlO_4]^{5-}$  liên kết cộng hóa trị luân phiên với nhau bằng cách dùng chung các nguyên tử oxy O. Ion  $Al^{3+}$  sẽ bị dư điện tích âm khi tham gia liên kết phối trí bậc IV nên cần phải có các ion dương như ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $H_3O^+$ ...) nằm xen lẫn trong cấu trúc sialate để cân bằng điện tích. Công thức thực nghiệm của chuỗi poly (sialate) có công thức thực nghiệm là [22,23]:



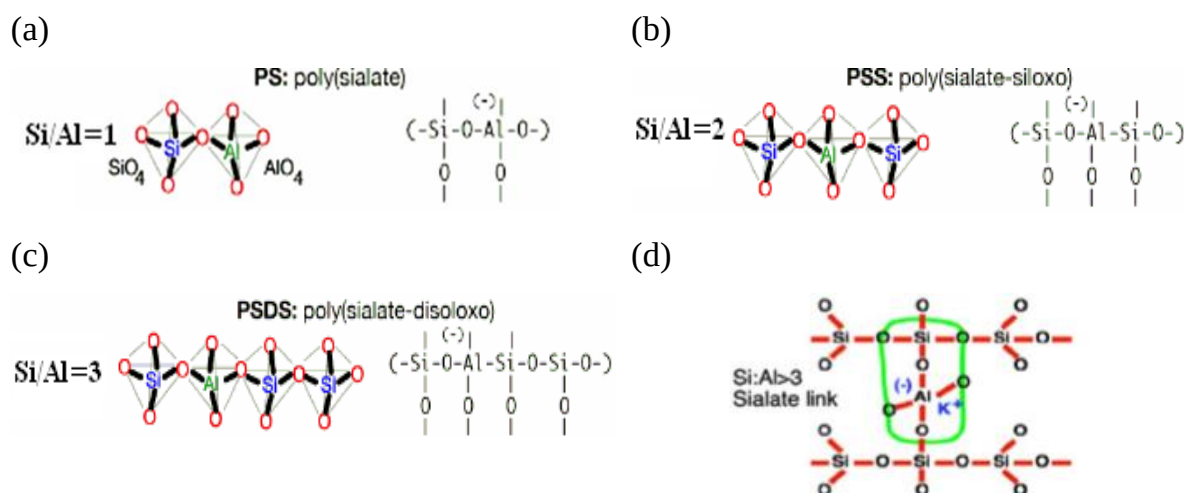
Trong đó:

M: là các cation kim loại kiềm, kiềm thổ ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ...).

n: là bậc trùng ngưng.

x: có thể là 1,2,3 hoặc lớn hơn, tùy thuộc vào loại chuỗi là sialate, sialate-silixo, sialate-disilixo.

Sialate là các polymer dạng sợi hoặc vòng với các ion  $Si^{4+}$  và  $Al^{3+}$  trong liên kết phối trí bậc IV với nguyên tử O, tồn tại từ dạng vô định hình đến bán tinh thể. Một số dạng cấu trúc của sialate được thể hiện như trên Hình 1.3 [23].



**Hình 1.3. Các dạng cấu trúc cơ bản của geopolymer**

Các dạng poly sialate phụ thuộc vào tỷ lệ của Si/Al trong mạch polymer:

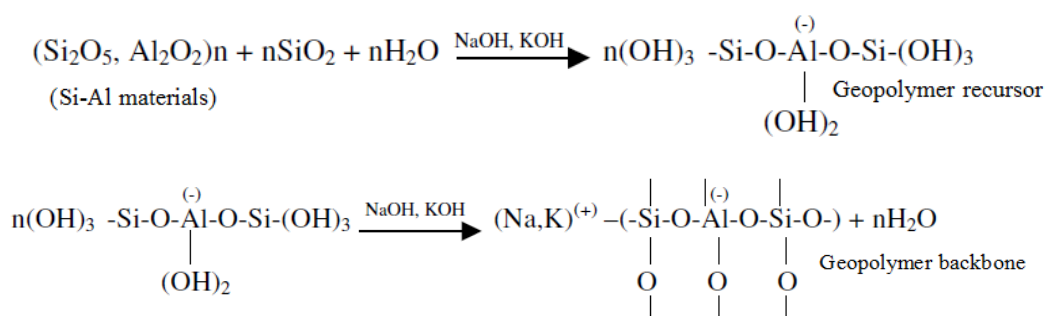
Khi Si/Al=1 là chuỗi Poly(sialate): (-Si-O-Al-O-) dạng chuỗi là kết quả của quá trình polymer hóa của các monomer (OH)<sub>3</sub>-Si-O-Al-(OH)<sub>3</sub> (ortho- sialate), (Hình 1.3a).

Khi Si/Al=2 là chuỗi Poly(sialate-siloxo): (-Si-O-Al-O-Si-O-) được xem là sản phẩm giữa quá trình kết hợp giữa orthosialate và ortho silicic, axit Si(OH)<sub>4</sub>, Hình 1.3b.

Khi Si/Al=3 là chuỗi Poly(sialate-disiloxo): (-Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-) được xem là sản phẩm giữa quá trình kết hợp giữa của hai orthosialate và ortho silicic, axit Si(OH)<sub>4</sub>, (Hình 1.3c).

Khi Si/Al >3 loại này gồm một Si-O-Al nằm giữa hai chuỗi poly(siloxonate), hoặc hai poly(silanol) hoặc poly (sialate), (Hình 1.3d). Trong đó poly(sialate), poly(sialate-siloxo) và poly(sialate-disiloxo) có thể coi là 3 dạng cấu trúc cơ bản nhất của geopolymers [26] và trong thực tế các dạng trên có thể tồn tại đồng thời.

Quá trình geopolymer hóa liên quan đến hàng loạt phản ứng của hệ nguyên liệu Si-Al trong môi trường dung dịch kiềm hoạt hóa. Kết quả tạo thành sản phẩm có cấu trúc dạng chuỗi hay dạng vòng polymer. Các cầu nối Si-O-Al tạo bộ khung không gian vững chắc bên trong cấu trúc. Dựa vào quá trình hoạt hóa kiềm của metakaolinite (SiO<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, Davidovits đã đề xuất toàn bộ các phản ứng hóa học thông qua hai phản ứng hóa học sau [21,24]:



Theo hai phản ứng trên, các vật liệu Si-Al hoạt tính phải trở thành nguồn nguyên liệu chính cho quá trình geopolymer hóa. Cơ chế đóng rắn của geopolymers bao gồm sự hòa tan, biến đổi và định hướng. Muối kim loại kiềm hay hydroxit kiềm là cần thiết cho quá trình hòa tan oxit silic và nhôm cũng như xúc tác cho phản ứng trùng ngưng. Quá trình geopolymer hóa bắt đầu với sự hòa tan của oxit silic và nhôm vật liệu aluminosilicate trong dung dịch kiềm tạo ra các sản phẩm phản ứng hydrat với NaOH và KOH tạo thành gel [M<sub>x</sub>(AlO<sub>2</sub>)<sub>y</sub>.(SiO<sub>2</sub>)<sub>z</sub>.nMOH.mH<sub>2</sub>O]. Sau một thời gian ngắn, gel

sẽ hóa cứng thành geopolymer. Vì vậy, mức độ hòa tan của các khoáng Si-Al là cần thiết đối với việc tìm hiểu phản ứng geopolymer hóa.

Cơ chế của quá trình geopolymer được một số tác giả đề xuất gồm 4 giai đoạn và các quá trình này có thể diễn ra song song, xen kẽ do đó không thể phân biệt ranh giới rõ ràng [17,48,65,66,73], cụ thể như sau:

- (1) Hòa tan aluminosilicate rắn trong dung dịch kiềm mạnh
- (2) Tạo thành chuỗi cơ sở (oligomer) Si-Si hoặc Si-Al trong pha lỏng.
- (3) Quá trình đa trùng ngưng các oligomer tạo thành khung mạng lưới aluminosilicat ba chiều.
- (4) Tạo liên kết giữa các phân tử rắn thành khung geopolymer và đóng rắn trong toàn hệ thống hình thành cấu trúc geopolymer rắn.

Nước được sinh ra trong suốt quá trình hình thành geopolymer. Lượng nước đưa vào khi nhào trộn trong hỗn hợp geopolymer không có vai trò trong thành phần cấu trúc nhưng nó là thành phần không thể thiếu như là môi trường trong các phản ứng geopolymer hóa và nước còn mục đích tạo nên tính công tác cho hỗn hợp khi nhào trộn. Lượng nước này sẽ bị bay hơi, đẩy ra khỏi vật liệu trong quá trình geopolymer hóa. Khi đó, chúng để lại những lỗ rỗng không liên tục trong cấu trúc, hoặc nước có thể chui vào các lỗ rỗng trong gel geopolymer [33,56]. Điều đó ngược với nước trong hỗn hợp xi măng Portland cần thiết cho quá trình hydrat hóa.

Theo Xu, H [72] thì bất kỳ vật liệu nào chứa nguồn oxit silic và oxit nhôm vô định hình đều có thể làm nguyên liệu tổng hợp geopolymer. Trong những năm gần đây bùn đỏ là phế thải của ngành khai thác bauxite sản xuất nhôm, chất thải có chứa hàm lượng nhôm oxit lớn ở dạng vô định hình hàng năm bùn đỏ thải ra với khối lượng rất lớn. Vì thế có thể sử dụng bùn đỏ là một trong những nguyên liệu rất tốt để chế tạo geopolymer.

### **1.2.2. Sử dụng bùn đỏ trong chế tạo geopolymer**

Quá trình geopolymer gắn liền với các phản ứng hóa học giữa bùn đỏ và các vật liệu có chứa oxit silic, oxit nhôm vô định hình với điều kiện tác nhân kích hoạt có tính kiềm cao. Các sản phẩm của phản ứng này là những chuỗi polymer có cấu trúc vô định hình hoặc bán tinh thể, gắn kết giữa các hạt riêng lẻ của bùn đỏ chuyển vật liệu dạng hạt

ban đầu sang một cấu trúc mịn hơn và có tính dính kết. Do trong thành phần của bùn đỏ lượng oxit silic hoạt tính thấp nên thường phải sử dụng kết hợp bùn đỏ với các loại vật liệu hay phế thải công nghiệp khác có chứa oxit silic hoạt tính như (tro bay, xỉ lò cao, tro trấu, silicafum...). Trên thế giới tổng lượng bùn đỏ thải ra hàng năm khoảng trên 120 triệu tấn/năm và việc xử lý các vấn đề môi trường của bùn đỏ là rất quan trọng [74]. Mặc dù thành phần hóa học và thành phần khoáng của bùn đỏ có những thay đổi trong phạm vi rộng tùy thuộc vào các nguồn bauxite và quy trình công nghệ sản xuất alumin, nhưng bùn đỏ vẫn có những tính chất quan trọng như hàm lượng oxit nhôm vô định hình và lượng dư kiềm NaOH phù hợp để xử lý bằng phương pháp geopolymer hóa [11,44,45,71]. Chính vì thế mà xu hướng hiện nay trên thế giới là sử dụng các phế thải công nghiệp có chứa oxit silic hoạt tính để xử lý bùn đỏ bằng phương pháp geopolymer hóa.

Đã có nhiều nhà khoa học nghiên cứu về vai trò của bùn đỏ trong chất kết dính geopolymer. Kết quả đã được chỉ ra rằng trong chất kết dính geopolymer bùn đỏ thường không tự đóng rắn bởi thành phần oxyt silic hoạt tính rất ít, xử lý bùn bằng cách bổ sung thêm oxyt silic hoạt tính như tro bay tầng rời (Pressurized Fluidized Bed Combustion - PFBC ash) [68]. Sử dụng bùn đỏ và metakaolin [69] kết quả cường độ nén trong khoảng 2÷13 MPa với lượng bùn đỏ sử dụng tối đa 40 % trong thành phần của geopolymer. Một số các kết quả khác tương tự khi sử dụng bùn đỏ với tro bay nhiệt điện loại C, cường độ chịu nén đạt trong phạm vi 7÷13MPa [78].

Theo Dimas [31] sử dụng 85% bùn đỏ và 15% metakaolin theo khối lượng, kiềm kích hoạt NaOH và  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (thủy tinh lỏng) để chế tạo vữa geopolymer chịu nhiệt, mẫu thử dưỡng hộ trong điều kiện nhiệt độ 60°C thời gian lưu nhiệt trong 6 giờ. Kết quả xem xét đánh giá ảnh hưởng của tỷ lệ rắn/lỏng đến cường độ nén, độ co ngót, khối lượng thể tích cũng như ảnh hưởng của tỷ lệ  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  đến cấu trúc của geopolymer. Kết quả độ chịu lửa của geopolymer có thể đạt từ 400÷1000°C, cường độ nén của vữa đạt tuyến tính từ 4÷9,5 MPa ở tuổi 28 ngày khi thay đổi tỷ lệ rắn/lỏng từ 2,0 đến 3,1 (g/ml).

Tận dụng thành phần đặc trưng của bùn đỏ có chứa oxyt nhôm hoạt tính để kết hợp với vôi sẽ sinh ra calcium aluminate hydrat (CAH), sử dụng 70% bùn đỏ với 30% vôi (CaO), sau 4 ngày các sản phẩm hydrat hóa hình thành gồm  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{C}_4\text{AH}_{13}$  và

$C_4AH_{11}$ , cường độ nén đạt 7 MPa, nếu thêm 10% thạch cao thì cường độ sau 7 ngày là 15 MPa [67]. Ngoài ra giải pháp hữu hiệu là hỗn hợp tro bay, xi măng pooc lăng và bùn đỏ theo tỷ lệ 25:25:50 làm tăng cường độ nén lên 27 MPa trong 7 ngày [60]. Nghiên cứu khác của Yang cũng sử dụng bùn đỏ kết hợp với xi măng pooc lăng OPC, tro bay, vôi và thạch cao để chế tạo vữa geopolimer, dưỡng hộ ở điều kiện nhiệt độ phòng, kết quả cường độ nén đạt  $11,7 \div 29$  MPa ở tuổi 28 ngày, độ hút nước đạt 22,39 % [75].

Kumar [49] cho rằng những sản phẩm như chất kết dính geopolimer, gạch màu, gạch ốp lát đều dựa trên tỷ lệ phối liệu tương ứng của nguyên liệu được thể hiện trong giản đồ ba thành phần (bùn đỏ, tro bay và xỉ hạt lò cao GBFS - Granulated Blast Furnace Slag). Nghiên cứu của ông sử dụng bùn đỏ, tro trấu, xỉ lò cao dạng hạt và NaOH chế tạo bê tông geopolimer cường độ cao, điều kiện dưỡng hộ lưu nhiệt ở 60°C trong 24 giờ. Với hệ bùn đỏ tro bay phản ứng đầu tiên là quá trình geopolimer hóa với phản ứng hydrat hóa của aluminosilicat hoặc canxi silicat để tạo thành liên kết gel A-S-H hoặc C-S-H. Do trong sản phẩm tạo thành ngoài liên kết geopolimer còn có liên kết CSH, ASH tương tự sản phẩm thủy hóa của clinker xi măng, nên cường độ chất kết dính geopolimer rất cao từ  $64 \div 125$  MPa ở tuổi 28 ngày. Tuy nhiên hàm lượng sử dụng bùn đỏ trong nghiên cứu của ông là tương đối thấp.

Sử dụng bùn đỏ và tro trấu nghiền mịn với nồng độ dung dịch tối ưu NaOH 4M để chế tạo vật liệu geopolimer trong nghiên cứu của Zang [76], trong nghiên cứu này khảo sát và tìm ra độ phân bố kích thước hạt tro trấu thích hợp, tỷ lệ khối lượng tối ưu của bùn đỏ và tro trấu để tạo chất kết dính geopolimer có cường độ cao nhất. Mẫu thử được dưỡng hộ ở điều kiện nhiệt độ phòng, thu được kết quả cường độ nén ở tuổi 28 ngày đạt từ  $3,2 \div 20,5$  MPa. Mẫu chứa tro trấu có kích thước hạt càng mịn cho cường độ càng cao. Tỷ lệ tối ưu của tro trấu/bùn đỏ là 0,5. Tuy nhiên trong nghiên cứu này chỉ khảo sát cường độ nén mà chưa đề cập các thông số khác như khối lượng thể tích, độ hút nước, hệ số hóa mềm hay một số chỉ tiêu khác của geopolimer.

Các nghiên cứu xử lý bùn đỏ bằng phương pháp geopolimer hóa hiện nay ở trong nước còn rất hạn chế do ngành công nghiệp chế biến bauxite nước ta còn rất mới. Ngoài nhà máy hóa chất Tân Bình TP.HCM sản xuất hydroxyt nhôm (có thải bùn đỏ từ rất

lâu), còn có nhà máy Alumin ở Tân Rai (Lâm Đồng) và nhà máy Alumin Nhân Cơ (Đắk Nông) mới đi vào hoạt động.

Bùn đỏ được nghiên cứu thay thế một phần đất sét để làm gạch nung [5,10,55], sử dụng cấp phối bùn đỏ từ  $40 \div 90\%$  thay thế đất sét truyền thống để chế tạo gạch đất sét nung ở nhiệt độ thấp. Đồng thời giảm được nhiệt độ nung chỉ từ  $600 \div 800^\circ\text{C}$ . Mẫu gạch nung hệ đất sét - bùn đỏ qua phân tích TEM và FTIR cho thấy sự hình thành sản phẩm geopolymer, đạt được cường độ nén trên 5 MPa và hệ số hóa mềm trên 0,75.

Chế tạo geopolymer từ bùn đỏ ở nhiệt độ thường phòng thí nghiệm, có bổ sung tro bay [6], chất kiềm hoạt hóa là thủy tinh lỏng. Hàm lượng bùn đỏ trong nghiên cứu sử dụng từ  $15 \div 40\%$  trong hỗn hợp phối liệu. Cường độ nén đạt từ 7,7 đến 18,7 MPa, tuy nhiên geopolymer đạt cường độ cao nhất khi tỉ lệ bùn đỏ là 15 %.

Nhóm nghiên cứu của TS. Vũ Đức Lợi, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam [9], đã nghiên cứu công nghệ sản xuất tinh quặng sắt thép và vật liệu xây dựng không nung từ bùn đỏ. Tác giả đã xây dựng được quy trình công nghệ sản phẩm gạch không nung sản xuất từ bùn đỏ, xỉ luyện thép và sắt xộp theo công nghệ geopolymer sử dụng hai phương pháp là nén ép và đúc dằn đổ khuôn. Các sản phẩm gạch không nung đã đạt các chỉ tiêu về cường độ nén đạt mức cao hơn so với tiêu chuẩn quy định và đảm bảo các quy định về môi trường so với TCVN 6476:1999.

Vật liệu xây không nung geopolymer từ bùn đỏ, tro bay và trảng thạch [3], được nhóm nghiên cứu của trường đại học Bách khoa tp HCM thực hiện. Sử dụng nguyên liệu bùn đỏ nhà máy hóa chất Tân Bình tp HCM, tro bay từ nhà máy Holcim và trảng thạch Vĩnh Phú. Dung dịch kiềm hoạt hóa là hỗn hợp của 30% thủy tinh lỏng và 70 % NaOH 10M. Mẫu được tạo hình và dưỡng hộ trong điều kiện thường không khí 24h, sau đó tháo khuôn và tiếp tục dưỡng hộ ẩm ở nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  đến 28 ngày. Kết quả của nghiên cứu cho thấy độ bền cơ của sản phẩm tương đối cao đạt cường độ nén tới 46,5 MPa ở tuổi 28 ngày.

Một số nghiên cứu khác về geopolymer của nhóm tác giả trường đại học Bách khoa TP Hồ Chí Minh như chế tạo chất kết dính từ bùn đỏ thay thế xi măng [1,2], hay chế tạo gạch xộp từ bùn đỏ và diatomite [4], sản phẩm geopolymer thay thế xi măng

hoặc có thể ứng dụng như vật liệu không nung, giảm được một lượng lớn khí thải CO<sub>2</sub> ra môi trường so với vật liệu nung truyền thống.

Các nghiên cứu về geopolimer từ bùn đỏ đối với các nghiên cứu hiện nay chủ yếu hướng đến các giải pháp nâng cao cường độ của geopolimer, các nghiên cứu bước đầu chỉ ở quy mô phòng thí nghiệm. Trong thử nghiệm thường sử dụng nồng độ dung dịch kiềm cao NaOH tới 10M hoặc cao hơn gây ra hiện tượng chiết kiềm tạo muối trên bề mặt mẫu, các vấn đề về kiềm dư và tính ứng dụng của geopolimer thì chưa được quan tâm nghiên cứu, giải quyết.

Tổng kết lại các nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy, không thể chế tạo geopolimer khi sử dụng bùn đỏ độc lập ở điều kiện thường mà thường phải kết hợp với các nguyên liệu khác có chứa thành phần oxit silic từ nguồn bên ngoài. Các nghiên cứu trên cũng chỉ mới đề cập nghiên cứu về cường độ chịu nén của geopolimer và một số tính chất cơ bản khác, mà hầu hết chưa nghiên cứu ảnh hưởng của hệ số hóa mềm và hàm lượng kiềm dư của geopolimer. Mặt khác hầu hết các nghiên cứu chế tạo geopolimer ở điều kiện thường trong không khí, thì lượng bùn đỏ sử dụng trong cấp phối là tương đối thấp, bởi sự tham gia của các thành phần oxit silic còn thấp, đồng thời phải sử dụng một lượng dung dịch kiềm rất lớn thì sản phẩm geopolimer mới có thể đáp ứng được yêu cầu về cường độ nén.

### **1.3. Vật liệu xây sử dụng geopolimer từ bùn đỏ**

#### ***1.3.1. Xu hướng phát triển vật liệu xây không nung ở Việt Nam***

Trong những năm qua Việt Nam đã rất chú trọng nghiên cứu phát triển và sử dụng gạch không nung. Dành nhiều kinh phí cho nghiên cứu gạch không nung, như Bộ Xây dựng đã chủ động xây dựng 3 chương trình khoa học công nghệ trọng điểm về xây dựng thực nghiệm công trình trên biển đảo đến năm 2020 với kinh phí 150 tỷ đồng; phát triển vật liệu xây và cấu kiện không nung cho công trình xây dựng đến năm 2020 kinh phí 300 tỷ đồng; nghiên cứu phát triển vật liệu xây dựng sử dụng phế thải tro, xỉ, thạch cao của các nhà máy nhiệt điện, nhà máy hóa chất phân bón và các cơ sở công nghiệp phát thải khác đến năm 2018 với kinh phí 268 tỷ đồng. Đồng thời cũng ban hành các văn bản như Thông tư 09/2012/TT-BXD của Bộ Xây dựng Quy định sử dụng vật liệu xây không nung trong các công trình xây dựng với các công trình được đầu tư bằng

nguồn vốn Nhà nước bắt buộc phải sử dụng vật liệu xây không nung theo lộ trình. Tại các đô thị loại III trở lên phải sử dụng 100 % vật liệu xây không nung kể từ ngày 15/1/2013; tại các khu vực còn lại phải sử dụng tối thiểu 50 % vật liệu xây không nung kể từ ngày có hiệu lực đến hết năm 2015, sau năm 2015 phải sử dụng 100 %.

Để sản xuất một tỷ viên gạch đất sét nung có kích thước tiêu chuẩn sẽ tiêu tốn khoảng 1.500.000 m<sup>3</sup> đất sét, tương đương 75 ha đất nông nghiệp (độ sâu khai thác là 2 m) và 150.000 tấn than, đồng thời thải ra khoảng 0,57 triệu tấn khí CO<sub>2</sub> - gây hiệu ứng nhà kính và các khí thải độc hại khác gây ô nhiễm môi trường. Theo báo cáo của Bộ Xây dựng, năm 2015 cả nước sử dụng khoảng 22,85 tỷ viên quy tiêu chuẩn; trong đó 17,5 tỷ viên quy tiêu chuẩn là gạch đất sét nung (bằng 97 % so với năm 2014) và 5,33 tỷ viên quy tiêu chuẩn là vật liệu xây không nung (bằng 113 % so với năm 2014). Hiện nay, vật liệu xây không nung đã chiếm 23 % trong tổng số vật liệu xây nói chung, cơ bản đã đạt về tỷ lệ chung từ 20 đến 25 % vào năm 2015 và từ 35 đến 40 % vào năm 2020 theo Quyết định số 567/QĐ-TTG của Thủ tướng Chính phủ về việc phê duyệt Chương trình phát triển vật liệu xây không nung đến năm 2020. Theo quy hoạch tổng thể phát triển vật liệu xây dựng tại Việt Nam đến năm 2020, nhu cầu sử dụng vật liệu xây tương ứng khoảng 42 tỷ viên gạch quy chuẩn. Nếu đáp ứng nhu cầu này bằng gạch đất sét nung sẽ tiêu tốn khoảng 57 đến 60 triệu m<sup>3</sup> đất sét, tương đương với 2.800 đến 3.000 ha đất nông nghiệp; tiêu tốn từ 5,3 đến 5,6 triệu tấn than, thải ra khoảng 17 triệu tấn khí CO<sub>2</sub> gây hiệu ứng nhà kính. Để đạt được số lượng gạch trên, nếu dùng đất nung thì sẽ mất rất nhiều đất canh tác, sẽ ảnh hưởng nghiêm trọng đến an ninh lương thực, và phải sử dụng một lượng than hóa thạch khổng lồ, kèm theo đó là một lượng củi đốt rất lớn dẫn đến chặt phá rừng, mất cân bằng sinh thái, hậu họa của thiên tai, và nghiêm trọng hơn nữa nó còn gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng, ảnh hưởng đến môi trường vật nuôi, sức khỏe con người, và hậu quả để lại còn lâu dài.

Khi sử dụng công nghệ gạch không nung sẽ khắc phục được những nhược điểm trên, đem lại công việc ổn định cho người lao động, phù hợp với chủ trương chính sách của đảng, nhà nước và nguyện vọng của nhân dân, tiết kiệm được thời gian và tiền bạc đem lại lợi ích cho xã hội. Khi sử dụng gạch đất sét, chúng ta phải sử dụng nguồn đất khai thác từ đất ruộng, đất phù sa, đất sét... tức là nguồn tài nguyên rất quý hiếm của



một quốc gia, hiện nay, nguồn tài nguyên này đã bắt đầu đang cạn kiệt và chắc chắn sẽ không còn nhiều trong tương lai. Lượng đất sét này, chúng ta có thể dùng vào việc sản xuất các sản phẩm cao cấp hơn, thẩm mỹ hơn, mang lại giá trị kinh tế hơn thay cho việc sản xuất gạch xây thông thường. Mặt khác, trong quá trình sản xuất gạch đất sét nung, khi nung gạch đỏ sẽ gây ra tình trạng ô nhiễm môi trường xung quanh. Ở khắp nơi trên từ Nam ra Bắc, đi đâu chúng ta cũng có thể nhìn thấy các lò gạch xả khói bụi, ô nhiễm môi trường, làm thiệt hại đến mùa màng trong vùng lân cận. Gạch không nung sử dụng các nguồn nguyên vật liệu chính trong tự nhiên như: đá, cát, xi măng,... Các loại nguyên vật liệu này có mặt ở khắp nơi, việc khai thác và sử dụng chúng không gây tác động đến môi trường tự nhiên của quốc gia. Có thể nói, gạch không nung không chỉ là sản phẩm gạch xây thông thường mà khi sử dụng, nó còn mang giá trị nhân văn cao cả vì nó bảo vệ môi trường, bảo vệ cuộc sống của chúng ta.

Quá trình sản xuất gạch không nung không sinh ra chất gây ô nhiễm, không tạo ra chất phế thải hoặc chất thải độc hại. Năng lượng tiêu thụ trong quá trình sản xuất gạch không nung chiếm một phần nhỏ so với quá trình sản xuất các vật liệu khác. Gạch không nung bảo vệ ngôi nhà của bạn thông qua tính năng làm giảm sự tác động của môi trường bên ngoài, giúp tiết kiệm năng lượng trong việc làm mát (hoặc làm ấm) cho ngôi nhà. Ngoài ra, một trong những ưu điểm lớn của Gạch không nung là nó có thể làm giảm khả năng tác động của nhiệt độ bên ngoài và làm tăng hiệu quả sử dụng năng lượng bên trong của tòa nhà.

Vì vậy, việc thay thế gạch đất sét nung bằng vật liệu xây không nung (VLXKN) có ưu điểm lớn nhất là hạn chế được các tác động bất lợi trên, bảo vệ môi trường, an ninh lương thực và tạo việc làm cho nông dân. Ngoài ra, với lợi thế về công nghệ, VLXKN còn biến một phần đáng kể phế thải của các ngành nhiệt điện, luyện kim, khai khoáng... thành vật liệu (ước tính đến năm 2020 lượng phế thải tro, xỉ khoảng 45 triệu tấn sẽ mất khoảng 1.100 ha mặt bằng để chứa), đồng thời tác động tích cực đến một số lĩnh vực và chương trình khác như kích cầu tiêu thụ hàng triệu tấn xi măng mỗi năm; giảm đáng kể lượng tiêu hao than; tiết kiệm điện trong sử dụng điều hòa nhiệt độ nhờ cách nhiệt tốt; tạo điều kiện chuyển đổi một số doanh nghiệp sản xuất gạch đất sét nung bằng lò thủ công sang sản xuất VLXKN.

Một đặc điểm ưu việt của VLXKL là nguyên liệu để sản xuất hết sức phong phú và có sẵn trong nước như mặt đá, cát vàng, xi măng..., Trong đó có thể tận dụng các nguồn phế thải của các ngành công nghiệp khác như: tro bay, xỉ lò cao, xỉ sắt, bùn đỏ của nhà máy sản xuất alumin và các phế thải của các ngành công nghiệp khác đang là xu hướng để nghiên cứu và sử dụng làm nguyên liệu sản xuất cho loại vật liệu xây không nung. Do đó, sản xuất và tiêu thụ vật liệu xây không nung (VLXKN) là một chủ trương đúng đắn nhằm giảm thiểu tác hại của gạch nung, bảo vệ môi trường sống của chúng ta.

### ***1.3.2. Yêu cầu kỹ thuật đối với vật liệu xây geopolimer từ bùn đỏ***

Hiện nay, khái niệm gạch không nung (GKN) được hiểu là một loại gạch mà sau nguyên công định hình thì tự đóng rắn đạt các chỉ số về cơ học như cường độ nén, uốn, độ hút nước, hệ số hóa mềm... mà không cần qua công nhiệt, không phải sử dụng nhiệt để nung kết khối viên gạch nhằm tăng độ bền của viên gạch. Độ bền của viên gạch không nung có được nhờ phản ứng của thành phần chất kết dính của chúng, hơn nữa cường độ được gia tăng nhờ lực ép hoặc rung hoặc ép tĩnh bằng các phương pháp tạo hình khác nhau.

Về bản chất của sự liên kết tạo hình, gạch không nung khác hẳn gạch đất nung. Quá trình sử dụng gạch không nung, do các phản ứng hóa học đóng rắn của nó trong hỗn hợp tạo gạch sẽ tăng dần độ bền theo thời gian. Một số loại gạch xây không nung phổ biến ở Việt Nam hiện nay là gạch bê tông bọt, gạch bê tông khí chưng áp (AAC) và gạch bê tông.

Hiện nay đang có nhiều loại GKN, với mỗi loại GKN có đặt ra các yêu cầu kỹ thuật khác nhau quy định trong tiêu chuẩn phụ thuộc vào đặc điểm, bản chất của loại GKN đó. GKN từ bùn đỏ là sản phẩm mới chưa có yêu cầu kỹ thuật nên cần thiết lập yêu cầu kỹ thuật cho loại sản phẩm này như: các yêu cầu liên quan đến khả năng chịu lực, liên quan đến công năng sử dụng, cách âm, cách nhiệt...

Các tiêu chuẩn về gạch không nung ở Việt Nam hiện nay gồm có: TCVN 6477:2016 gạch bê tông, tiêu chuẩn này áp dụng cho gạch bê tông được sản xuất từ hỗn hợp bê tông cứng dùng trong các công trình xây dựng. TCVN 9029:2017 bê tông nhẹ, gạch bê tông nhẹ, bê tông khí không chưng áp. Tiêu chuẩn này áp dụng cho gạch xây từ bê tông bọt, khí đóng rắn trong điều kiện không chưng áp dùng cho các công trình xây

dựng. TCVN 7959:2017 bê tông nhẹ, gạch bê tông khí chưng áp. Tiêu chuẩn này áp dụng cho gạch xây từ bê tông khí đóng rắn trong điều kiện chưng áp (gọi tắt là gạch AAC), dùng cho các công trình xây dựng.

Đối với sản phẩm được tổng hợp trên cơ sở geopolymer nói chung, cũng như gạch không nung geopolymer từ bùn đỏ nói riêng hiện nay trên thế giới cũng như Việt Nam đều chưa có tiêu chuẩn riêng về yêu cầu kỹ thuật hay phương pháp thử nghiệm. Mà hầu hết các nghiên cứu đều đề xuất các phương pháp thí nghiệm dựa trên việc tham khảo các tiêu chuẩn của xi măng portland hoặc của gạch bê tông, hay thậm chí tham khảo các chỉ tiêu của gạch đất sét nung.

Xuất phát từ thực trạng trên, việc nghiên cứu và đề xuất các đặc tính kỹ thuật của gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ của nhà máy sản xuất Alumin Lâm Đồng nói riêng và của Việt Nam nói chung nhằm đáp ứng mục đích sản xuất vật liệu xây dựng không nung là rất cần thiết, không chỉ có ý nghĩa khoa học mà còn có ý nghĩa thực tiễn. Góp thêm đề xuất về nguồn nguyên liệu mới cho việc sản xuất vật liệu xây dựng không nung góp phần phát triển công nghiệp địa phương, phát triển vật liệu xây thân thiện môi trường phù hợp với xu thế của thời đại là tận dụng nguồn nguyên liệu phế thải.

#### *a, Cường độ chịu nén*

Cường độ chịu nén của gạch không nung hiện tại dao động rất lớn và được quy định rất khác nhau tùy từng loại gạch, mục đích sử dụng, khối lượng thể tích của chúng. Đối với gạch bê tông theo TCVN 6477:2016 quy định mác gạch từ M3,5; M5,0; M7,5; M10,0; M12,5; M15,0; và M20,0. Tiêu chuẩn này có quy định mác gạch tương đối cao, cao nhất là M20 tương ứng với cường độ chịu nén của gạch là 20 MPa, sử dụng để làm gạch xây tường trong và tường ngoài, gạch xây có trát và gạch xây không trát.

Theo cường độ nén, gạch bê tông bọt, khí không chưng áp được phân loại thành các cấp độ chịu nén như sau: B1,0; B1,5; B2,; B2,5; B3,5; B5,0; B7,5; B10. Đối với loại gạch bê tông bọt, bê tông khí không chưng áp này thường có đặc trưng rỗng xốp, nhẹ, khối lượng thể tích từ  $500 \div 1200 \text{ kg/m}^3$ . Yêu cầu cao nhất về cấp cường độ chịu nén của loại gạch này chỉ là B10 tương ứng với khối lượng thể tích của gạch cao nhất là  $1200 \text{ kg/m}^3$ .

Đối với gạch nhẹ, gạch bê tông khí chưng áp (AAC), yêu cầu về cường độ nén cũng được quy định tương quan với khối lượng thể tích của gạch. Cấp cường độ nén của gạch từ B2, B3, B4, B6, B8 tương ứng với khối lượng thể tích khô danh nghĩa của gạch từ  $400 \div 1000 \text{ kg/m}^3$ .

Từ những phân tích về yêu cầu cường độ nén của một số tiêu chuẩn về gạch không nung hiện nay, có thể thấy cường độ chịu nén phụ thuộc vào mục đích sử dụng, làm tường xây trong, ngoài, trang trí, có tô trát, không tô trát, phụ thuộc vào khối lượng thể tích của gạch.

Các mác gạch thông dụng nhất hiện nay đáp ứng về yêu cầu làm tường chịu lực và tường ngăn không chịu lực thường sử dụng trên thị trường là M7,5 và M10. Đối với sản phẩm geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai được tạo hình bằng phương pháp ép bán khô, tạo viên gạch đặc, được chế tạo từ những nguyên liệu như bùn đỏ, tro bay, dung dịch kiềm NaOH... Để chế tạo geopolymer cường độ cao cần lượng oxit silic hòa tan lớn. đồng nghĩa với việc sử dụng lớn vật liệu bổ sung, nồng độ dung dịch kiềm cao,...Chính vì vậy trong mục tiêu nghiên cứu của luận án đề xuất chỉ tiêu cường độ nén của gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ là M10, cường độ chịu nén tối thiểu 10 MPa được coi là phù hợp thực tế hiện nay.

#### *b, Độ hút nước*

Khi nói đến gạch xây, thì gạch thông thường cần phải làm việc chung với vữa xây. Vữa trong khối xây thực hiện đồng thời các chức năng chính là kết nối các viên gạch xây với nhau và làm lớp đệm tạo phẳng hàng xây. Tùy theo tính chất viên xây và khối xây mà mỗi chức năng thể hiện ở mức độ nhất định. Để thực hiện chức năng kết nối, vữa cần có độ bám dính tốt và bền vững với viên xây.

Đặc tính quan trọng của viên xây ảnh hưởng đến chất lượng vữa là độ hút nước. Độ hút nước phụ thuộc vào bản chất vật liệu chế tạo và đặc điểm bề mặt của viên xây. Độ hút nước của nền (mặt tiếp xúc của viên xây với vữa) liên quan mật thiết đến cấu trúc rỗng và là yếu tố ảnh hưởng lớn đến tổn thất tính dẻo, co ngót mềm, cường độ và khả năng liên kết dính bám của vữa. Đối với khối xây là gạch mà cấu tạo có nhiều lỗ rỗng, đồng thời nền pha rần cũng khá xốp bởi các mao quản, nên khi xây bằng vữa thông thường, ngay khi tiếp xúc với nền, vữa đã bị khô hoặc mất nước nhiều do bị nền hút,

dẫn đến sự thiếu hụt nước cho quá trình thủy hóa chất kết dính trong vữa, tăng co mềm, hình thành vết nứt tách trong mạch xây, làm giảm cường độ và khả năng dính bám của vữa.

Độ hút nước của viên gạch liên quan đến khả năng bám dính khi thi công của vữa vào tường xây cũng như khả năng chống thấm của tường xây, trong tiêu chuẩn TCVN 6477:2016 gạch bê tông, không quy định mức độ hút nước tối thiểu mà chỉ quy định mức chặn trên (độ hút nước tối đa là 14%), như vậy mới chỉ quy định để đảm bảo khi đưa vào sử dụng trong công trình thì tường xây bằng gạch bê tông ít có khả năng bị thấm, tuy nhiên nếu gạch bê tông có mức độ hút nước thấp quá khi xây, trát khả năng bám dính với vữa kém, gây cho công tác thi công không thuận lợi. Tham khảo thêm tiêu chuẩn về độ hút nước của gạch đất sét nung theo TCVN 1451:2009 gạch đặc đất sét nung, có quy định độ hút nước phải lớn hơn 8% và nhỏ hơn 16%. Đối với sản phẩm gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ có thể áp dụng chỉ tiêu kỹ thuật về độ hút nước theo gạch đất sét nung TCVN 1451:2009 là phù hợp, để vừa đảm bảo tường gạch xây không bị thấm và vừa đạt được yêu cầu độ bám dính của gạch với vữa.

#### *c, Độ thấm nước*

Với viên gạch rỗng: độ rỗng viên gạch càng lớn có xu hướng độ thấm nước tăng, điều này có thể được giải thích, khi thí nghiệm độ thấm nước, thiết bị được đặt lên trên bề mặt mẫu, phụ thuộc vào chiều dày thành mà mức độ thấm nước của viên gạch sẽ nhanh hay chậm, nếu chiều dày viên gạch lớn, độ đặc chắc cao thì khả năng thấm nước sẽ chậm, còn ngược lại sẽ nhanh hơn. Thông thường khi độ hút nước của viên gạch tăng sẽ làm tăng độ thấm nước.

Với viên gạch đặc: vì viên gạch đặc chắc lên thường tỷ lệ giữa độ hút nước của viên gạch và độ thấm nước là tuyến tính, vì khi nước hút vào bên trong viên gạch đến một ngưỡng nào đó nó dễ dừng lại do áp lực nước trong các lỗ rỗng mao quản.

Với công nghệ sản xuất: công nghệ sản xuất gạch bằng rung ép, ép tĩnh, đùn ép. Thường hiện nay, mỗi công nghệ chỉ thích hợp với sử dụng một loại phối liệu, do vậy có khi cùng cường độ nén, viên gạch sẽ có độ hút nước và thấm nước khác nhau, nguyên nhân do độ đặc chắc của viên gạch sau khi tạo hình. Công nghệ ép tĩnh thường dùng lượng bột mịn lớn, và đường kính cốt liệu lớn nhất ( $D_{max}$ ) nhỏ, lực ép lớn nên khả năng

đặc chắc cao làm cho khả năng hút nước, thấm nước của viên gạch thấp khi đạt cùng cường độ nén so với công nghệ rung ép.

Khi không xem xét chất lượng vữa, mạch vữa của khối xây thì ta dễ nhận ra, nếu viên gạch có độ hút nước cao sẽ làm tăng khả năng thấm nước của khối xây. Khi độ hút nước, thấm nước thấp thì khả năng thấm tường sẽ giảm đi. Viên gạch sử dụng trong khối xây có liên quan mật thiết đến chất lượng vữa xây, trát, độ dày mạch vữa xây, trát thì vấn đề sẽ phức tạp hơn, vì khi viên gạch có độ hút nước thấp sẽ làm khả năng bám dính với vữa kém, viên gạch có độ hút nước cao sẽ bám dính với vữa tốt hơn (cần xem xét với bề mặt tiếp xúc giữa viên gạch và vữa). Quy định trong TCVN 6477:2016 về độ thấm nước của gạch xây không trát không lớn hơn  $0,35 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$  và gạch xây có trát không lớn hơn  $16 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$ . Chỉ tiêu độ thấm nước như đã phân tích ở trên liên quan mật thiết tới khả năng thấm nước của khối xây, vì vậy ngoài yêu cầu về cường độ nén, độ hút nước cần nghiên cứu để nâng cao khả năng chống thấm cho gạch không nung. Đối với gạch xây không nung geopolymere từ bùn đỏ sử dụng phương pháp tạo hình ép tĩnh như trong luận án đề xuất giá trị độ thấm nước không lớn hơn  $16 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$  giống như quy định trong TCVN 6477:2016.

#### *d, Hệ số hóa mềm*

Hệ số hóa mềm là tỉ số giữa cường độ của vật liệu đã bão hòa nước với cường độ của nó ở trạng thái khô.

Ký hiệu: Mức giảm cường độ được biểu thị bằng hệ số hóa mềm  $K_M$ .

$$K_M = R_{bh}/R_k$$

Với:

$R_{bh}$ : cường độ mẫu bão hòa nước.

$R_k$ : cường độ mẫu thí nghiệm ở trạng thái khô.

$K_M \in [0,1]$  - từ vật liệu đất sét không nung đến thép, kính.  $K_M \geq 0,75$  - vật liệu bền nước.  $K_M < 0,75$  - vật liệu kém bền nước, không nên sử dụng trong điều kiện tác dụng của nước.

Để xác định hệ số hóa mềm của vật liệu, hiện nay các thí nghiệm về gạch hay bê tông thường sử dụng tiêu chuẩn TCVN 7572-10:2006 là phần thứ 10 của TCVN 7572-1÷20:2006. Mục đích của việc xác định hệ số này là để thấy được khi chịu ảnh hưởng của nước (khi bão hòa nước) thì vật liệu đã bị giảm độ bền như thế nào so với ở trạng

thái bình thường (khô gió hay hong khô tự nhiên) để rồi đánh giá mức độ hóa mềm của chúng là bị hóa mềm (khi  $K_M < 0,75$ ) hay không bị hóa mềm (khi  $K_M > 0,75$ ). Qua đó, có thể dự đoán, đề phòng ảnh hưởng xấu của nước tới khả năng chịu tải, tới sự biến dạng của công trình trong quá trình thi công hay khai thác sau này.

Hệ số hóa mềm đối với các loại vật liệu nung (thiếu kết), hoặc vật liệu trên cơ sở chất kết dính vô cơ như xi măng portland thì hệ số hóa mềm phản ánh mức độ phản ứng, cũng như khuyết tật về cấu trúc vi mô của hệ vật liệu. Vật liệu có hệ số hóa mềm càng cao thì phản ánh mức độ phản ứng tốt hơn, sự hoàn thiện về cấu trúc bền vững hơn của vật liệu. Đối với vật liệu đặc biệt như thép, kính, có thể coi độ rỗng bằng không, vật liệu hoàn toàn đặc và không hút nước. Do đó khi ngâm bão hòa nước, nước hoàn toàn không ảnh hưởng tới các liên kết trong cấu trúc vật liệu, hệ hóa mềm bằng 1.

Trong hệ geopolimer, các vật liệu thành phần được chế tạo từ những vật liệu mịn như bùn đỏ, tro bay.. có độ rỗng xốp tương đối lớn. Khi sử dụng phương pháp tạo hình ép bán khô với độ ẩm thích hợp, có thể tháo khuôn ngay và mẫu thử đã có một cường độ viên gạch mộc ban đầu (liên kết cơ học lèn chặt) khi tạo hình, chưa hề có liên kết hóa học do phản ứng geopolimer hóa. Liên kết cơ học do lèn chặt tạo hình dễ dàng bị phá hủy khi mẫu bão hòa nước, hệ số hóa mềm bằng không. Vì vậy để phản ánh đúng bản chất cường độ do liên kết hóa học của quá trình tổng hợp geopolimer thì cần sử dụng hệ số hóa mềm để đánh giá cường độ nén ở trạng thái bão hòa nước. Do đó có thể nói, hệ số hóa mềm phản ánh mức độ liên kết hóa học của phản ứng geopolimer hóa, mức độ hoàn thiện cấu trúc của sản phẩm geopolimer.

Trong điều kiện thí nghiệm của luận án, chỉ tiêu hệ số hóa mềm của gạch xây không nung geopolimer từ bùn đỏ được đề xuất giá trị  $K_M > 0,8$  [80].

#### *e, Kiểm dư và chỉ số pH của sản phẩm*

Tính chất của geopolimer có rất nhiều ưu điểm như cường độ cao, đóng rắn nhanh, có khả năng chịu nhiệt tốt hơn bê tông xi măng Portland truyền thống. Nguyên liệu chế tạo đa dạng, có thể sử dụng các nguyên liệu từ phế thải công nghiệp nên giá thành tương đối rẻ. Tuy nhiên kiểm hoạt hóa thường được sử dụng để tổng hợp geopolimer là các loại kiềm cao (Na, K...). Sản phẩm phản ứng của geopolimer luôn luôn dư một lượng kiềm nhất định, có thể thoát ra bề mặt của sản phẩm. Nếu các sản

phẩm geopolymer sử dụng trong các môi trường có tiếp xúc với nước hoặc ẩm ướt thì kiềm dễ bị hòa tan và chiết kiềm vào môi trường ảnh hưởng tới sức khỏe con người và môi trường và đó luôn là nhược điểm của hệ vật liệu này.

Theo TCVN 7629:2007 về “ngưỡng chất thải nguy hại”, tiêu chuẩn này quy định về ngưỡng nguy hại đối với chất thải có tính kiềm  $\text{pH} \geq 12,5$ . Còn theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 14:2008/BTNMT “nước thải sinh hoạt” của bộ tài nguyên môi trường quy định chỉ số pH tối đa cho phép nước thải sinh hoạt là từ  $5 \div 9$ . Theo quy định của quy chuẩn kỹ thuật quốc gia của bộ y tế QCVN 01:2009/BYT về “chất lượng nước sạch sử dụng cho mục đích sinh hoạt”, thì ngưỡng giới hạn độ pH từ  $6 \div 8,5$ . Một số tài liệu thì cho rằng, đối với tính kiềm của nước, chất thải có độ pH nhỏ hơn 9,5 được coi là an toàn cho con người khi tiếp xúc với da. Vật liệu geopolymer hiện nay cũng chưa có tài liệu nào đưa ra giới hạn về hàm lượng kiềm dư của sản phẩm để đảm bảo an toàn cho việc sử dụng. Kiềm dư có thể đánh giá thông qua giá trị độ pH của geopolymer, độ pH phản ánh mức độ phản ứng, thành phần kiềm đã tham gia vào liên kết cấu trúc vật liệu, độ pH nhỏ thì kiềm dư nhỏ. Trong quá trình thi công gạch xây hoặc quá trình khai thác sử dụng sản phẩm gạch xây geopolymer, cần phải tiếp xúc trực tiếp hoặc gián tiếp với viên gạch, nên cần khống chế lượng kiềm dư thông qua giá trị độ pH của geopolymer. Giá trị độ pH của geopolymer trong nghiên cứu đề xuất tối đa là 9,5.

Từ các phân tích trên và thực tế nghiên cứu của luận án cho phép đề xuất các chỉ tiêu kỹ thuật của gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai. Đề xuất các yêu cầu kỹ thuật của gạch xây không nung từ bùn đỏ được trình bày trong Bảng 1.5.

**Bảng 1.5. Bảng đề xuất yêu cầu kỹ thuật của gạch xây không nung từ bùn đỏ**

| TT | Chỉ tiêu kỹ thuật | Đơn vị                  | Mức yêu cầu | Phương pháp thử   |
|----|-------------------|-------------------------|-------------|-------------------|
| 1  | Cường độ nén      | MPa                     | min 10      | TCVN 6477:2016    |
| 2  | Độ hút nước       | %                       | $8 \div 16$ | TCVN 6355-4:2009  |
| 3  | Độ thấm nước      | $\text{l/m}^2.\text{h}$ | max 16      | TCVN 6477:2016    |
| 4  | Hệ số hóa mềm     | -                       | min 0,8     | TCVN 7572-10:2006 |
| 5  | Độ pH             | -                       | max 9,5     | TCVN 9339:2012    |



## 1.4. Cơ sở khoa học chế tạo geopolymer từ bùn đỏ làm vật liệu xây

### 1.4.1. Cơ sở khoa học sử dụng bùn đỏ chế tạo geopolymer

Để chế tạo gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ ta cần phân tích rõ vai trò của  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cũng như điều kiện phản ứng để làm cơ sở lựa chọn các thông số thích hợp khi tổng hợp geopolymer.

Các nghiên cứu trên thế giới chỉ ra rằng: nguyên liệu có chứa aluminosilicate ở dạng vô định hình đều có thể geopolymer hóa được trong môi trường kiềm cao.

Bùn đỏ và tro bay nhiệt điện có thành phần chủ yếu là aluminosilicate, nguyên liệu chứa aluminosilicate đóng vai trò cung cấp thành phần Si và Al trong mạng lưới cấu trúc geopolymer. Nguyên liệu chứa thành phần aluminosilicate dùng để chế tạo vật liệu geopolymer yêu cầu phải có khả năng hòa tan tốt trong môi trường kiềm cao.

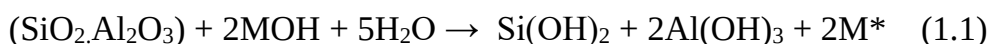
Để có cơ sở đưa ra phương pháp kích hoạt thành phần  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ bằng phương pháp chưng áp. Cần phải đưa ra cơ sở khoa học của các bước phản ứng, vai trò và điều kiện môi trường của các thành phần tham gia phản ứng geopolymer hóa, từ đó đặt ra giả thuyết khoa học cho nghiên cứu.

#### *a). Cơ sở khoa học sử dụng dung dịch kiềm trong chế tạo geopolymer:*

Đối với phản ứng geopolymer hóa, vai trò của dung dịch kiềm là rất quan trọng, chúng đóng vai trò hòa tan Si và Al từ vật liệu aluminosilicate rắn trong dung dịch kiềm mạnh:

##### Giai đoạn 1:

Khi nhào trộn nguyên liệu Si, Al (ví dụ như tro bay) với dung dịch kiềm alkali, ion  $\text{OH}^-$  của dung dịch xâm nhập vào hạt tro bay, làm liên kết Si-O-Si bị bẻ gãy tạo thành  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-$ .  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  được tạo thành tương tự như Si. Sự hòa tan Si và Al từ vật liệu ban đầu có thể được mô tả bởi phương trình hóa học (1.1).



Trong đó: M là Na hoặc K.

Trong dung dịch, sự hòa tan hóa học của thành phần Si, Al và vật liệu aluminosilicate nói chung thuận lợi khi ở trong khoảng giá trị pH cao, tỉ lệ hòa tan của các vật liệu này tăng khi pH dung dịch tăng. Ngoài ra tỉ lệ hòa tan của vật liệu aluminosilicate phụ thuộc vào kích thước hạt vì nó liên quan đến phản ứng hóa học di

1.4c).

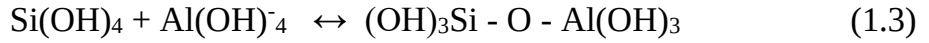


(b)

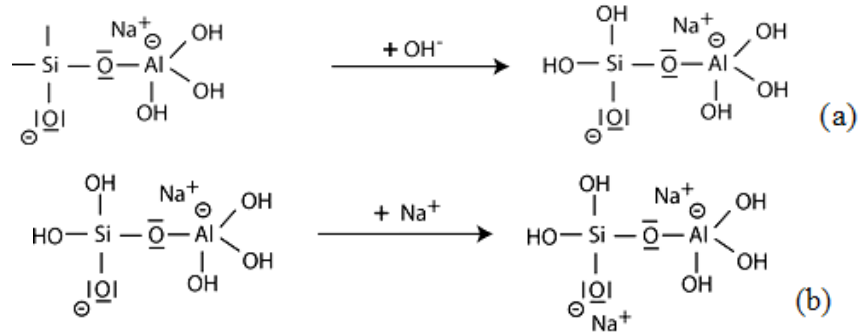
(c)

học (1.2),(1.3),(1.4).





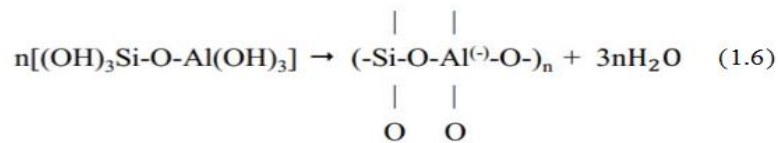
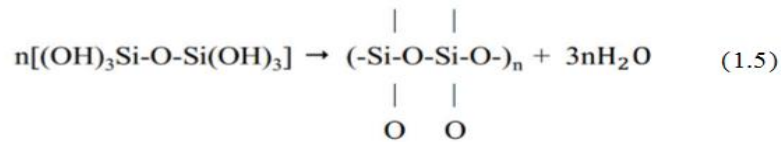
Sự tồn tại của các silicate hòa tan trong dung dịch kiềm của hệ polymer tăng cường thêm sự tạo thành các dạng monomer. Silicat hòa tan trong pha lỏng làm tăng nồng độ Si dịch chuyển chủ yếu ở phương trình (1.2) theo hướng hình thành nhóm Si-O-Si cũng như phương trình (1.3), (1.4) theo hướng hình thành các nhóm monomer cần thiết cho sự phát triển khung mạng geopolymer. Cơ chế hóa học của giai đoạn này theo [85] là: hình thành thêm các silanol nhóm Si-OH và cô lập của các phân tử ortho-sialate, đơn vị chính trong geopolymer hóa (Hình 1.5a). Phản ứng của siloxo cơ bản Si-O- với cation natri  $\text{Na}^+$  và sự hình thành chuỗi liên kết Si-O-Na (Hình 1.5b).



**Hình 1.5. Giai đoạn 2 của quá trình geopolymer hóa [85].**

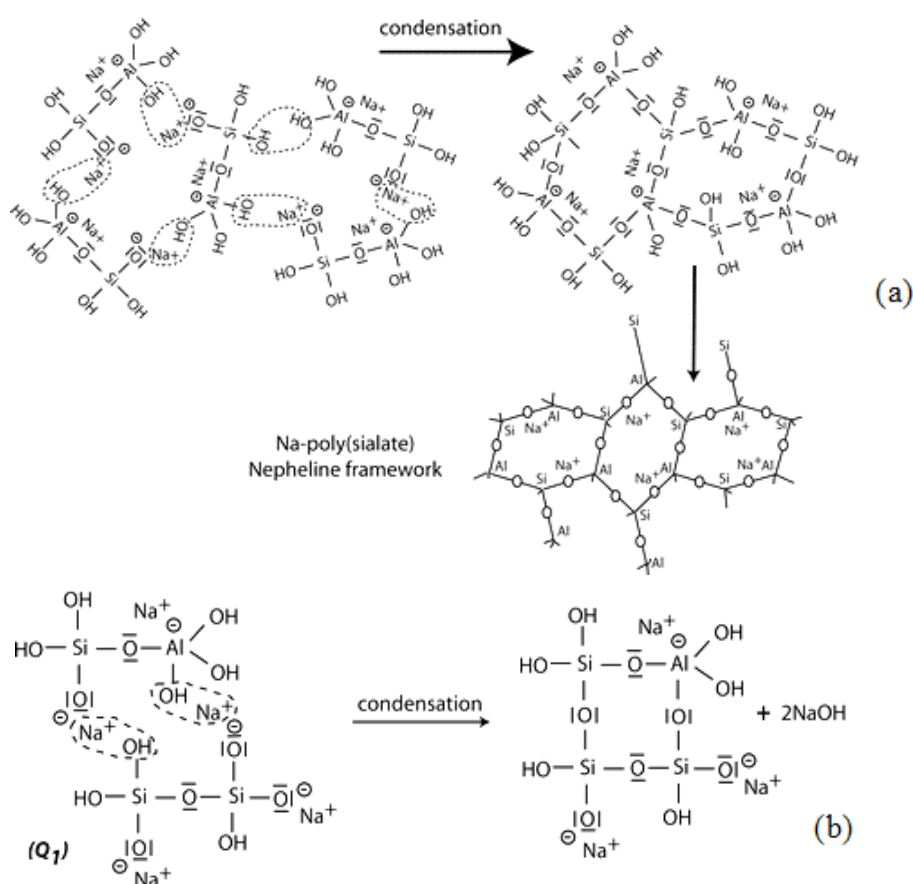
Giai đoạn 3: Quá trình đa trùng ngưng các monomer tạo thành khung mạng aluminosilicate 3 chiều.

Sự tăng nồng độ các monomer trong pha lỏng ảnh hưởng đến sự đa trùng ngưng của chúng, do đó dẫn đến sự phát triển của một khung mạng 3 chiều của tứ diện  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{AlO}_4$  được liên kết luân phiên bằng các ion oxy, được mô tả bằng phương trình hóa học (1.5), (1.6).



Phản ứng đa trùng ngưng tạo liên kết hóa học trong các tiền chất geopolymer bằng cách loại bỏ đồng thời các phân tử nước. Quá trình này được gọi là sự trùng ngưng.

Các monomer có thể phản ứng với mỗi nhóm  $\text{OH}^-$  tạo thành các chuỗi phân tử hoặc các vòng phân tử và kết quả là tạo ra khung mạng không gian 3 chiều. Sự tham gia của các ion  $\text{Al}^{3+}$  vào trong mạng Geopolymer bằng bốn phối trí với oxy tạo ra sự mất cân bằng điện tích. Do đó sự hấp thụ các ion ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...) trong các lỗ hổng cấu trúc gần khu vực các ion  $\text{Al}^{3+}$  để cân bằng điện tích trong mạng. Theo [85] cơ chế phản ứng bao gồm: cô đặc giữa các phân tử ortho-sialate, nhóm  $\text{Si-ONa}$  và nhôm hydroxyl  $\text{Al-OH}$ , với kiềm  $\text{NaOH}$  tạo ra các cấu trúc cyclo-tri-sialate, theo đó  $\text{NaOH}$  kiềm được giải phóng và phản ứng lại một lần nữa và thêm nhiều cô đặc  $\text{Na-poly(sialate)}$  vào trong khung mạng (Hình 1.6a).

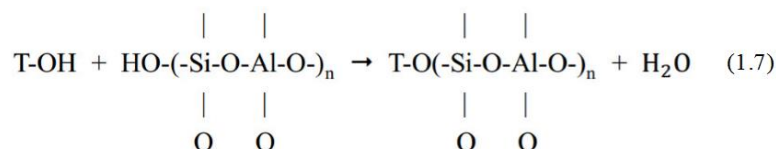


**Hình 1.6. Giai đoạn 3 của quá trình geopolymer hóa [85].**

Khi có sự hiện diện của các ion kiềm ( $\text{Na}^+$  polysiloxonate) một lần nữa được ngưng tụ giữa di-siloxonate ( $\text{Q}_1$ ) và phân tử ortho-sialate, các nhóm phản ứng  $\text{Si-ONa}$ ,  $\text{Si-OH}$  và nhôm hydroxyl  $\text{OH-Al-}$ , tạo ra các cấu trúc vòng ortho-sialate-disiloxo, theo đó  $\text{NaOH}$  kiềm được giải phóng (Hình 1.6b).

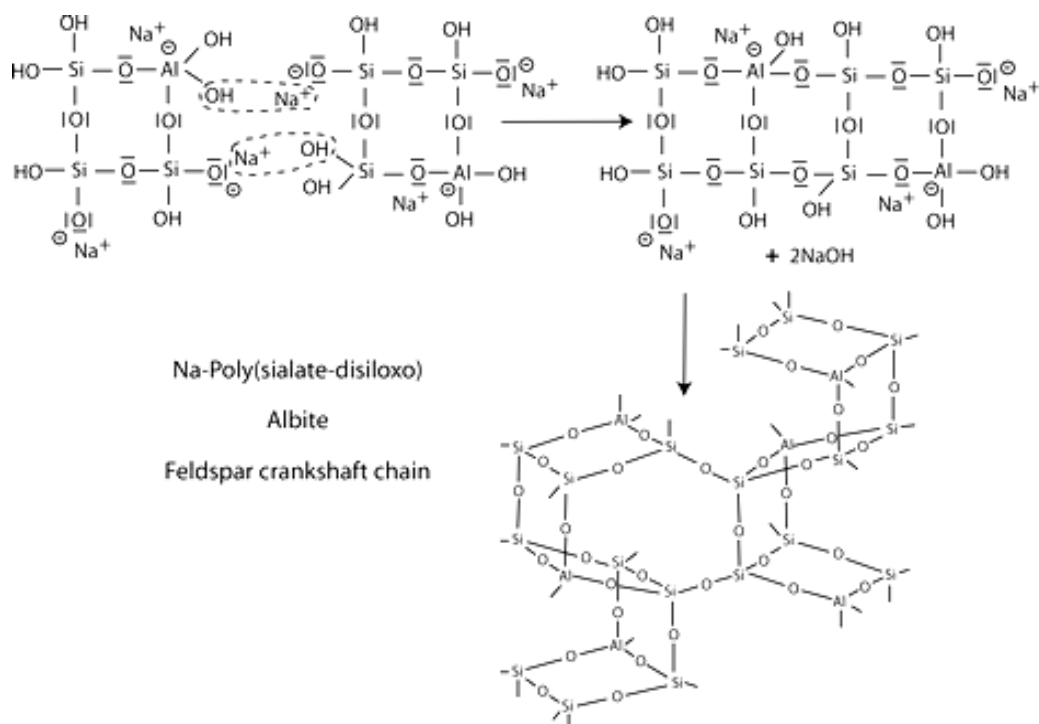
Giai đoạn 4: Liên kết các hạt rắn vào mạng Geopolymer và đóng rắn toàn bộ hệ thống trong cấu trúc polymer rắn cuối cùng.

Khi cấu trúc polymer được phát triển trong pha lỏng, nó đi qua các bề mặt hoạt hóa của các hạt rắn nơi có thể tạo liên kết với các hạt không hòa tan trong cấu trúc polymer cuối cùng theo phương trình hóa học (1.7).



Trong đó: T là Si hoặc Al.

Các vị trí bề mặt hoạt hóa của các hạt rắn, nơi có nhóm T-OH trong phương trình (1.7), đó là nhóm silanol (Si=OH) và aluminol (Al-OH). Nó có thể là các chuỗi phân tử hoặc vòng phân tử lớn trong cấu trúc polymer tạo nên loại liên kết Si-O-Si hoặc Si-O-Al ở các vị trí này, liên kết các hạt không tan trong mạng polymer. Sau đó, đóng rắn mạng lưới polymer, lượng nước thừa xuất hiện được loại bỏ từ các mạng polymer trong suốt quá trình gia công, dưỡng hộ, tạo cho vật liệu có cường độ và độ bền. Theo [85] giai đoạn này tiếp tục có sự cô đặc thành Na-poly(sialate-disiloxo) tạo thành khung mạng điển hình của geopolymer (Hình 1.7).



**Hình 1.7. Giai đoạn 4 của quá trình geopolymer hóa [85].**

Như vậy có thể tóm tắt lại vai trò của kiềm là hòa tan vật liệu Si và Al, tham gia liên kết vào cấu trúc geopolymer, cân bằng điện tích ở các lỗ trống trong mạng lưới khung mạng tạo thành cấu trúc bền vững của geopolymer. Nồng độ dung dịch kiềm càng cao thì khả năng hòa tan thành phần Si và Al càng cao, phản ứng geopolymer cũng diễn ra mạnh hơn. Tuy nhiên nồng độ dung dịch kiềm càng cao thì sản phẩm phản ứng luôn tồn tại một lượng kiềm dư lớn.

*b). Cơ sở khoa học về các vật liệu thành phần đối với phản ứng geopolymer hóa:*

Oxit silic là một hợp chất hóa học còn có tên gọi khác là silica có công thức hóa học là  $\text{SiO}_2$  và là một oxit axit yếu. Phân tử  $\text{SiO}_2$  không tồn tại ở dạng đơn lẻ mà liên kết lại với nhau thành phân tử rất lớn. Silica có hai dạng cấu trúc là dạng tinh thể và vô định hình, vì nó là một oxit axit nên  $\text{SiO}_2$  sẽ cho phản ứng với kiềm. Đối với dạng cấu trúc tinh thể như thạch anh, tridimite, cristobalite... chỉ cho phản ứng với kiềm ở nhiệt độ cao tạo muối silicate, tuy nhiên với dạng vô định hình do trong cấu trúc phân tử của  $\text{SiO}_2$  có các nhóm hydroxyl-OH nên sẽ dễ dàng cho phản ứng với kiềm ở nhiệt độ và áp suất khí quyển. Nên có thể nói cấu trúc vô định hình là một dạng hoạt tính của oxit silic.

Nhôm oxit là một hợp chất hóa học của nhôm và oxy với công thức là  $\text{Al}_2\text{O}_3$  còn có tên gọi khác là alumina. Oxit nhôm là một oxit lưỡng tính nên có thể tác dụng với cả axit và kiềm. Tuy nhiên do ion nhôm có điện tích lớn, bán kính ion nhỏ nên lực hút giữa ion nhôm và ion oxy rất mạnh, tạo nên liên kết rất bền vững. Do vậy nên oxit nhôm trơ hóa học ở nhiệt độ và áp suất thường. Cũng như silic oxit hoạt tính, nhôm hoạt tính cần phải có các nhóm hydroxyl trong cấu trúc thì mới có thể dễ dàng cho phản ứng với kiềm hoặc axit.

Hoạt tính của oxit silic và oxit nhôm thể hiện ở khả năng tham gia phản ứng, tuy nhiên mỗi phương pháp thí nghiệm khác nhau lại quy định điều kiện gia công, môi trường phản ứng khác nhau. Vì vậy để có cơ sở đánh giá khả năng tham gia phản ứng của oxit silic và oxit nhôm luận án đã tham khảo một số tiêu chuẩn hiện hành: tiêu chuẩn Việt Nam TCVN 7572-19: 2006 - Xác định hàm lượng silic oxit vô định hình (hàm lượng oxit silic hòa tan trong dung dịch kiềm), TCVN 7572-14:2006 - Xác định khả năng phản ứng kiềm silic. Hoặc có thể tham khảo thêm các tiêu chuẩn khác như TCVN 141:2008, TCVN 9191:2012, TCVN 7131:2002.

Geopolymer là các hợp chất vô cơ có cấu trúc không gian, sợi hoặc tấm, liên kết chính (chủ yếu là cộng hóa trị và Val der Waals). Trong cấu trúc của polymer vô cơ từ oxyt  $\text{SiO}_2$ , khả năng tạo mạch polymer là do các nguyên tử tạo thủy tinh như (Si) có khả năng liên kết trực tiếp với nhau (Si-Si) hoặc liên kết qua các oxy cầu (Si-O-Si). Trường hợp liên kết qua các oxy cầu, mạch polymer có thể biểu diễn qua các liên kết đa diện phối trí, tạo mạng không gian ba chiều. Các ion của các oxyt biến tính như  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ... không tạo mạch, nằm trong lỗ trống các đa diện phối trí. Theo giả thiết của Zachariasen, mô hình cấu tạo của tinh thể, geopolymer và thủy tinh quartz ( $\text{SiO}_2$ ) thì các tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  tạo lưới không gian liên tục trong không gian ba chiều, mỗi nguyên tử silic (Si) liên kết với bốn nguyên tử oxy tạo đa diện phối trí  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Mỗi nguyên tử oxy liên kết với hai nguyên tử silic tạo “oxy cầu” nối hai tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Các tứ diện liên kết tạo mạng lưới không gian. Tuy vậy khác với tinh thể trong geopolymer ở trạng thái vô định hình, quy luật định hướng của các tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  trong geopolymer bị phá hủy do góc liên kết Si-O-Si bị biến đổi và tạo mạng lưới không gian liên tục nhưng không có trật tự. Với thành phần phức tạp hơn khi trong thành phần có chứa các thêm những oxyt của các ion biến tính (như  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ). Theo Warren thì sẽ có một số oxy cầu bị bẻ gãy tạo những lỗ trống, các ion biến tính ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ) lấp vào những lỗ trống này, tạo liên kết với các oxy “không cầu” bằng liên kết ion và cân bằng điện tích mạng lưới.

Tương tự như mạch cacbon (C) trong chất hữu cơ, silic cũng có khả năng tạo mạch liên kết polymer, mạch polymer trên cơ sở  $\text{SiO}_2$  có thể có các nguyên tử Si liên kết trực tiếp với nhau hoặc thông qua “oxy cầu”. Khi có mặt các ion kiềm hoặc kiềm thổ ( $\text{R}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), mạch liên kết polymer O-Si của polymer trên cơ sở  $\text{SiO}_2$  bị đứt, tạo nên những oxy “không cầu”, mạch polymer bị ngắt lại. Các ion kiềm và kiềm thổ không giúp tạo mạch polymer, chúng được gọi là các ion biến tính.

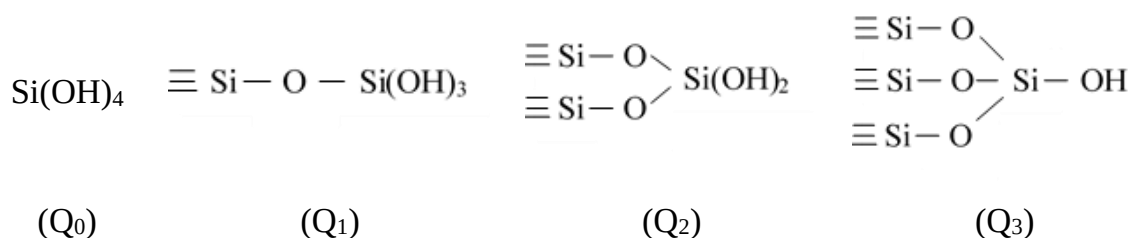
Oxyt nhôm ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) được gọi là oxyt trung gian do có thể tạo mạch polymer hoặc không. Bản thân  $\text{Al}_2\text{O}_3$  không phải oxyt có khả năng tạo mạch polymer độc lập. Khi tương tác với oxyt silic, nếu các ion  $\text{Al}^{3+}$  có số phối trí 6, tạo bát diện  $[\text{AlO}_6]^{9-}$ , chúng sẽ không tự tạo mạch polymer riêng biệt, mà cũng không giúp gì cho liên kết mạch polymer của các tứ diện  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , chúng đóng vai trò các ion biến tính. Trong hợp chất với  $\text{SiO}_2$ ,

với hàm lượng đủ thấp, một phần  $\text{Al}^{3+}$  có số phối trí 4, tạo đa diện  $[\text{AlO}_4]^{5-}$ , chúng có thể thay thế  $\text{Si}^{4+}$  trong mạch nối liên kết mạch polymer. Trong trường hợp này  $\text{Al}_2\text{O}_3$  là các oxyt có tạo mạch polymer. Một điện tích âm dư so với  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  được bù trừ bởi các ion biến tính +1 ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) hoặc cứ hai tứ diện  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  liên kết với một ion  $\text{Ca}^{2+}$  làm mạng lưới polymer trung hòa về điện tích, mạch polymer bền vững.

Từ các phân tích trên có thể nhận định rằng vai trò của các oxyt silic là rất quan trọng, oxyt silic hòa tan trong thành phần của nguyên liệu chế tạo geopolimer quyết định đến sự hình thành liên kết và cơ tính của vật liệu. Silic có khả năng liên kết trực tiếp với nhau (Si-Si) hoặc liên kết qua các oxy cầu (Si-O-Si). Khi liên kết qua các oxy cầu, mạch polymer có thể biểu diễn qua các liên kết đa diện phối trí, tạo mạng không gian ba chiều. Các ion của các oxyt biến tính như  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ... không tạo mạch, nằm trong lỗ trống các đa diện phối trí.

#### 1.4.2. Ảnh hưởng của điều kiện nhiệt độ, áp suất đến quá trình hoạt hóa

Xét trong hệ  $\text{SiO}_2$  và dung dịch kiềm  $\text{NaOH}$  ở điều kiện chung áp trong nồi áp suất lớn ( $9 \div 10$  atm hoặc cao hơn) ở nhiệt độ  $200^\circ\text{C} \div 250^\circ\text{C}$  ở điều kiện nồi kín, nhiệt độ và áp suất cao, hơi nước bão hòa,  $\text{NaOH}$  không bị bay hơi, và các nguyên liệu Si và Al sẽ được hòa tan nhanh và nhiều hơn vào xút  $\text{NaOH}$ , làm tốc độ đông rắn và tăng hiệu suất của phản ứng geopolimer hóa. Trong dung dịch hòa tan này, tùy thuộc vào độ pH, nhiệt độ và nồng độ hòa tan Si và Al, các nhóm  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  có thể tồn tại độc lập (hòa tan hoàn toàn) hoặc liên kết với nhau tạo thành các mạch polymer hóa (các oxy cầu liên kết tạo mạch polymer có thể ký hiệu là  $\text{Q}_0$ ,  $\text{Q}_1$ ,  $\text{Q}_2$ ,  $\text{Q}_3$  với 0,1,2,3 là chỉ số oxy cầu trong cấu trúc). Trong dung dịch nước hình thành các micel và khả năng hấp thụ ion do sự phân ly của các nhóm  $-\text{OH}$  này:



Các loại polymer không đồng nhất, chúng có thể mạch thẳng hoặc chuỗi, được đặc trưng bởi số oxy cầu. Các ion polysialate đã xác định có tới 12 nguyên tử Si. Các loại polymer này có sự cân bằng nhiệt động. Qua các phân tích trên thì ta có thể thấy

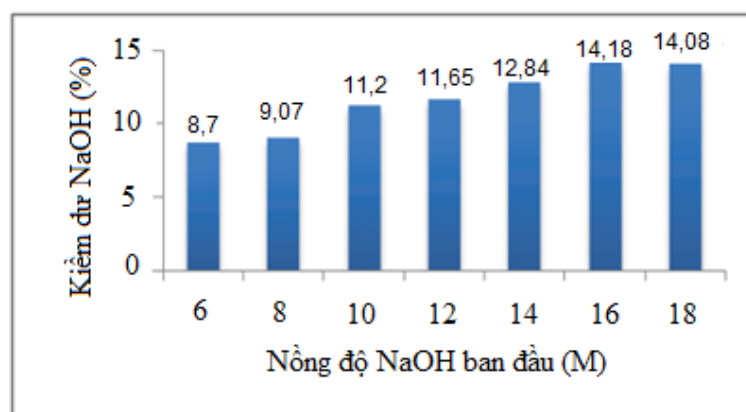


rằng, giai đoạn hòa tan nguyên liệu Si và Al ban đầu trong dung dịch kiềm là rất quan trọng, hàm lượng, tốc độ hòa tan Si và Al trong kiềm có thể ảnh hưởng rất lớn đến phản ứng geopolymer hóa, đặc biệt là trong điều kiện dưỡng hộ chung áp Autoclave.

Mức độ hòa tan của silic (Si) nó quyết định đến phản ứng geopolymer hóa. Mức độ tham gia vào phản ứng geopolymer hóa của nguyên liệu Si và Al có thể được đánh giá thông qua hàm lượng oxyt silic và oxyt nhôm hòa tan trong dung dịch kiềm cao NaOH. Trong một điều kiện ở nhiệt độ và áp suất cụ thể thì chỉ có những thành phần aluminosilicate trong các nguyên liệu hòa tan được trong môi trường kiềm mới xảy ra được phản ứng geopolymer hóa, để tạo các liên kết đặc trưng poly sialate bền vững của vật liệu geopolymer. Bên cạnh đó các dạng liên kết cơ bản poly sialate của geopolymer còn phụ thuộc vào hàm lượng Si và Al tham gia vào cấu trúc thông qua tỷ lệ Si/Al, mỗi dạng poly sialate cơ bản này lại cho vật liệu geopolymer một đặc tính kỹ thuật khác nhau và tạo nên tính ứng dụng rất riêng của loại vật liệu này.

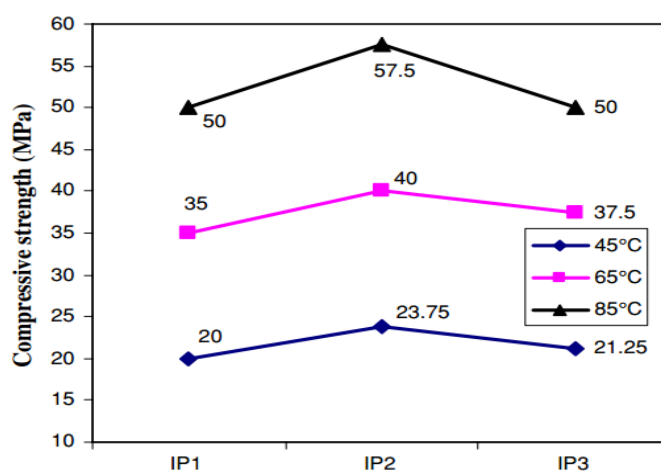
Geopolymer có các tính chất như cường độ cao, bền vững, nguyên liệu sử dụng rất đa dạng, giá thành rẻ. Tuy nhiên đặc trưng của loại vật liệu này là luôn tồn tại một lượng kiềm dư. Mặc dù sử dụng kiềm hoạt hóa với nồng độ kiềm cao thì cường độ nén càng cao, nhưng kiềm dư chiết ra càng nhiều. Kiềm dư này có thể ảnh hưởng đến môi trường sử dụng cũng như sức khỏe của người sử dụng. Vì vậy hiện nay việc nghiên cứu các biện pháp giảm kiềm tự do cũng đang được thực hiện rộng rãi, phương pháp dưỡng hộ chung áp ngày càng được nghiên cứu phổ biến hơn.

Theo N. A. M. Sani [54] và E. N. Kani [36] việc dư kiềm nhiều có thể là do lượng kiềm đưa vào nhiều, hoặc là do mức độ hoạt tính của nguyên liệu thấp dẫn tới kiềm không phản ứng. Hoặc là có phản ứng nhưng hình thành nên các liên kết yếu với  $\text{Na}^+$  trong cấu trúc GP. Việc tổng hợp GP ở hàm lượng NaOH cao hơn cho tỷ lệ phần trăm NaOH dư trong cao hơn (Hình 1.8), dẫn đến hiện tượng phủ “phần trắng” trên bề mặt mẫu. Lượng kiềm dư càng nhiều càng ảnh hưởng xấu đến các tính chất GP cũng như hạn chế ứng dụng của các sản phẩm.



**Hình 1.8. Lượng NaOH dư tương ứng với nồng độ NaOH đưa vào [54]**

Nghiên cứu của E. N. Kani [36] với nguyên liệu chính là pozzolan tự nhiên và NaOH tinh khiết 90%, trong nghiên cứu của mình tác giả đã sử dụng ba mức tỷ lệ mol  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  khác nhau 0,92 ; 1,08 và 1,23. Mẫu được dưỡng hộ ở các nhiệt độ khác nhau trong 20 giờ, kết quả cường độ nén 7 ngày cho thấy mẫu ở tỷ lệ mol  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  là 1,08 có cường độ nén cao nhất (Hình 1.9). Điều này cho thấy việc sử dụng quá nhiều hoặc quá ít lượng kiềm hoạt hóa là đều không có lợi cho việc phát triển cường độ. Do đó cần khảo sát và lựa chọn tỷ lệ hoạt hóa phù hợp, điều này vừa giúp phản ứng xảy ra tốt hơn vừa giúp hạn chế phần một lượng kiềm dư sau phản ứng.

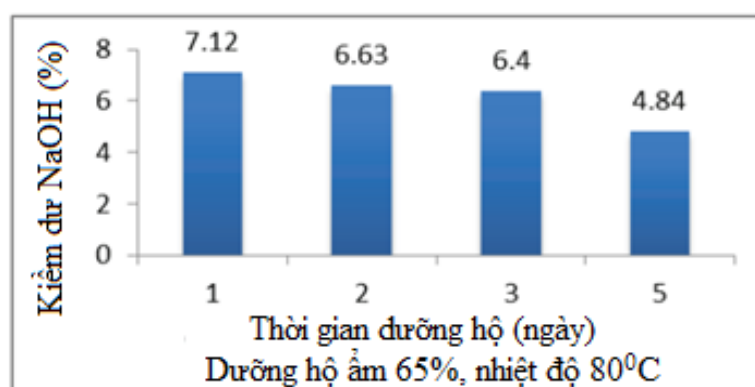


**Hình 1.9. Cường độ nén GP 7 ngày trong nghiên cứu của Kani [36]**

Những năm gần đây đã có những nghiên cứu nói về việc giảm hiện tượng phủ “phân trắng” trên bề mặt mẫu bằng phương pháp dưỡng hộ nhiệt. Năm 2017, nghiên cứu của E. Najafi Kani và cộng sự về việc kiểm soát hiện tượng phân trắng (kết tủa cacbonat khi để mẫu vật trong môi trường tự nhiên, một biểu hiện của việc dư kiềm) trong sản phẩm Geopolymer chế tạo từ pozzolan tự nhiên [36] cũng đã nói về vấn đề

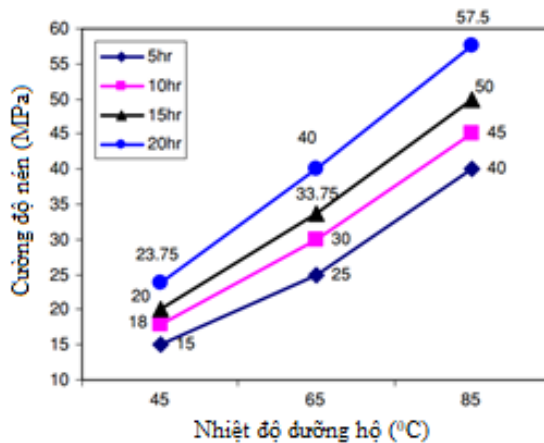
này. Tác giả đã sử dụng hai phương pháp để kiểm soát lượng kiềm tự do. Một là bổ sung vào phối liệu các phụ gia khoáng giàu nhôm khác (xi, metakaoline, các xi măng aluminate khác) để tăng các liên kết có mặt của Al. Hai là áp dụng dưỡng hộ nhiệt để nâng cao mức phản ứng của pozzolan tự nhiên. Kết quả mang lại cho thấy việc bổ sung nguyên liệu có hàm lượng nhôm oxit cao sẽ giúp sản phẩm giảm được hiện tượng phấn trắng trong không khí tốt hơn. Đồng thời kết quả của phương pháp dưỡng hộ nhiệt mang lại cũng rất khả quan, vì khi để mẫu trong không khí, kết tủa trắng của mẫu này đã giảm đáng kể so với mẫu không bổ sung phụ gia, không dưỡng hộ nhiệt.

Điều kiện dưỡng hộ thủy nhiệt (dưỡng hộ trong môi trường ẩm hơi nước ở các nhiệt độ khác nhau, áp suất thường) trong nghiên cứu năm 2008 của N. A. M. Sani [54]. Là một cách hiệu quả để phát triển cấu trúc GP thích hợp vì kết quả trong điều kiện dưỡng hộ này trong 5 ngày cho tỷ lệ phần trăm NaOH dư trong geopolymer giảm dần so với không dưỡng hộ nhiệt và thấp nhất đạt 4,84% (Hình 1.10). Bên cạnh việc xác định kiềm dư, tác giả còn đưa ra các giải thích về lượng kiềm dư trong mẫu đồng thời đề xuất phương pháp giảm lượng kiềm dư đó đó là phương pháp dưỡng hộ thủy nhiệt.

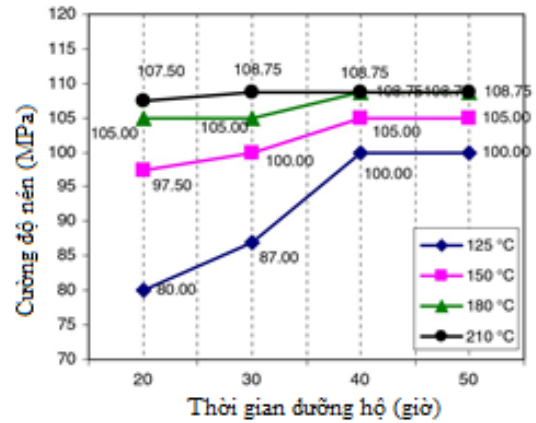


**Hình 1.10. Lượng kiềm dư NaOH theo thời gian trong nghiên cứu của Sani [54]**

Nghiên cứu của E. N. Kani và cộng sự (2007) khảo sát sự ảnh hưởng của dưỡng hộ chung áp trong Autoclave đến sự phát triển cường độ của geopolymer từ xi lò cao và puzolan tự nhiên [35]. Trong nghiên cứu này tác giả đã chỉ ra được những tính chất vượt trội của sản phẩm sau khi chung áp so với dưỡng hộ ở điều kiện thường và dưỡng hộ thủy nhiệt. Cụ thể như về sự phát triển cường độ, sau dưỡng hộ thủy nhiệt (7 ngày) cao nhất là 57,5 MPa (Hình 1.11), sau dưỡng hộ autoclave (30 giờ) cường độ nén của mẫu đã tăng lên đến 108,75 MPa (Hình 1.12).



**Hình 1.11. Sự phát triển cường độ GP khi dưỡng hộ thủy nhiệt [35]**



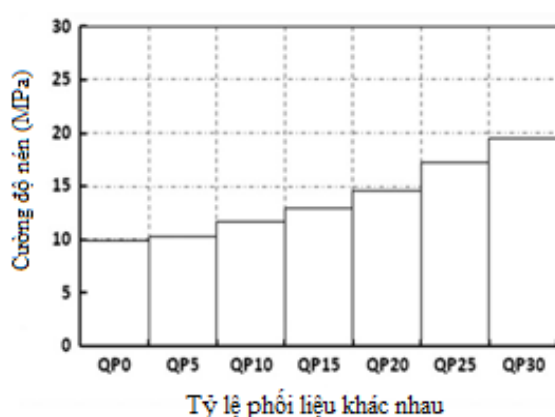
**Hình 1.12. Sự phát triển cường độ GP khi dưỡng hộ autoclave [35]**

Khi phân tích thành phần về tỷ lệ mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  trong sản phẩm geopolymer trong nghiên cứu này [35], kết quả cho thấy tỷ lệ mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  của mẫu khi dưỡng hộ thủy nhiệt và khi dưỡng hộ autoclave gần giống với mẫu nguyên liệu đã chuẩn bị ban đầu hơn, đặc biệt là mẫu autoclave. Họ kết luận rằng phản ứng đã tạo gel tốt, các thành phần Al và Si từ nguyên liệu hầu như tham gia phản ứng gần như hoàn toàn trong môi trường dưỡng hộ chưng áp autoclave. So sánh với mẫu dưỡng hộ trong môi trường tự nhiên sau 28 ngày thì mẫu tự nhiên có xuất hiện các vết nứt tế vi. Điều này càng khẳng định dưỡng hộ ở điều kiện chưng áp làm tăng độ bền nén của vật liệu và cải thiện cấu trúc loại bỏ được các vết nứt tế vi. Điều này cũng hoàn toàn phù hợp với kết quả nghiên cứu khác của W. M. Kriven [70], dưỡng hộ trong autoclave ở 1000 psi, 80°C trong 24h, và tác giả kết luận rằng dưỡng hộ chưng áp giúp phản ứng xảy ra triệt để và hoàn toàn hơn. Tuy nhiên nghiên cứu này không chỉ rõ kết quả về ảnh hưởng của chế độ dưỡng hộ nhiệt, áp suất hay thời gian dưỡng hộ.

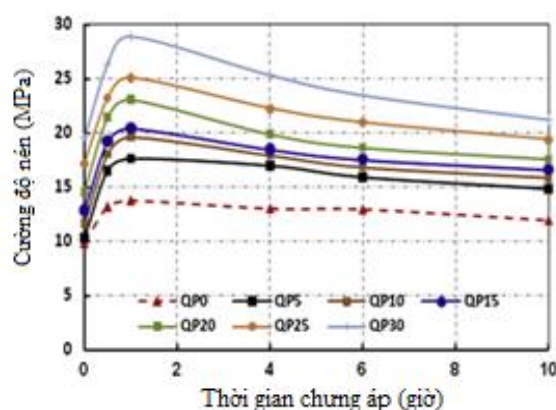
Một nghiên cứu khác của Bassel Hanayneh vào năm 2014 sử dụng nguyên liệu kaolinite [14] cũng đã một lần nữa khẳng định ưu điểm của việc dưỡng hộ autoclave. Tác giả đã khảo sát ba chế độ dưỡng hộ nhiệt khác nhau. Một là dưỡng hộ chuẩn, tức là sấy khô mẫu như cách thức thông thường ở 80°C. Hai là dưỡng hộ mẫu trong autoclave ở 80°C, 2 atm khi chưa sấy khô mẫu, sau dưỡng hộ sẽ sấy mẫu ở 80°C. Ba là sấy khô mẫu ở 80°C trước, sau đó sẽ dưỡng hộ mẫu trong autoclave ở 80°C, 2atm và cuối cùng sẽ tiếp tục sấy mẫu ở 80°C. Như cơ sở đã khẳng định từ trước, hai mẫu dưỡng hộ trong

autoclave có các tính chất cơ lý tốt hơn và đặc biệt là mẫu ở phương pháp dưỡng hộ thứ ba. Kết quả cho thấy cường độ nén của GP tăng 25% so với không chưng áp.

Không chỉ trong vật liệu GP, cả trong vật liệu kích hoạt kiềm cũng vậy, dưỡng hộ trong autoclave cũng là một lựa chọn để nâng cao các tính chất của sản phẩm. Như trong nghiên cứu của A. M. Ngoai về vấn đề chưng áp chất kết dính xi kiềm hoạt tính với bột thạch anh [12], vai trò dưỡng hộ autoclave tạo môi trường quan trọng trong việc thúc đẩy phản ứng của hỗn hợp khảo sát. Dẫn đến một kết luận như cơ sở đã đưa ra, dưới điều kiện áp suất và nhiệt độ cao, cả hệ AAS và AAS/QP (xi kiềm hoạt tính/bột cát) đều cho kết quả tốt hơn. Chính xác hơn đó là sự cải thiện cường độ nén của các mẫu hoạt tính kiềm từ quá chưng hấp là kết quả của sự hình thành hydrat canxi silic bao gồm tobermorite (Hình 1.13 và Hình 1.14). Trên Hình 1.14 cường độ tại 1h là cao nhất, sau đó qua các thời gian dưỡng hộ cường độ lại giảm nhưng lại cao hơn cường độ ban đầu và cao hơn cường độ 28 ngày của mẫu ở nhiệt độ phòng. Cũng trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ cho thấy cường độ nén của mẫu qua các thời gian dưỡng hộ nhiệt đều tăng (0÷10h) (Hình 1.14), cao nhất là ở 1h, càng về sau thì cường độ giảm nhưng vẫn cao hơn cường độ ban đầu. Như vậy việc tăng thời gian dưỡng hộ đã giúp cho phản ứng triệt để hơn, tạo gel tốt hơn, dẫn đến việc tăng cường độ nén của mẫu. Kết quả trong nghiên cứu này chỉ ra rằng thời gian dưỡng nhiệt chỉ có tác dụng khi dưỡng nhiệt ở nhiệt độ cao (50°C hoặc 70°C), và không có ảnh hưởng nhiều khi dưỡng nhiệt ở nhiệt độ thấp như 30°C.



**Hình 1.13. Cường độ của GP ở tuổi 28 ngày ở nhiệt độ phòng [12]**



**Hình 1.14. Cường độ của GP dưỡng hộ bằng autoclave [12]**

Với phối liệu là tro bay, cát tiêu chuẩn và dung dịch kiềm kích hoạt NaOH, nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ, C.D. Atis và cộng sự đã kết luận trong nghiên

cứu của mình rằng khi tăng thời gian dưỡng hộ thì cường độ nén, độ bền uốn cũng tăng nhưng còn phụ thuộc vào dung dịch hoạt hóa và nhiệt độ. Nghiên cứu này được thực hiện vào năm 2015 để xác định ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ dưỡng hộ đến các thông số cơ lý của mẫu như cường độ nén, độ bền uốn [34]. Kết quả cường độ nén cao nhất đạt 120 MPa, độ bền uốn đạt 15 MPa khi sử dụng dung dịch NaOH 14%, nhiệt độ dưỡng hộ ở 115°C trong 24h. Với kết quả này tác giả khẳng định khi tăng nồng độ dung dịch kiềm hoạt hóa hay tăng nhiệt độ thì cường độ nén, độ bền uốn đều tăng nhưng không theo một quy luật nên vẫn chưa có sự kết luận rõ ràng.

Qua các nghiên cứu trên có thể thấy rằng để nâng cao các tính chất của geopolymer, các nhà khoa học trên thế giới đã lựa chọn biện pháp dưỡng hộ: sấy, thủy nhiệt và chưng áp trong autoclave. Chưng áp cho phép thúc đẩy phản ứng hòa tan oxit silic trong môi trường kiềm cũng như thúc đẩy phản ứng trùng ngưng. Do đó để nâng cao các tính chất của geopolymer thì chưng áp là một biện pháp dưỡng hộ phù hợp.

Các nghiên cứu trên thế giới về tổng hợp geopolymer dưỡng hộ chưng áp autoclave chủ yếu tập trung vào các nguyên liệu như puzolan tự nhiên, xỉ, metakaoline,... mà chưa có nghiên cứu nào về bùn đỏ công nghệ Bayer. Với mục tiêu của đề tài nghiên cứu sử dụng bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng để chế tạo gạch xây không nung hệ geopolymer. Mục đích tận dụng triệt để các thành phần có sẵn trong nguyên liệu, đặc biệt là lượng kiềm dư. Thì nghiên cứu này đã thực hiện các thí nghiệm khảo sát và đưa ra lựa chọn không bổ sung thêm kiềm vào để kích hoạt phản ứng, mà chỉ thêm nước nhào trộn tạo hình.

Bùn đỏ ở điều kiện thường thành phần  $\text{SiO}_2$  được xác định là không hòa tan, không có hoạt tính, không tham gia vào phản ứng. Vì vậy môi trường dưỡng hộ trong thiết bị chưng áp autoclave ở nhiệt độ và áp suất cao để kích hoạt các thành phần  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ để tham gia vào phản ứng geopolymer hóa. Các chế độ dưỡng hộ như nhiệt độ, áp suất, thời gian dưỡng hộ cần phải được nghiên cứu cụ thể để đưa ra các thông số phù hợp để đáp ứng sản phẩm có các tính chất cường độ nén, hệ số hóa mềm, kiềm dư, độ pH của geopolymer.

### 1.4.3. Giả thuyết khoa học

Khi lựa chọn nguyên liệu để chế tạo vật liệu geopolymer, ngoài điều kiện cần là nguyên liệu có chứa thành phần  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thì điều kiện đủ là phải có chứa  $\text{SiO}_2$  ở dạng hoạt tính (hòa tan được trong dung dịch kiềm). Trong quá trình geopolymer hóa thành phần oxit silic  $\text{SiO}_2$  là rất quan trọng, nó quyết định đến việc hình thành các liên kết của vật liệu geopolymer, oxit nhôm đóng vai trò là cung cấp các ion biến tính, không tự tạo mạch polymer độc lập (Al-O-Al) được mà chỉ có thể thay thế đồng hình nguyên tử Si trong mạch polymer (Si-O-Si).

Từ đó ta có thể đặt ra giả thuyết khoa học: geopolymer từ bùn đỏ chỉ có thể được hình thành khi bổ sung lượng oxit silic hòa tan trong phối liệu bằng cách sử dụng phụ gia khoáng hoặc áp dụng chế độ dưỡng hộ đặc biệt ở nhiệt độ cao áp suất cao.

Bùn đỏ có thành phần chủ yếu là aluminosilicate, vì vậy nó có thể đóng vai trò cung cấp Si và Al cho mạng cấu trúc Si-O-Al trong cấu trúc geopolymer. Tuy nhiên theo các nghiên cứu đi trước cho thấy  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ là trơ về mặt hóa học, không có hoạt tính, ở điều kiện thường không hòa tan trong dung dịch kiềm do đó không thể tham gia phản ứng geopolymer hóa. Để chế tạo được geopolymer từ bùn đỏ cần phải: bổ sung  $\text{SiO}_2$  hòa tan từ bên ngoài (như tro bay, silica fume...) hoặc sử dụng chế độ dưỡng hộ đặc biệt chung áp để kích hoạt  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ trở nên hoạt tính, tham gia vào phản ứng geopolymer hóa.

Trong điều kiện tại Việt Nam và mục tiêu nghiên cứu chế tạo gạch không nung từ bùn đỏ có cường độ nén đạt mức M10, hệ số hóa mềm  $K_M > 0,8$ . Nội dung khoa học chính là xác định mức độ hoạt tính của nguyên liệu Si và Al thông qua mức độ hòa tan của chúng trong dung dịch kiềm. Từ đó đánh giá lựa chọn các thông số về hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan trong nguyên liệu, hàm lượng kiềm cần thiết để sản phẩm đạt được các tính chất của geopolymer đã đặt ra.

✓ Mục tiêu tận dụng triệt để lượng kiềm dư trong thành phần bùn đỏ Tân Rai và xử lý phế thải, đề tài lựa chọn giải pháp nâng cao hàm lượng oxit silic hòa tan bằng cách bổ sung từ nguồn bên ngoài là tro bay nhiệt điện để có thể chế tạo geopolymer ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm.



✓ Chỉ cần thêm nước và tận dụng các thành phần có sẵn trong bùn đỏ, dưỡng hộ Autoclave cũng được lựa chọn trong nghiên cứu này để kích hoạt thành phần oxit silic trong bùn đỏ mà ở điều kiện thường chúng không có hoạt tính. Hệ quả làm các tính chất cơ lý của geopolimer tăng lên, kiềm dư trong sản phẩm giảm, hệ số hóa mềm tăng, đáp ứng các yêu cầu về gạch xây không nung.

#### **1.4.4. Mục tiêu và nhiệm vụ nghiên cứu**

Mục tiêu nghiên cứu của luận án là chế tạo gạch xây không nung hệ geopolimer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng trong điều kiện thực tế Việt Nam, đáp ứng các chỉ tiêu kỹ thuật về gạch xây không nung đem lại hiệu quả kinh tế và nhằm xử lý môi trường.

Căn cứ vào mục tiêu nghiên cứu, dựa trên cơ sở lý luận và giả thuyết khoa học đã phân tích và thiết lập ở trên, luận án đưa ra các nhiệm vụ nghiên cứu chế tạo geopolimer từ bùn đỏ bao gồm các vấn đề sau:

- Nghiên cứu xác định hàm lượng hòa tan của oxit silic và oxit nhôm trong nguyên liệu chế tạo;
- Nghiên cứu ảnh hưởng của nguyên liệu đầu vào đến các tính chất của geopolimer. Điều chỉnh lượng oxit silic hòa tan bằng cách bổ sung từ nguồn phụ gia khác bên ngoài;
- Nghiên cứu sự ảnh hưởng của các thông số dưỡng hộ chưng áp đến các tính chất của geopolimer. Điều chỉnh lượng oxit silic hòa tan bằng phương pháp chưng áp trong thiết bị Autoclave;
- Nghiên cứu một số tính chất của sản phẩm gạch xây không nung geopolimer;
- Ứng dụng thực tế trong khối xây và tính toán hiệu quả kinh tế so với một số loại gạch đất sét nung hay gạch xi măng cốt liệu.



## CHƯƠNG 2. NGUYÊN VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Nguyên vật liệu sử dụng

- **Bùn đỏ:** của nhà máy alumin Tân Rai - Công ty TNHH MTV nhôm Lâm Đồng.
- **Tro bay:** sử dụng tro bay của nhiệt điện nội bộ 30MW alumin Tân Rai - Công ty TNHH MTV nhôm Lâm Đồng.
- **Silicafume:** sử dụng làm mẫu đối chứng, do công ty Elkem Silicon Materials cung cấp.
- **NaOH:** dung dịch kiềm hoạt hóa NaOH được pha từ NaOH khan với nước. NaOH khan có dạng vảy, màu trắng, độ tinh khiết 97÷98 %, khối lượng riêng 2,13 g/cm<sup>3</sup>. Khi pha với nước, dung dịch kiềm tỏa nhiệt rất mạnh. Khối lượng NaOH rắn phụ thuộc vào nồng độ dung dịch NaOH sử dụng. Trong các thí nghiệm sử dụng loại dung dịch kiềm có nồng độ lần lượt là 2M ÷ 18M. Nguồn NaOH sử dụng trong nghiên cứu do nhà máy hóa chất Biên Hòa, tỉnh Đồng Nai cung cấp.

#### 2.1.1. Đặc tính vật lý và thành phần hóa học

Sau khi sàng, bùn đỏ, tro bay và silica fume được kiểm tra độ ẩm, khối lượng thể tích, khối lượng riêng, mất khi nung, phân bố kích thước hạt và thành phần hóa học. Bảng 2.1 và Bảng 2.2 sau đây là những đặc tính của nguyên liệu.

**Bảng 2.1. Tính chất vật lý của các nguyên liệu sử dụng**

| TT | Tính chất                   | Đơn vị            | Nguyên liệu |         |            |
|----|-----------------------------|-------------------|-------------|---------|------------|
|    |                             |                   | Bùn đỏ      | Tro bay | Silicafume |
| 1  | Độ ẩm tự nhiên              | %                 | 3÷50        | 0,45    | 0,30       |
| 2  | Khối lượng thể tích đồ đông | kg/m <sup>3</sup> | 685         | 905     | 360        |
| 3  | Khối lượng riêng            | g/cm <sup>3</sup> | 3,47        | 2,20    | 2,15       |
| 4  | Kích thước hạt trung bình   | µm                | 9,5         | 48,2    | 1,5        |

**Bảng 2.2. Thành phần hóa học (% theo khối lượng) của nguyên liệu**

| Nguyên liệu | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | Khác | MKN  |
|-------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|------|------------------|------|------|
| Bùn đỏ      | 7,40             | 13,65                          | 56,05                          | 3,63              | 0,25             | 3,10 | 0,15             | 3,27 | 12,5 |
| Tro bay     | 47,74            | 35,36                          | 7,02                           | 0,69              | 0,41             | 4,20 | 0,43             | 0,30 | 3,85 |
| Silica fume | 94,50            | -                              | -                              | -                 | -                | -    | -                | 2,76 | 2,74 |

Thí nghiệm mất khi nung của tro bay: thực hiện ở nhiệt độ nung ở  $750^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  đến khối lượng không đổi trong khoảng 1,5 giờ. Từ sự giảm khối lượng tính ra lượng mất khi nung theo tiêu chuẩn TCVN 8262:2009.

Thí nghiệm mất khi nung của bùn đỏ và silica fume: thực hiện ở nhiệt độ  $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  trong 1 giờ, từ sự giảm khối lượng tính ra lượng mất khi nung theo tiêu chuẩn TCVN 141:2008.

Kết quả thành phần hóa của nguyên vật liệu như sau:

- Bùn đỏ: có chứa thành phần chủ yếu với một hàm lượng lớn là  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Trong bùn đỏ còn chứa thành phần  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  đó là thành phần cơ bản cho phản ứng geopolymer hóa. Lượng kiềm tổng trong bùn đỏ quy về  $\text{Na}_2\text{O}$  là 3,63 %. Trong đó lượng kiềm ở dạng tự do hòa tan được thí nghiệm theo TCVN 6882:2011 ký hiệu ( $\text{Na}_2\text{O}_{\text{td}}$ ) là 0,664%.

- Tro bay: thành phần chủ yếu là  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  là thành phần cơ bản trong phản ứng geopolymer hóa.

Theo tiêu chuẩn về tro bay TCVN 10302:2014 “phụ gia hoạt tính tro bay dùng cho bê tông, vữa xây và xi măng”. Tổng hàm lượng oxit  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  của tro bay bằng 90,12 % > 70 % và tro bay dùng trong nghiên cứu thuộc tro bay loại F.

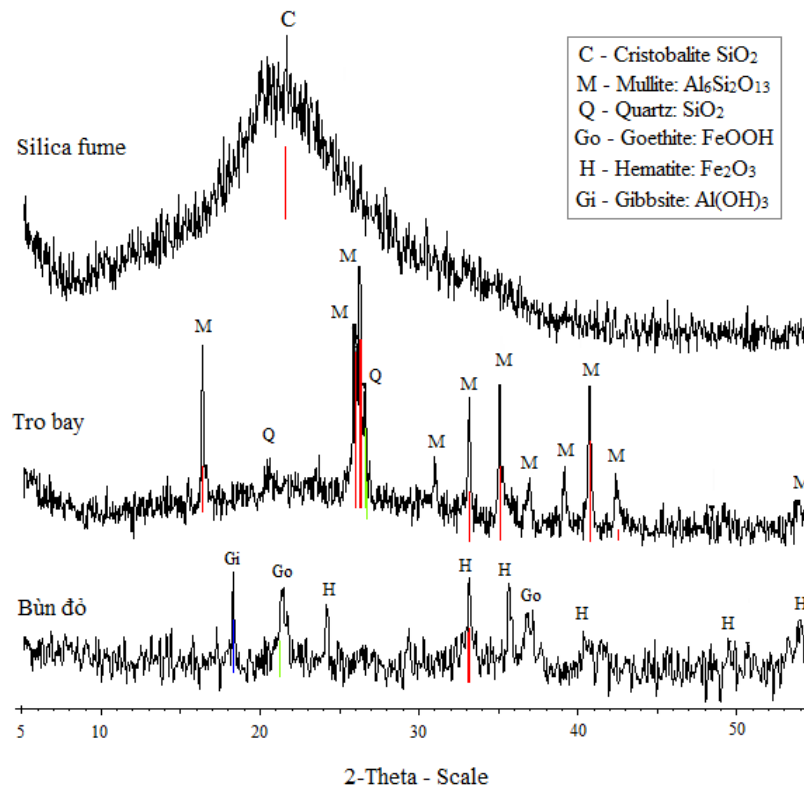
- Silica fume: chủ yếu là các oxit  $\text{SiO}_2$  với hàm lượng 94,50 %, còn lại một lượng nhỏ 2,76 % là các tạp chất khác, hàm lượng mất khi nung 2,74 %.

### **2.1.2. Thành phần khoáng ( XRD)**

Phân tích nhiễu xạ tia X-ray được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Viện Vật liệu Xây dựng (Hình 2.1).

Tro bay: Mullite:  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ : 20 %; Quartz:  $\text{SiO}_2$ : 2 %; trong đó pha vô định hình chiếm tỷ lệ 78 %. Bùn đỏ: Goethite:  $\text{FeOOH}$ : 21 %; Hematite:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ : 14 %; Gibbsite:  $\text{Al}(\text{OH})_3$ : 5 %; trong đó pha vô định hình chiếm tỷ lệ 60 %. Silica fume: chủ yếu chứa các pha vô định hình 99 %, còn lại 1% là Cristobalite  $\text{SiO}_2$ .

Tất cả các nguyên liệu trên qua kết quả phân tích, cấu trúc chính được tìm thấy có nhiều pha vô định hình được thể hiện qua bề rộng của chân phổ XRD đó là thành phần đảm bảo cho các phản ứng geopolymer xảy ra.



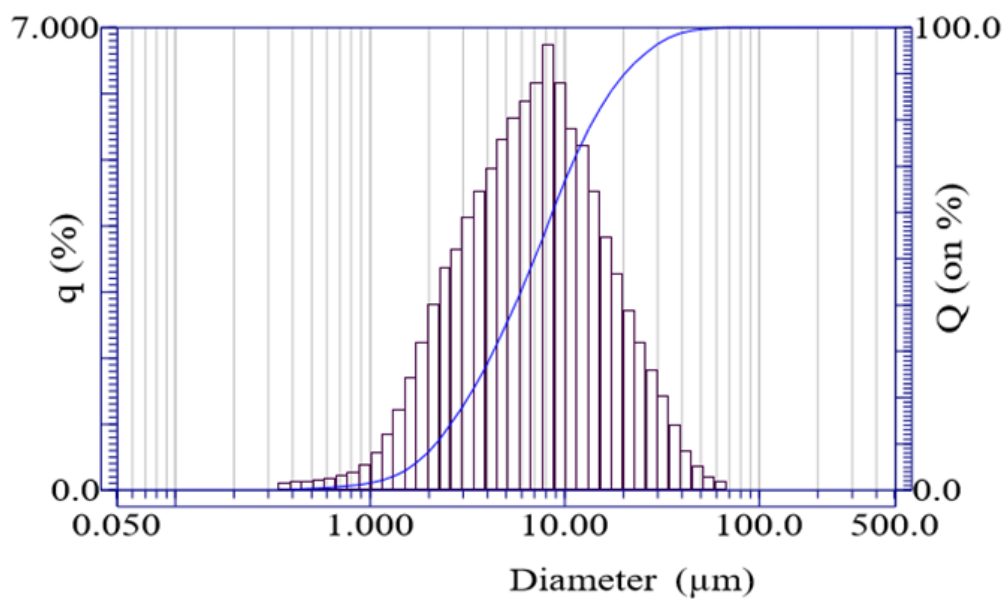
**Hình 2.1. Phổ XRD của nguyên liệu bùn đỏ, tro bay và silica fume**

### **2.1.3. Đặc điểm về kích thước và hình dạng hạt**

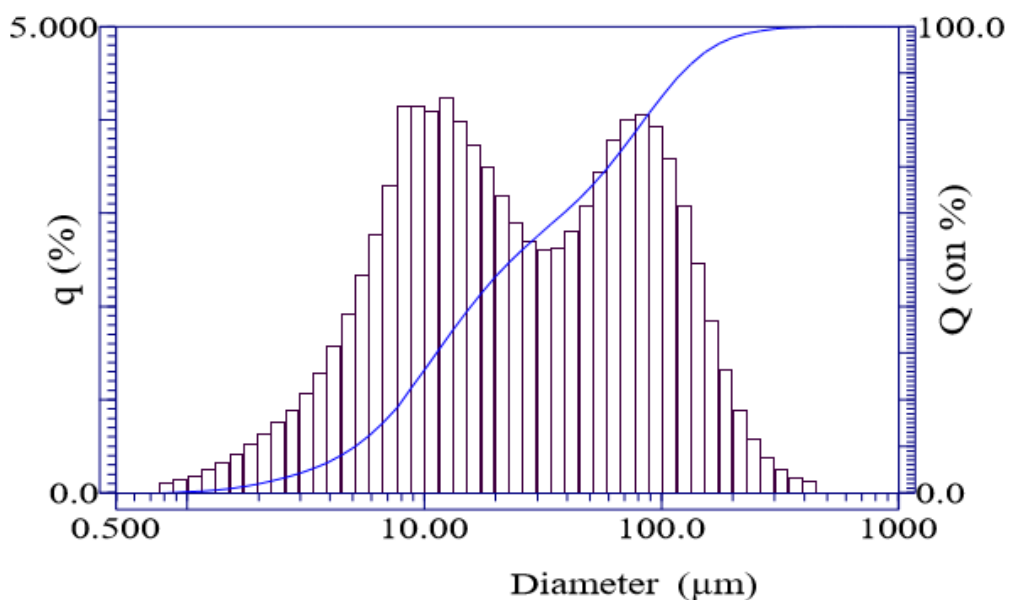
Kích thước và độ phân bố hạt bùn đỏ và tro bay Tân Rai Lâm Đồng được đánh giá bằng phương pháp tán xạ Laser. Phân tích thành phần hạt laze được thực hiện tại phòng thí nghiệm của Viện Vật liệu Xây dựng.

Kết quả được thể hiện trên Hình 2.2 và Hình 2.3. Với các thông số như sau:

- Kích thước hạt trung bình (mean): của bùn đỏ là 9,5  $\mu\text{m}$ ; tro bay là 48,2  $\mu\text{m}$ .
- Kích thước giữa (median): của bùn đỏ là 6,9  $\mu\text{m}$ ; tro bay là 23,4  $\mu\text{m}$ .
- Kích thước trội (mode): của bùn đỏ là 8,2  $\mu\text{m}$ ; tro bay là 12,3  $\mu\text{m}$ .

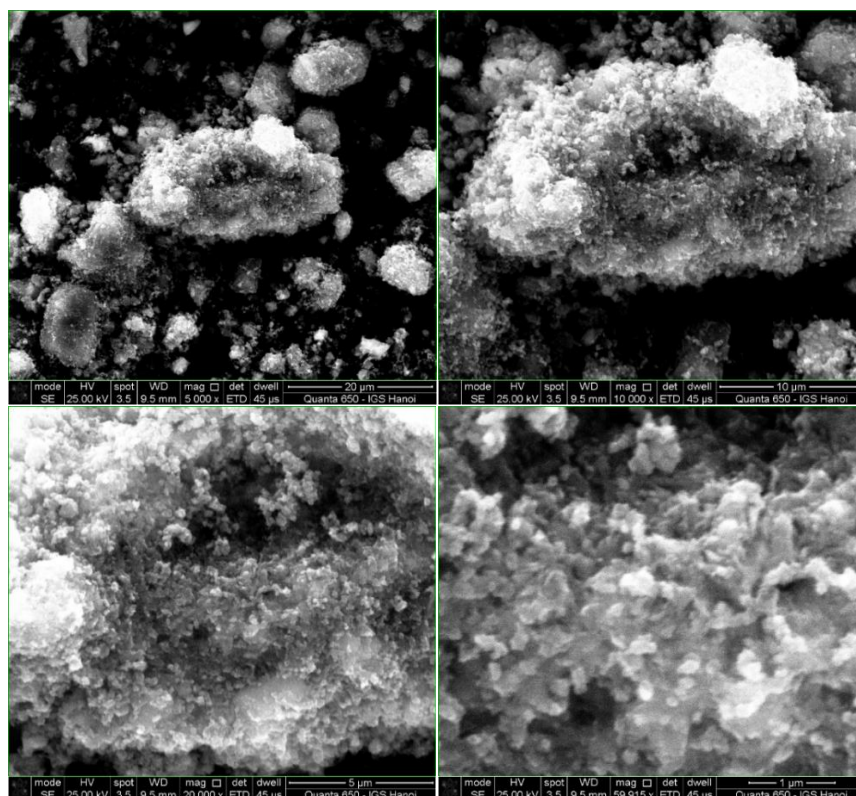


**Hình 2.2. Độ phân bố kích thước hạt của bùn đỏ**

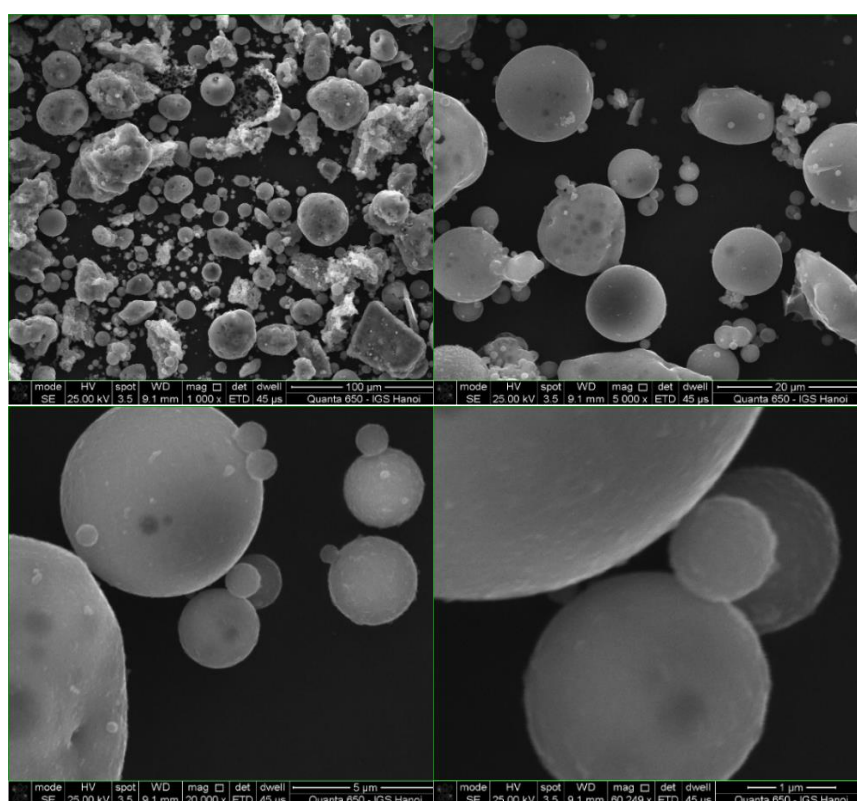


**Hình 2.3. Độ phân bố kích thước hạt của tro bay**

Đặc điểm hình dạng hạt được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét SEM. Phân tích kính hiển vi điện tử quét được thực hiện tại Viện địa chất - Viện hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam, Hình 2.4a và Hình 2.4b.



**Hình 2.4a. SEM bùn đỏ với độ phóng đại 5000, 10.000, 20.000 và 60.000 lần**



**Hình 2.4b. SEM tro bay với độ phóng đại 1000, 10.000, 20.000 và 60.000 lần**

Hình dạng các hạt của bùn đỏ có hình dáng không xác định, kích thước khoảng vài  $\mu\text{m}$ . Còn các hạt tro bay có bề mặt trơn nhẵn, hình cầu, kích thước hạt không đều từ vài  $\mu\text{m}$  đến vài chục  $\mu\text{m}$ ; ngoài ra trong tro bay còn lẫn nhiều tạp chất có thể là các phần than còn lại chưa cháy hết.

## **2.2. Phương pháp nghiên cứu**

Chuẩn bị nguyên vật liệu, thí nghiệm các tính chất của nguyên vật liệu ban đầu, lựa chọn cấp phối tạo hình mẫu, dưỡng hộ mẫu thử nghiệm và thí nghiệm các đặc tính của sản phẩm geopolymer. Hiện nay vật liệu geopolymer chưa có tiêu chuẩn riêng, do đó trong nghiên cứu này các đặc tính của sản phẩm geopolymer được thực hiện dựa trên các tiêu chuẩn vật liệu xây dựng, cụ thể như tiêu chuẩn về xi măng, cốt liệu cho bê tông và vữa, gạch đất sét nung, gạch không nung xi măng cốt liệu...

### **2.2.1. Phương pháp thí nghiệm tiêu chuẩn**

- Cường độ nén: Xác định độ bền nén của sản phẩm theo tiêu chuẩn TCVN 6016:2011 “phương pháp xác định độ bền của mẫu vữa xi măng” và TCVN 6477:2016 “gạch bê tông”, trong nghiên cứu không sử dụng quy đổi về ảnh hưởng của hệ số hình dạng K theo kích thước mẫu thử.

- Khối lượng riêng: Xác định khối lượng riêng của nguyên liệu theo tiêu chuẩn TCVN 4030:2003 “phụ lục A - phương pháp xác định khối lượng riêng xi măng”

- Khối lượng thể tích xốp: Xác định khối lượng thể tích xốp, độ đông của nguyên liệu theo tiêu chuẩn TCVN 7572-6:2006 “Xác định khối lượng thể tích xốp - cốt liệu cho bê tông và vữa”

- Hệ số hóa mềm: Xác định hệ số hóa mềm của sản phẩm theo tiêu chuẩn TCVN 7572-10:2006 “xác định cường độ và hệ số hóa mềm của đá gốc - cốt liệu cho bê tông và vữa”

- Độ ẩm: độ ẩm của nguyên liệu được xác định theo TCVN 7572-10:2006 “phương pháp xác định độ ẩm - cốt liệu cho bê tông và vữa”.

- Thành phần hóa và MKN của bùn đỏ và silicafume được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 141:2008 “xi măng pooc lăng - phương pháp phân tích hóa học”.

- Thành phần hóa và MKN tro bay được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 8262:2009 “tro bay - phương pháp phân tích hóa học”.

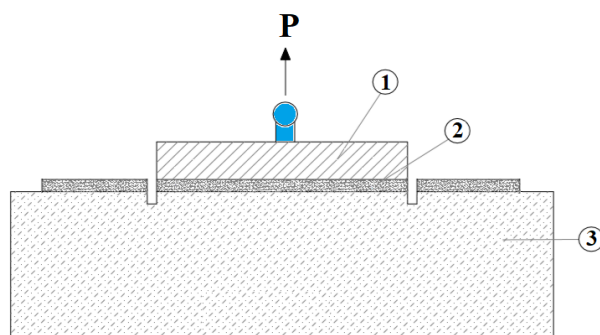
- Xác định độ pH: xác định theo TCVN 9339:2012 “bê tông và vữa xây dựng - phương pháp xác định pH bằng máy đo pH”.

- Hàm lượng kiềm dư tự do: hàm lượng kiềm dư được xác định theo TCVN 6882:2001 “phụ gia khoáng cho xi măng”. Nguyên tắc khi nghiền mịn vật liệu kết hợp với nước, geopolymer chiết ra một lượng kiềm nhất định, gọi là kiềm tự do. Dùng máy phân tích quang phổ ngọn lửa để xác định lượng kiềm chiết ra sau 28 ngày. Tổng hàm lượng kiềm chiết ra trong nước được tính theo lượng  $\text{Na}_2\text{O}$  tương đương (kí hiệu là  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{td}}$ ) theo công thức:  $\% \text{Na}_2\text{O}_{\text{td}} = \% \text{Na}_2\text{O} + 0,658 * \% \text{K}_2\text{O}$ .

- Cường độ bám dính của vữa với nền gạch:

Cường độ bám dính của vữa trên nền gạch xây được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 3121-12:2013 “Vữa xây dựng - phương pháp thử. Xác định cường độ bám dính của vữa đã đóng rắn trên nền”. Trong đó, tấm nền sử dụng trong thí nghiệm là các viên gạch xây không nung geopolymer có kích thước Dài x Rộng x Cao : 90 x 80 x 40 mm. Trong đó độ ẩm của gạch là độ ẩm để ở trạng thái tự nhiên trong phòng thí nghiệm.

Sơ đồ thí nghiệm cường độ bám dính của vữa với nền được minh họa trong Hình 2.5 và Hình 2.6.



**Hình 2.5. Sơ đồ thí nghiệm cường độ bám dính**  
1. Tấm dán truyền lực; 2. Lớp vữa xây; 3. Mẫu gạch thí nghiệm



**Hình 2.6. Hình ảnh thí nghiệm cường độ bám dính của vữa với gạch**



- Thí nghiệm cường độ nén của khối xây:

Cường độ nén của khối xây được xác định dựa trên tiêu chuẩn ASTM C1314 “Standard Test Method for Compressive Strength of Masonry Prisms”

Mỗi khối xây bao gồm các viên xây có kích thước như Hình 2.7. Với tỷ lệ chiều cao trên chiều rộng nằm trong khoảng giá trị của tiêu chuẩn (từ 1,3 đến 5). Đặt viên xây đầu tiên và xây các viên tiếp theo trong túi nylon cách ẩm. Sau khi xây xong, buộc kín miệng túi cách ẩm và đặt trong phòng thí nghiệm. Hai ngày trước thời điểm thí nghiệm, tiến hành tháo bỏ túi cách ẩm và chuẩn bị mặt nén cho khối xây. Mỗi tổ mẫu thí nghiệm bao gồm 3 khối xây.



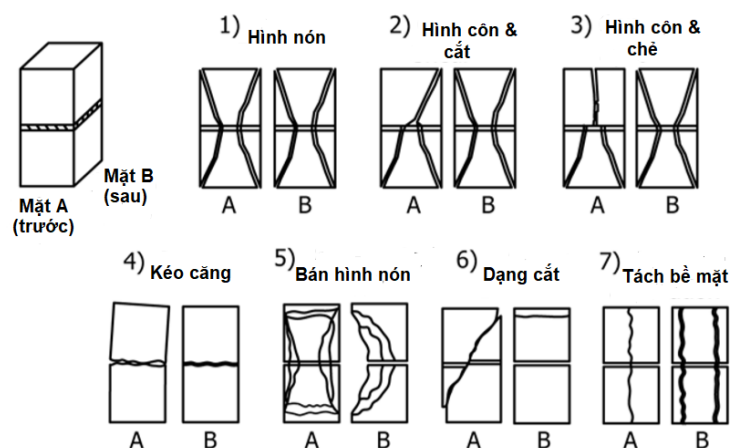
**Hình 2.7. Sơ đồ thí nghiệm cường độ nén khối xây**

Thí nghiệm cường độ nén của khối xây được gia tải qua 3 giai đoạn. Giai đoạn đầu, tiến hành tăng tải tới một nửa giá trị tải trọng phá hoại dự kiến mà không giới hạn tốc độ tăng tải. Giai đoạn thứ hai tiếp tục tăng tải đến tải trọng trọng phá hoại dự kiến trong vòng 2 phút đến 4 phút. Nếu khối xây vẫn chưa bị phá hủy, thì tiếp tục tăng tải đến khi xác định được dạng phá hoại.

Giá trị cường độ nén của khối xây được tính bằng lực phá hoại chia cho tiết diện chịu lực và nhân với hệ số chuyển đổi phụ thuộc vào tỷ lệ chiều cao trên chiều rộng của khối xây.

Các dạng phá hoại theo tiêu chuẩn ASTM C1314-2016 được trình bày trên Hình 2.8.





**Hình 2.8. Các dạng phá hoại khác nhau của khối xây**

### **2.2.2. Phương pháp thí nghiệm phi tiêu chuẩn:**

- Phương pháp phân tích cấu trúc:

Thí nghiệm huỳnh quang tia X (XRF) model ARL PERFORM'X - Thermo USA; nhiễu xạ tia X (XRD) model D8 Advance - Bruker Germany và máy quang phổ hấp thụ nguyên tử AAS ICE 3500 Thermo USA thực hiện tại Viện Vật liệu xây dựng. Kính hiển vi điện tử quét (SEM) model FEI QUANTA 650 và phân tích phổ phân tán năng lượng tia X (SEM-EDS) model BRUKER XFlash 610H thực hiện tại Viện Hàn lâm khoa học và Công nghệ Việt Nam.

- Phương pháp xác định hàm lượng hòa tan của  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : được trình bày tại Phụ lục A.

### **2.2.3. Quy trình chế tạo mẫu thí nghiệm**

Nguyên liệu bùn đỏ được sấy khô đến khối lượng không đổi, nghiền và sàng qua sàng có kích thước 0,09 mm. Tương tự tro bay, silica fume đều được sấy khô đến khối lượng không đổi và sàng qua sàng kích thước 0,09 mm.

Các nguyên liệu sau khi xác định các tính chất cơ lý, khoáng hóa... được cân định lượng theo các tỷ lệ cấp phối được thiết kế sẵn và đưa vào máy trộn cùng với dung dịch kiềm NaOH đã định lượng. Tiếp tục trộn đều trong máy trộn hành tinh 5 phút, sau đó đem đi ép mẫu tạo hình.

Theo một số thí nghiệm khảo sát sơ bộ, để đạt tính đồng nhất cao và rút ngắn được thời gian sử dụng khuôn tạo mẫu. Đã lựa chọn chế tạo mẫu theo phương pháp ép bán khô, ép tĩnh với lực ép 72 KN tương ứng với áp lực là  $10 \text{ N/mm}^2$ , với lực ép này thì mẫu tạo hình ép bán khô được tháo khuôn ngay sau khi ép. Viên gạch mộc sau khi ép

bán khô đạt được một cường độ ban đầu nhất định phù hợp để sử dụng chưng áp ngay bằng thiết bị Autoclave.

Các thông số chung chế tạo mẫu và dưỡng hộ mẫu thử cho cả hai trường hợp: chưng áp và không chưng áp như trong Bảng 2.3 sau:

**Bảng 2.3. Các thông số chung để chế tạo và dưỡng hộ mẫu thử**

| Các thông số cố định                     | Ép bán khô                 | Tiêu chuẩn áp dụng |
|------------------------------------------|----------------------------|--------------------|
| Tỷ lệ Lỏng/ Rắn                          | 0,20                       | -                  |
| Thiết bị trộn mẫu                        | Máy trộn hành tinh         | TCVN 6016:2011     |
| Kích thước mẫu thử<br>(Dài x Rộng x Cao) | 90x80x40 mm                | TCVN 6477:2016     |
| Số lớp đúc mẫu trong khuôn               | 1 lớp                      | TCVN 6477:2016     |
| Lực ép mẫu tạo hình                      | 72 KN                      | -                  |
| Nhiệt độ phòng trộn và đúc mẫu           | $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$ | TCVN 6016:2011     |

*a). Chế tạo geopolimer ở điều kiện thường và khi sấy:*

“Điều kiện thường là điều kiện ở trong phòng thí nghiệm, không khí, nhiệt độ  $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , áp suất khí quyển, độ ẩm tương đối không khí 75%”.

Các mẫu dưỡng hộ khi sấy (từ 100 đến  $200^{\circ}\text{C}$ ) có sử dụng nylon chịu nhiệt bọc mẫu để đảm bảo mẫu thử khi sấy không bị mất nước.

Chế tạo geopolimer ở điều kiện thường, phải bổ sung lượng oxit silic hòa tan từ nguồn phụ gia bên ngoài tro bay hoặc silica fume.

Cấp phối sử dụng bùn đỏ có bổ sung tro bay thay thế ở các tỷ lệ lần lượt là 13%; 26 %; 40 %. Nồng độ NaOH khảo sát trong nghiên cứu là 1M, 2M, 3M, 4M, 5M, 6M.

Các cấp phối sử dụng bùn đỏ có bổ sung silica fume thay thế ở các tỷ lệ lần lượt là 2 %; 4 %; 6 %; 8 %; 10 %. Nồng độ NaOH khảo sát trong nghiên cứu là 1M, 2M, 3M.

Mẫu sau khi tạo hình, ép bán khô, tháo khuôn và được dưỡng hộ ở điều kiện thường đến thời điểm 28 ngày xác định các tính chất như: khối lượng thể tích, cường độ nén (ở trạng thái khô và trạng thái bão hòa nước), hệ số hóa mềm, độ pH và kiềm dư tự do  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{td}}$ .

Đối với các mẫu thí nghiệm hệ số hóa mềm được ngâm bão hòa nước trong 48h ở thời điểm (từ ngày thứ 26 đến ngày thứ 28), đến thời điểm 28 ngày xác định hệ số hóa mềm.

*b). Chế tạo geopolimer dưỡng hộ chưng áp:*

Nâng cao hàm lượng oxit silic hòa tan bằng phương pháp dưỡng hộ chưng áp ở nhiệt độ cao áp suất cao trong thiết bị Autoclave để chế tạo geopolimer.

- Cấp phối chỉ sử dụng bùn đỏ độc lập để chế tạo geopolimer:

Sử dụng 100 % bùn đỏ trong phối liệu. Tận dụng lượng kiềm dư có sẵn trong bùn đỏ chỉ thêm nước tạo mẫu và đem đi dưỡng hộ chưng áp ký hiệu (RM0). Mẫu có bổ sung thêm kiềm NaOH với nồng độ lần lượt là 1M, 2M và 3M có ký hiệu là RM1, RM2 và RM3. Điều kiện dưỡng hộ chưng áp được cố định ở nhiệt độ 201°C, áp suất 1,6 MPa trong thời gian 16 giờ.

- Cấp phối sử dụng bổ sung thêm tro bay:

Lượng tro bay bổ sung để thay thế bùn đỏ là 26 %. Khảo sát ở trường hợp chỉ thêm nước, không bổ sung kiềm, ký hiệu mẫu là (FA0) và mẫu có bổ sung thêm kiềm nồng độ NaOH 1M ký hiệu (FA1).

Mẫu được tạo hình ép bán khô, sau khi tháo khuôn, được dưỡng hộ chưng áp theo các chế độ: áp suất dưỡng hộ khảo sát 0,4; 0,8; 1,2; 1,6 MPa tương ứng nhiệt độ chưng áp là 144°C, 170°C, 188°C, 201°C. Trong thời gian 4h, 8h, 12h và 16h.

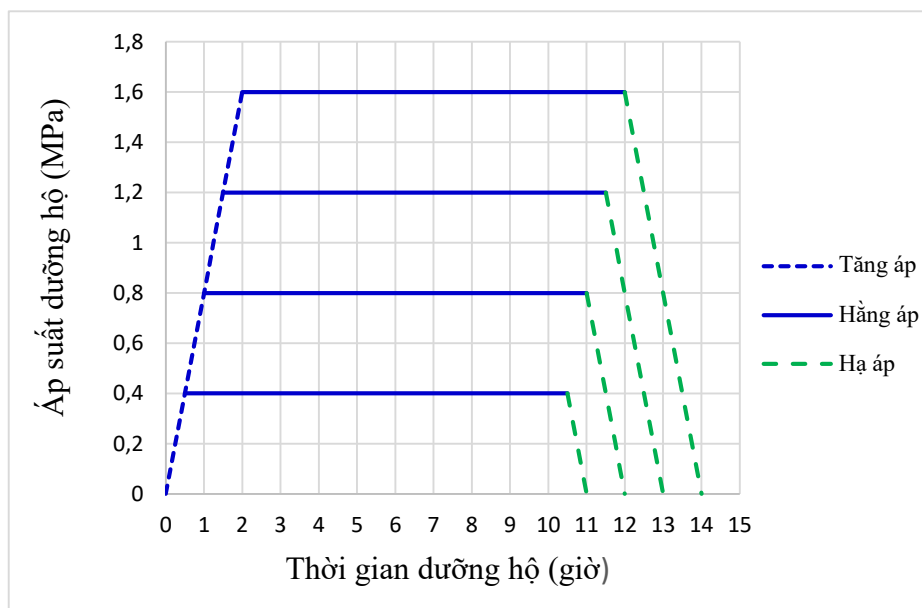
Mẫu sau khi chưng áp xong, lại được tiếp tục dưỡng hộ điều kiện thường trong phòng thí nghiệm đến 28 ngày để xác định các tính chất của geopolimer như: khối lượng thể tích, cường độ nén (ở trạng thái khô và trạng thái bão hòa nước), hệ số hóa mềm, độ pH và kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{td}}$ .

Đối với các mẫu thí nghiệm hệ số hóa mềm được ngâm bão hòa nước trong 48h ở thời điểm (từ ngày thứ 26 đến ngày thứ 28), đến thời điểm 28 ngày xác định hệ số hóa mềm.

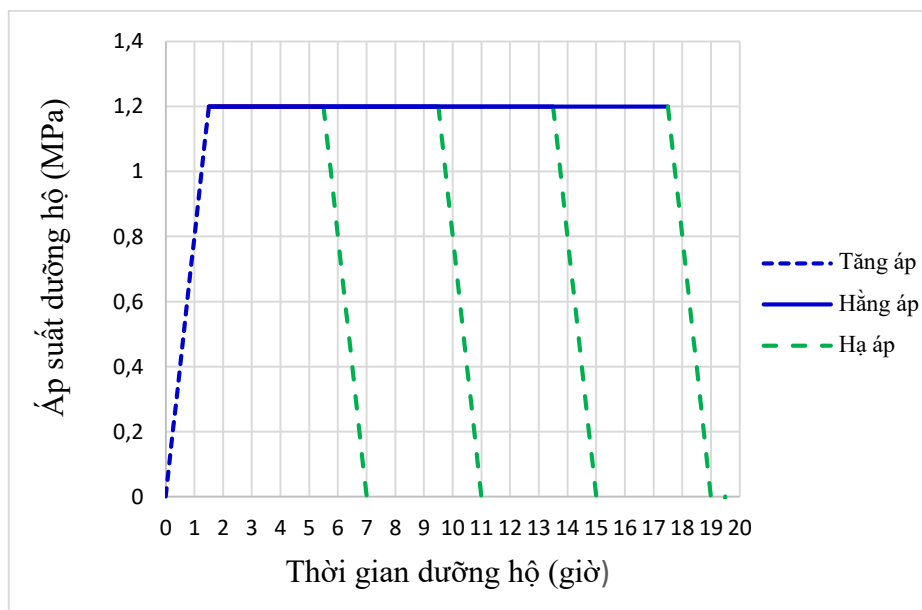
Thời gian chưng áp được trình bày trong luận án là thời gian hằng áp, hằng nhiệt, chưa tính đến các giai đoạn tăng áp và hạ áp. Các thông số khi dưỡng hộ chưng áp được trình bày trong Bảng 2.4; Hình 2.9 và Hình 2.10.

**Bảng 2.4. Các thông số khi dưỡng hộ bằng chưng áp**

| Giai đoạn tăng áp                                                                                | Giai đoạn hằng áp                                      | Giai đoạn hạ áp                                                                                    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tốc độ tăng áp:<br>0,013 MPa/ phút<br>(Tương ứng tăng khoảng 2°C/<br>phút, đến nhiệt độ cài đặt) | Hằng áp, hằng nhiệt<br>theo các thông số đã cài<br>đặt | Tốc độ hạ áp:<br>0,013 MPa/ phút<br>(Tương ứng giảm khoảng<br>2°C/ phút về nhiệt độ môi<br>trường) |



**Hình 2.9. Sơ đồ dưỡng hộ khảo sát áp suất chưng áp**



**Hình 2.10. Sơ đồ dưỡng hộ khảo sát thời gian chưng áp**

### **CHƯƠNG 3. NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO GẠCH XÂY KHÔNG NUNG HỆ GEOPOLYMER TỪ Bùn ĐỎ TÂN RAI**

Hàm lượng oxit silic hòa tan trong phối liệu có vai trò rất quan trọng trong việc chế tạo geopolymer từ bùn đỏ. Để nâng cao các tính chất của geopolymer cần phải nâng cao hàm lượng oxit silic hòa tan trong phối liệu chế tạo.

Để chứng minh cho giả thuyết khoa học đã đặt ra, nghiên cứu đã tiến hành khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố dưỡng hộ như nhiệt độ, thời gian, hay áp suất đến khả năng hòa tan của oxit  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong dung dịch kiềm  $\text{NaOH}$  ở các nồng độ khác nhau 1M÷18M. Từ đó đánh giá khả năng hòa tan của  $\text{SiO}_2$  trong các môi trường dưỡng hộ khác nhau để làm cơ sở cho việc chế tạo geopolymer.

Nâng cao hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan trong phối liệu bằng cách bổ sung từ nguồn phụ gia bên ngoài như tro bay hoặc silica fume. Mức độ, hàm lượng oxit silic hòa tan trong tro bay và silica fume là rất khác nhau, vì vậy hàm lượng bổ sung tro bay và silica fume cũng sẽ khác nhau trong phối liệu chế tạo.

Nâng cao hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan bằng phương pháp dưỡng hộ chung áp trong thiết bị Autoclave, ở điều kiện hơi nước bão hòa nhiệt độ cao, áp suất cao ở một khoảng thời gian đủ dài. Các điều kiện dưỡng hộ, thông số chung áp cần được nghiên cứu cụ thể để có thể chế tạo gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ đáp ứng các yêu cầu kỹ thuật đã đặt ra.

#### **3.1. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến độ hòa tan $\text{SiO}_2$ và $\text{Al}_2\text{O}_3$ trong nguyên liệu**

Giai đoạn đầu tiên trong quá trình tổng hợp vật liệu geopolymer có ý nghĩa quyết định đến quá trình geopolymer hóa và các tính chất của vật liệu geopolymer là quá trình hòa tan  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Trong nghiên cứu đã tiến hành đánh giá khả năng hòa tan của các oxit trên trong bùn đỏ và tro bay ở các điều kiện áp suất và nhiệt độ khác nhau. Chế độ dưỡng hộ bao gồm dưỡng hộ ở điều kiện áp suất thường, không chung áp (Bảng 3.1) và trong điều kiện chung áp (Bảng 3.2).

Đối với tro bay trước khi thí nghiệm, đã bổ sung một lượng kiềm để bằng với lượng kiềm trong bùn đỏ quy về  $\text{Na}_2\text{O}_{\text{td}}$  là 0,664% để có cơ sở đánh giá với bùn đỏ khi thí nghiệm trong môi trường kiềm tương đương nhau.

### 3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ kiềm và nhiệt độ

**Bảng 3.1. Tỷ lệ SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hòa tan khi dưỡng hệ ở áp suất thường**

| Chế độ nhiệt |        | Nồng độ<br>dd NaOH<br>bổ sung | Tỷ lệ oxít hòa tan, khối lượng (%) |                                |                  |                                |                  |
|--------------|--------|-------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| T, (°C)      | τ, (h) |                               | Bùn đỏ                             |                                | Tro bay          |                                | Silica fume      |
|              |        |                               | SiO <sub>2</sub>                   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| 80           | 24     | 1M                            | 0,00                               | 4,13                           | 2,33             | 4,56                           | 90,06            |
| 80           | 24     | 3M                            | 0,00                               | 4,74                           | 4,58             | 4,66                           | 90,07            |
| 80           | 24     | 5M                            | 0,00                               | 4,76                           | 8,66             | 4,70                           | 90,32            |
| 80           | 24     | 7M                            | 0,00                               | 4,76                           | 10,65            | 4,76                           | 90,32            |
| 80           | 24     | 9M                            | 0,00                               | 4,76                           | 13,68            | 4,76                           | 90,32            |
| 80           | 24     | 11M                           | 0,00                               | 4,76                           | 14,98            | 4,76                           | 90,32            |
| 80           | 24     | 13M                           | 0,00                               | 4,76                           | 15,15            | 4,76                           | 90,32            |
| 80           | 24     | 15M                           | 0,00                               | 4,76                           | 15,21            | 4,76                           | 90,32            |
| 50           | 10     | -                             | 0,00                               | 1,20                           | 1,06             | 1,47                           | -                |
| 100          | 10     | -                             | 0,00                               | 2,20                           | 1,41             | 2,41                           | -                |
| 150          | 10     | -                             | 0,00                               | 2,26                           | 1,75             | 2,48                           | -                |
| 200          | 10     | -                             | 0,00                               | 2,29                           | 2,20             | 2,56                           | -                |
| 50           | 10     | 1M                            | 0,00                               | 1,74                           | 2,23             | 2,11                           | -                |
| 100          | 10     | 1M                            | 0,00                               | 2,95                           | 3,65             | 3,14                           | -                |
| 150          | 10     | 1M                            | 0,00                               | 3,02                           | 4,10             | 3,88                           | -                |
| 200          | 10     | 1M                            | 0,00                               | 3,22                           | 4,37             | 4,25                           | -                |

Kết quả thu được cho thấy, SiO<sub>2</sub> trong bùn đỏ không hòa tan ở điều kiện áp suất thường khi dung dịch NaOH bổ sung có nồng độ từ 1M đến 15M. Quá trình hòa tan cũng không được kích hoạt khi tăng nhiệt độ phản ứng từ 80°C đến 200°C. Trong khi đó, tỷ lệ SiO<sub>2</sub> hòa tan của tro bay sau 24 h ở 80°C tăng mạnh từ 2,33% lên đến 15,21% khi tăng nồng độ dung dịch NaOH từ 1M lên 15M. Tăng nhiệt độ phản ứng 80°C đến 200°C làm tăng tỷ lệ SiO<sub>2</sub> hòa tan của tro bay nhưng với mức độ nhỏ hơn. Với thời gian phản ứng là 10 h, tỷ lệ này tăng từ 2,33% lên đến 4,37%. Khi gia nhiệt mà không thêm NaOH, vẫn có một lượng nhất định SiO<sub>2</sub> trong tro bay được hòa tan nhờ lượng Na<sub>2</sub>O ban đầu đã được bổ sung có trong vật liệu.

Kết quả cho thấy SiO<sub>2</sub> trong bùn đỏ không hòa tan ở điều kiện thường, mặc dù thay đổi tỷ lệ nồng độ dung dịch NaOH 1M÷15M. Tỷ lệ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hòa tan gần như không thay đổi và không phụ thuộc vào nồng độ dung dịch NaOH; đạt giá trị cao nhất bằng 4,76 % ở nồng độ dung dịch NaOH 5M hoặc lớn hơn, thấp nhất đạt 4,13 %. Như vậy có

thể khẳng định rằng ở điều kiện thường thì bùn đỏ không có chứa oxit silic hòa tan mà chỉ có oxit nhôm hòa tan.

Silica fume có tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan gần như không thay đổi ở các nồng độ NaOH, độ hòa tan đạt 90,06% ở nồng độ kiềm 1M, và đạt giá trị cao nhất không đổi là 90,32% từ nồng độ 5M đến 15M. Điều này chứng tỏ rằng trong môi trường kiềm NaOH thì thành phần silic trong silica fume hầu như đều hòa tan và tham gia phản ứng rất mạnh.

Như vậy ở điều kiện áp suất thường: oxit silic trong bùn đỏ là không hòa tan. Lượng các oxit silic, oxit nhôm trong vật liệu ngoài việc phụ thuộc vào nồng độ dung dịch kiềm NaOH, phụ thuộc nhiệt độ còn phụ thuộc vào thời gian dưỡng hộ. Do đó có thể coi tro bay, silica fume là phụ gia khoáng để bổ sung hàm lượng oxit silic hòa tan trong phối liệu để chế tạo geopolymer ở điều kiện thường.

### ***3.1.2. Ảnh hưởng của điều kiện áp suất cao***

Khi tăng áp suất,  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ bắt đầu được hòa tan. Tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan của bùn đỏ sau 10 h dưỡng hộ chung áp tăng từ 0,34% lên 2,25% tương ứng với mức tăng áp suất từ 0,4 MPa lên 1,6 MPa. Với áp suất chung 1,2 MPa, khi tăng thời gian chung từ 4h lên 16 h, tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan tăng từ 1,46% lên 2,71%. Bổ sung thêm NaOH trong điều kiện chung áp cũng làm tăng tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan trong bùn đỏ ở tất cả các điều kiện dưỡng hộ. Kết quả thí nghiệm cũng cho thấy, ở điều kiện chung áp, tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan của bùn đỏ đạt và vượt tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan trong tro bay khi dùng dung dịch có cùng nồng độ NaOH trong điều kiện dưỡng hộ không chung áp. Điều này có ý nghĩa rất lớn, cho phép phán đoán rằng bùn đỏ trong điều kiện chung áp có khả năng tham gia phản ứng geopolymer hóa không thua kém tro bay trong điều kiện áp suất bình thường.

Chung áp cũng có tác dụng gia tăng đáng kể tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan của tro bay. Tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan tăng đáng kể khi tăng áp suất cũng như tăng thời gian dưỡng hộ. Sau 10 h dưỡng hộ cùng ở nhiệt độ 200°C với dung dịch NaOH 1M, tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan tăng hơn gấp ba, từ 4,37% lên đến 13,72%. Để đạt được cùng tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan, dưỡng hộ chung áp để kích hoạt vật liệu cho phép giảm nồng độ NaOH sử dụng. Điều này không những cho phép tiết kiệm chi phí vật liệu mà còn cải thiện điều kiện làm việc và môi trường khi giảm được lượng dùng NaOH. Với tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan lớn hơn, tro bay có thể sử dụng

để thay thế một phần bùn đỏ nhằm cung cấp thêm nguồn SiO<sub>2</sub> hòa tan cho phản ứng geopolymer hóa nhằm cải thiện các tính chất của vật liệu.

**Bảng 3.2. Tỷ lệ SiO<sub>2</sub> và Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hòa tan khi dưỡng hộ ở điều kiện chưng áp**

| Chế độ chưng áp |         |        | Nồng độ dd NaOH bổ sung | Tỷ lệ oxít hòa tan , khối lượng (%) |                                |                  |                                |
|-----------------|---------|--------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|
| P, (MPa)        | T, (°C) | τ, (h) |                         | Bùn đỏ                              |                                | Tro bay          |                                |
|                 |         |        |                         | SiO <sub>2</sub>                    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 0,4             | 144     | 10     | -                       | 0,34                                | 3,87                           | 1,94             | 5,22                           |
| 0,8             | 170     | 10     | -                       | 1,05                                | 5,65                           | 6,75             | 8,25                           |
| 1,2             | 188     | 10     | -                       | 2,18                                | 7,22                           | 7,58             | 13,65                          |
| 1,6             | 201     | 10     | -                       | 2,25                                | 8,12                           | 8,18             | 16,58                          |
| 1,2             | 188     | 4      | -                       | 1,46                                | 5,74                           | 6,86             | 8,69                           |
| 1,2             | 188     | 8      | -                       | 1,95                                | 6,25                           | 7,08             | 11,88                          |
| 1,2             | 188     | 12     | -                       | 2,22                                | 7,48                           | 7,84             | 15,88                          |
| 1,2             | 188     | 16     | -                       | 2,71                                | 8,35                           | 8,94             | 16,87                          |
| 0,4             | 144     | 10     | 1M                      | 1,28                                | 4,25                           | 8,34             | 6,25                           |
| 0,8             | 170     | 10     | 1M                      | 1,87                                | 6,25                           | 9,69             | 10,25                          |
| 1,2             | 188     | 10     | 1M                      | 2,38                                | 7,98                           | 11,65            | 16,35                          |
| 1,6             | 201     | 10     | 1M                      | 2,89                                | 8,45                           | 13,72            | 20,25                          |
| 1,2             | 188     | 4      | 1M                      | 1,95                                | 6,42                           | 10,33            | 10,33                          |
| 1,2             | 188     | 8      | 1M                      | 2,08                                | 7,02                           | 11,46            | 13,65                          |
| 1,2             | 188     | 12     | 1M                      | 2,44                                | 8,33                           | 13,00            | 17,98                          |
| 1,2             | 188     | 16     | 1M                      | 2,98                                | 9,03                           | 18,25            | 20,33                          |

Khác với SiO<sub>2</sub>, oxít nhôm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong bùn đỏ và tro bay đều có thể hòa tan trong tất cả các điều kiện dưỡng hộ. Ở điều kiện áp suất bình thường mức độ hòa tan của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ít phụ thuộc vào nồng độ NaOH. Tăng nồng độ NaOH từ 1M đến 15M, sau 24 h ở 80°C, tỷ lệ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hòa tan của bùn đỏ và tro bay tăng từ 4,13% lên 4,76% đối với bùn đỏ và từ 4,56% lên 4,76% đối với tro bay. Tuy nhiên, tốc độ tăng không tuyến tính. Tỷ lệ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> không thay đổi khi nồng độ NaOH tăng từ 5M đến 15M đối với bùn đỏ và từ 7M đến 15M đối với tro bay. Tăng nhiệt độ dưỡng hộ làm tăng đáng kể độ hòa tan của Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Theo đó, khi tăng nhiệt độ dưỡng hộ từ 50°C lên 200°C, sau 10 h phản ứng, tỷ lệ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hòa tan của bùn đỏ tăng từ 1,20% lên 2,29% nếu không thêm NaOH, và từ 1,74% lên 3,22% khi nồng độ NaOH thêm vào là 1M. Các giá trị này đối với tro bay tương ứng là từ 1,47% lên 2,56% và từ 2,11% lên 4,25%.

Khi dưỡng hộ chưng áp, mức độ hòa tan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> của cả bùn đỏ và tro bay đều được cải thiện đáng kể. Tỷ lệ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hòa tan tăng khi tăng áp suất chưng và thời gian chưng.



Ngoài ra, trong điều kiện này, tăng nồng độ NaOH cũng gia tăng đáng kể tỷ lệ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan. Các kết quả nghiên cứu cho thấy trong điều kiện chung áp tỷ lệ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan của tro bay có thể đạt 20,33% còn của bùn đỏ đạt 9,03%. Các kết quả thu được về khả năng hòa tan của  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cho thấy hoàn toàn có thể sử dụng chế độ chung áp để kích hoạt các thành phần trong bùn đỏ nhằm tạo tiền đề cho phản ứng geopolymer hóa.

### **3.2. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tính chất của geopolymer dưỡng hộ ở điều kiện thường**

Từ kết quả Bảng 3.1 có thể thấy, ở điều kiện thường  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ không hòa tan trong dung dịch kiềm, trong khi vẫn có một lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan nhất định. Để chế tạo geopolymer ở điều kiện thường thì cần bổ sung hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan từ nguồn phụ gia khác bên ngoài (như tro bay, silica fume...). Để xác định ảnh hưởng của vật liệu sử dụng đến cường độ nén và khả năng geopolymer hóa khi ta lập bảng kế hoạch thí nghiệm, điều kiện dưỡng hộ mẫu thử ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm. Mẫu thử được thí nghiệm độ bền nén ở tuổi 28 ngày. Các thông số cấp phối chế tạo geopolymer khi bổ sung lượng oxit silic hòa tan từ nguồn phụ gia khoáng bên ngoài như tro bay và silica fume được trình bày trong Bảng 3.3 và Bảng 3.4.

**Bảng 3.3. Thông số cấp phối khi bổ sung oxit silic hòa tan bằng tro bay**

| Kí hiệu mẫu | Lượng dùng vật liệu cho 1 m <sup>3</sup> , (kg) |         |                |             | Thông số tính toán     |                                    |                     |                            | Các tính chất Geopolymer đo được |                         |                                  |               |       |                                             |
|-------------|-------------------------------------------------|---------|----------------|-------------|------------------------|------------------------------------|---------------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------|-------|---------------------------------------------|
|             | Bùn đồ                                          | Tro bay | Dung dịch NaOH |             | Nồng độ NaOH tổng, (M) | Tổng Na <sub>2</sub> O ban đầu (%) | Tro bay bổ sung (%) | KLTT, (kg/m <sup>3</sup> ) | KLTT, (kg/m <sup>3</sup> )       | Cường độ nén khô, (MPa) | Cường độ nén bão hòa nước, (MPa) | Hệ số hóa mềm | pH    | Kiềm dư Na <sub>2</sub> O <sub>td</sub> (%) |
|             |                                                 |         | Lượng dùng     | Nồng độ (M) |                        |                                    |                     |                            |                                  |                         |                                  |               |       |                                             |
| 072BTN1     | 1601                                            | 245     | 369            | 1           | 1,92                   | 1,190                              | 13                  | 1991                       | 1860                             | 8,88                    | 1,33                             | 0,15          | 10,52 | 0,977                                       |
| 143BTN1     | 1294                                            | 462     | 351            | 1           | 1,78                   | 1,105                              | 26                  | 1909                       | 1770                             | 8,90                    | 3,20                             | 0,36          | 10,48 | 0,852                                       |
| 215BTN1     | 989                                             | 648     | 327            | 1           | 1,64                   | 1,019                              | 40                  | 1832                       | 1650                             | 8,02                    | 3,29                             | 0,41          | 10,42 | 0,805                                       |
| 072BTN2     | 1598                                            | 244     | 368            | 2           | 2,90                   | 1,795                              | 13                  | 2028                       | 1870                             | 11,00                   | 2,86                             | 0,26          | 10,79 | 1,120                                       |
| 143BTN2     | 1292                                            | 461     | 351            | 2           | 2,76                   | 1,711                              | 26                  | 1943                       | 1780                             | 13,84                   | 6,23                             | 0,45          | 10,75 | 1,050                                       |
| 215BTN2     | 988                                             | 647     | 327            | 2           | 2,62                   | 1,625                              | 40                  | 1865                       | 1660                             | 12,15                   | 8,02                             | 0,66          | 10,67 | 0,956                                       |
| 072BTN3     | 1608                                            | 246     | 371            | 3           | 3,86                   | 2,393                              | 13                  | 2063                       | 1895                             | 11,24                   | 5,62                             | 0,50          | 10,81 | 1,170                                       |
| 143BTN3     | 1297                                            | 463     | 352            | 3           | 3,72                   | 2,309                              | 26                  | 1977                       | 1800                             | 18,61                   | 12,65                            | 0,68          | 10,78 | 1,092                                       |
| 215BTN3     | 993                                             | 650     | 329            | 3           | 3,59                   | 2,224                              | 40                  | 1896                       | 1680                             | 17,63                   | 14,10                            | 0,80          | 10,74 | 1,062                                       |
| 072BTN4     | 1606                                            | 245     | 370            | 4           | 4,81                   | 2,983                              | 13                  | 2098                       | 1905                             | 12,39                   | 7,56                             | 0,61          | 10,90 | 1,238                                       |
| 143BTN4     | 1300                                            | 464     | 353            | 4           | 4,68                   | 2,900                              | 26                  | 2009                       | 1815                             | 23,54                   | 18,13                            | 0,77          | 10,82 | 1,188                                       |
| 215BTN4     | 995                                             | 652     | 330            | 4           | 4,54                   | 2,815                              | 40                  | 1926                       | 1695                             | 21,84                   | 18,35                            | 0,84          | 10,78 | 1,188                                       |
| 072BTN5     | 1613                                            | 246     | 372            | 5           | 5,75                   | 3,567                              | 13                  | 2131                       | 1925                             | 13,00                   | 9,23                             | 0,71          | 10,93 | 1,401                                       |
| 143BTN5     | 1306                                            | 467     | 355            | 5           | 5,62                   | 3,484                              | 26                  | 2040                       | 1835                             | 25,32                   | 22,79                            | 0,90          | 10,86 | 1,405                                       |
| 215BTN5     | 1004                                            | 658     | 332            | 5           | 5,48                   | 3,400                              | 40                  | 1955                       | 1720                             | 24,56                   | 22,84                            | 0,93          | 10,82 | 1,380                                       |
| 072BTN6     | 1621                                            | 248     | 374            | 6           | 6,68                   | 4,143                              | 13                  | 2164                       | 1945                             | 13,58                   | 10,86                            | 0,80          | 10,94 | 1,588                                       |
| 143BTN6     | 1313                                            | 469     | 356            | 6           | 6,55                   | 4,061                              | 26                  | 2070                       | 1855                             | 27,00                   | 25,65                            | 0,95          | 10,92 | 1,563                                       |
| 215BTN6     | 1007                                            | 660     | 333            | 6           | 6,41                   | 3,977                              | 40                  | 1983                       | 1735                             | 26,80                   | 25,73                            | 0,96          | 10,87 | 1,536                                       |

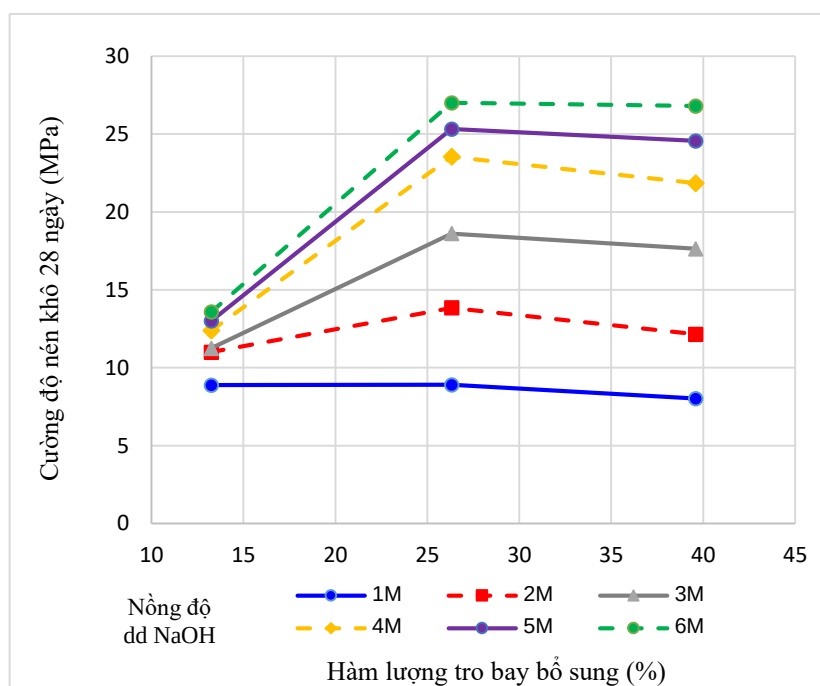
**Bảng 3.4. Thông số cấp phối khi bổ sung oxit silic hòa tan bằng silica fume**

| Kí hiệu mẫu | Lượng dùng vật liệu cho 1 m <sup>3</sup> , (kg) |     |                |             | Thông số tính toán     |                                    |                |                            | Các tính chất Geopolymer đo được |                         |                                  |               |       |                                             |
|-------------|-------------------------------------------------|-----|----------------|-------------|------------------------|------------------------------------|----------------|----------------------------|----------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---------------|-------|---------------------------------------------|
|             | Bùn đỏ                                          | SF  | Dung dịch NaOH |             | Nồng độ NaOH tổng, (M) | Tổng Na <sub>2</sub> O ban đầu (%) | SF bổ sung (%) | KLTT, (kg/m <sup>3</sup> ) | KLTT, (kg/m <sup>3</sup> )       | Cường độ nén khô, (MPa) | Cường độ nén bão hòa nước, (MPa) | Hệ số hóa mềm | pH    | Kiềm dư Na <sub>2</sub> O <sub>td</sub> (%) |
|             |                                                 |     | Lượng dùng     | Nồng độ (M) |                        |                                    |                |                            |                                  |                         |                                  |               |       |                                             |
| 072BSN1     | 1864                                            | 42  | 381            | 1           | 2,04                   | 1,263                              | 2              | 2065                       | 1920                             | 10,29                   | 2,26                             | 0,22          | 10,31 | 0,886                                       |
| 143BSN1     | 1810                                            | 80  | 378            | 1           | 2,02                   | 1,250                              | 4              | 2049                       | 1905                             | 12,22                   | 3,79                             | 0,31          | 10,28 | 0,875                                       |
| 215BSN1     | 1763                                            | 118 | 376            | 1           | 2,00                   | 1,237                              | 6              | 2035                       | 1895                             | 12,98                   | 4,93                             | 0,38          | 10,24 | 0,843                                       |
| 286BSN1     | 1714                                            | 152 | 373            | 1           | 1,98                   | 1,226                              | 8              | 2021                       | 1880                             | 13,68                   | 5,75                             | 0,42          | 10,18 | 0,838                                       |
| 358BSN1     | 1670                                            | 185 | 371            | 1           | 1,96                   | 1,214                              | 10             | 2008                       | 1870                             | 14,55                   | 6,26                             | 0,43          | 10,16 | 0,833                                       |
| 072BSN2     | 1869                                            | 42  | 382            | 2           | 3,01                   | 1,867                              | 2              | 2104                       | 1940                             | 13,25                   | 3,45                             | 0,26          | 10,55 | 1,238                                       |
| 143BSN2     | 1816                                            | 80  | 379            | 2           | 2,99                   | 1,855                              | 4              | 2088                       | 1925                             | 15,22                   | 7,61                             | 0,50          | 10,54 | 1,211                                       |
| 215BSN2     | 1768                                            | 118 | 377            | 2           | 2,97                   | 1,842                              | 6              | 2073                       | 1915                             | 15,87                   | 8,73                             | 0,55          | 10,50 | 1,141                                       |
| 286BSN2     | 1724                                            | 153 | 375            | 2           | 2,95                   | 1,830                              | 8              | 2059                       | 1905                             | 16,58                   | 9,28                             | 0,56          | 10,44 | 1,132                                       |
| 358BSN2     | 1680                                            | 186 | 373            | 2           | 2,93                   | 1,819                              | 10             | 2045                       | 1895                             | 16,98                   | 9,68                             | 0,57          | 10,38 | 1,120                                       |
| 072BSN3     | 1880                                            | 42  | 384            | 3           | 3,98                   | 2,465                              | 2              | 2142                       | 1965                             | 17,21                   | 6,20                             | 0,36          | 10,69 | 1,528                                       |
| 143BSN3     | 1827                                            | 81  | 382            | 3           | 3,95                   | 2,452                              | 4              | 2126                       | 1950                             | 19,35                   | 11,61                            | 0,60          | 10,67 | 1,503                                       |
| 215BSN3     | 1779                                            | 119 | 380            | 3           | 3,93                   | 2,440                              | 6              | 2110                       | 1940                             | 21,00                   | 14,70                            | 0,70          | 10,63 | 1,488                                       |
| 286BSN3     | 1734                                            | 154 | 378            | 3           | 3,92                   | 2,428                              | 8              | 2096                       | 1930                             | 21,81                   | 15,49                            | 0,71          | 10,58 | 1,445                                       |
| 358BSN3     | 1691                                            | 188 | 376            | 3           | 3,90                   | 2,417                              | 10             | 2082                       | 1920                             | 22,64                   | 16,53                            | 0,73          | 10,52 | 1,405                                       |

### 3.2.1. Ảnh hưởng của vật liệu đến cường độ và hệ số hóa mềm của geopolimer

Trong nghiên cứu đã chế tạo mẫu geopolimer chỉ sử dụng bùn đỏ mà không thêm tro bay dưỡng hộ ở điều kiện thường, sử dụng dung dịch kiềm hoạt hóa NaOH với nồng độ dung dịch từ 1M đến 18 M. Các cấp phối này hầu như không đóng rắn và bị phân rã, mất cường độ khi ngâm bão hòa nước do đó không được trình bày ở trong luận án. Điều này một lần nữa khẳng định bản thân bùn đỏ không có khả năng tự đóng rắn, phản ứng geopolimer hóa không xảy ra do không chứa  $\text{SiO}_2$  hòa tan ở điều kiện thường. Điều này cũng phù hợp với kết quả thể hiện trong (Bảng 1) là bùn đỏ ở điều kiện thường không có oxit silic hòa tan, mặc dù vẫn chứa 4,76 % oxit nhôm hòa tan.

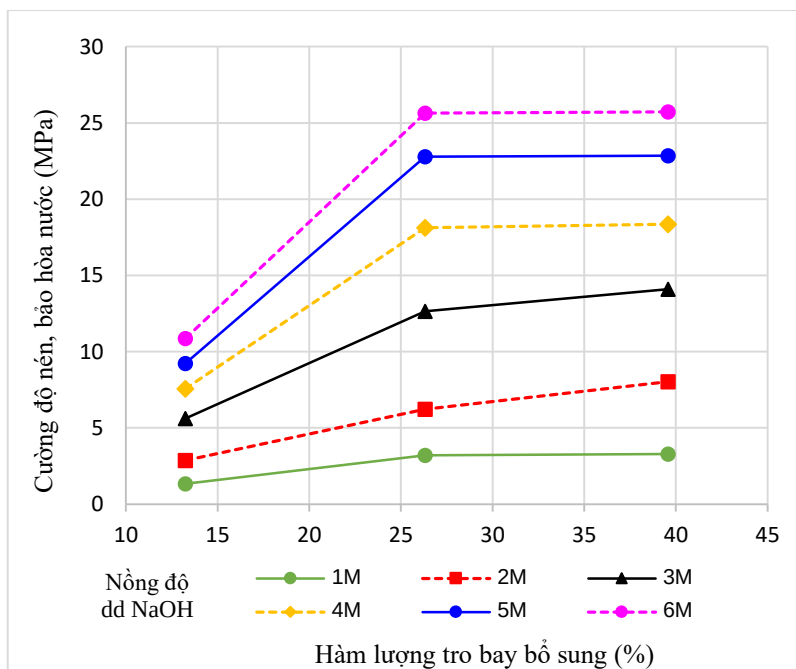
Biểu đồ ảnh hưởng của tỷ lệ tro bay bổ sung đến cường độ và hệ số hóa mềm của geopolimer thể hiện trong Hình 3.1, Hình 3.2 và Hình 3.3.



**Hình 3.1. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến cường độ nén khô GP**

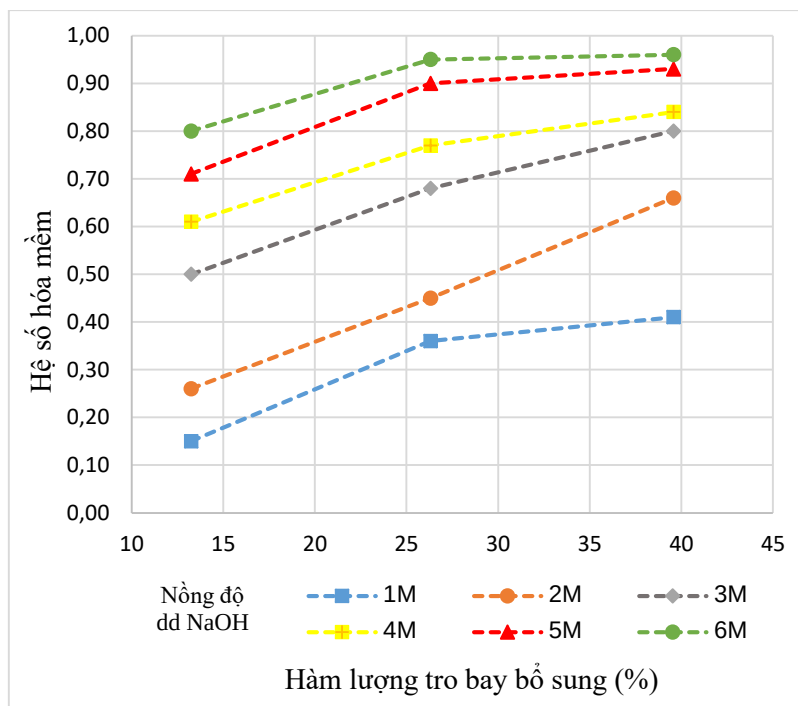
Từ kết quả trên Hình 3.1 thấy rằng, việc bổ sung thêm hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan bằng tro bay thì cường độ nén của mẫu GP tăng dần. Cường độ nén của geopolimer cũng tỷ lệ thuận với nồng độ dung dịch kiềm NaOH sử dụng. Trong khoảng khảo sát, nồng độ NaOH sử dụng từ 1M ÷ 6M, cường độ nén của geopolimer đạt giá trị cao nhất là 27 MPa ở tỷ lệ tro bay 26% với nồng độ NaOH 6M; cường độ thấp nhất 8,88 MPa ở nồng độ NaOH 1M. Ở tỷ lệ sử dụng tro bay nhiều nhất là 40% lại không cho cường độ nén ở trạng thái khô của GP lớn nhất, điều này có thể do khi ở trạng thái khô

cường độ của GP có được là gồm cả hai yếu tố là cường độ do liên kết hóa học của sản phẩm phản ứng và cường độ liên kết vật lý khi tạo hình mẫu. Cường độ nén của GP ở trạng thái bão hòa nước phản ánh đúng hơn bản chất của sản phẩm cũng như mức độ hoàn thiện của cấu trúc. Trạng thái bão hòa nước, mẫu GP trong nghiên cứu sẽ còn nhiều thành phần trong nguyên liệu chưa phản ứng, nên hút nước, gây trương nở, và phá hủy cấu trúc làm suy giảm cường độ mẫu. Kết quả trên (Hình 3.2) ở trạng thái bão hòa nước, cường độ nén của GP sẽ tỷ lệ thuận với lượng tro bay bổ sung, hay nói cách khác là cường độ nén càng cao khi bổ sung lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan từ tro bay càng nhiều. Cường độ nén thấp nhất ở tỷ lệ tro bay 13% và cao nhất 40%. Trong khoảng khảo sát của tro bay, kết quả cũng cho thấy tỷ lệ tro bay bổ sung tối ưu khoảng từ 26÷40%.



**Hình 3.2. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến cường độ nén bão hòa nước GP**

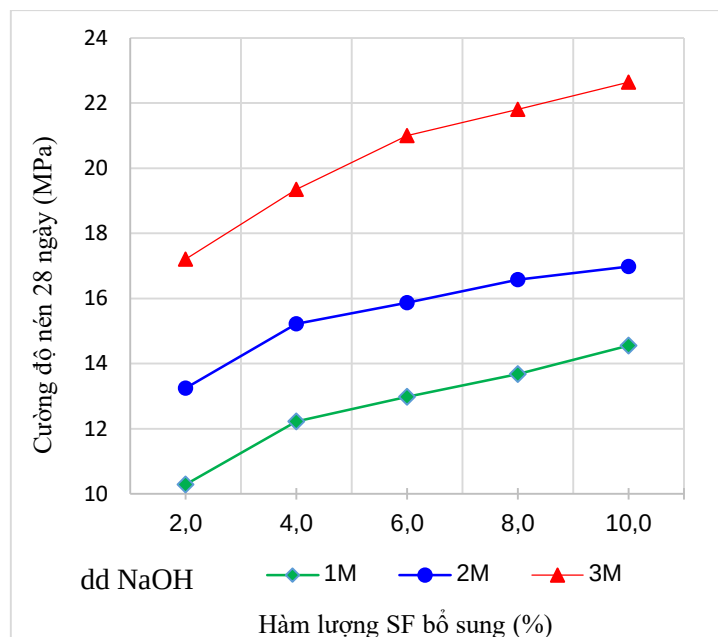
Trong phạm vi khảo sát, cường độ nén phụ thuộc rất lớn vào nồng độ dung dịch kiềm hoạt hóa sử dụng. Cường độ geopolimer tỷ lệ thuận, tuyến tính với nồng độ NaOH. Cường độ nén GP đạt cao nhất là 27,00 MPa ở nồng độ NaOH 6M. Điều này có thể được giải thích khi nồng độ NaOH càng cao, độ pH càng cao, là môi trường tốt để hòa tan các thành phần Si, Al trong nguyên liệu. Nồng độ NaOH càng cao dẫn đến sự hòa tan Si, Al càng nhiều, càng mạnh mẽ, là môi trường tốt để phản ứng geopolimer hóa diễn ra, tạo nhiều sản phẩm có liên kết bền vững làm tăng cường độ nén của mẫu.



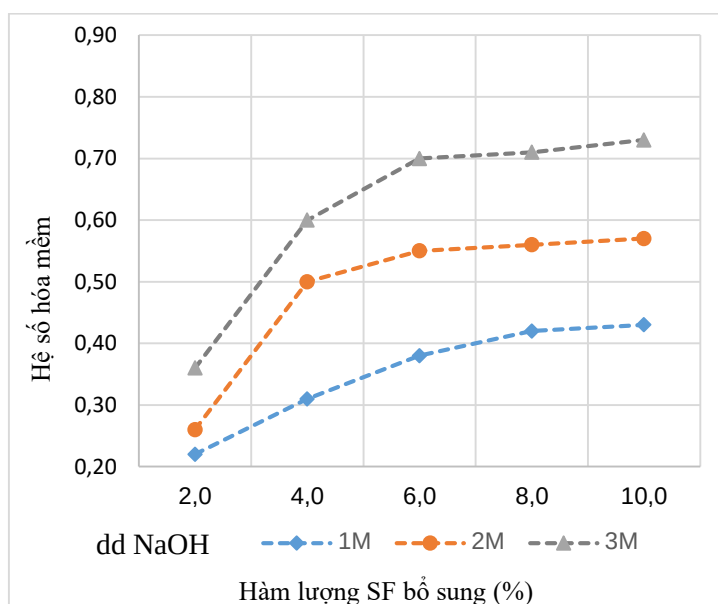
**Hình 3.3. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến hệ số hóa mềm GP**

Khi nồng độ NaOH tăng, làm cho sản phẩm geopolymer phản ứng mạnh hơn, tạo ra nhiều sản phẩm liên kết bền vững hơn, vì vậy khi tăng nồng độ NaOH làm hệ số hóa mềm tăng, khả năng bền nước của geopolymer tăng. Tỷ lệ tro bay bổ sung ảnh hưởng nhiều tới hệ số hóa mềm ở tương ứng với hàm lượng tro bay trong cấp phối từ 13÷26%. Sau đó hệ số hóa mềm gần như bị ảnh hưởng rất ít ở tỷ lệ tro bay từ 26÷40% (Hình 3.3). Điều này có thể giải thích bởi dưỡng hộ mẫu ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm, thì hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan trong bùn đỏ gần như không có, không tham gia vào phản ứng. Nên phải bổ sung thành phần  $\text{SiO}_2$  hòa tan từ tro bay, nên ở các tỷ lệ ban đầu tro bay từ 13 ÷ 26% thì hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan cung cấp từ tro bay là đủ để tham gia phản ứng, tạo liên kết bền vững, hệ số hóa mềm tăng. Nhưng ở tỷ lệ tro bay bổ sung cao hơn thì lượng  $\text{SiO}_2$  không phản ứng hết, dư thừa, trong điều kiện nhiệt độ thường và nồng độ NaOH sử dụng từ 1M ÷ 6M là không đủ để kích hoạt  $\text{SiO}_2$  thành phần dư thừa này trong tro bay, vì vậy hệ số hóa mềm không tăng nhiều trong phạm vi này.

Biểu đồ ảnh hưởng của tỷ lệ silica fume bổ sung đến các tính chất của geopolymer thể hiện trong Hình 3.4 và Hình 3.5.



**Hình 3.4. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến cường độ nén GP**



**Hình 3.5. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến hệ số hóa mềm GP**

Đối với silica fume, được coi là một loại phụ gia khoáng hoạt tính mạnh, bởi hàm lượng SiO<sub>2</sub> rất cao >90%. Trong nghiên cứu này sử dụng silica fume có hàm lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan lên tới 90,32% để bổ sung lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan để làm mẫu đối chứng chế tạo geopolymer từ bùn đỏ. Kết quả trên Hình 3.4, Hình 3.5 cho thấy cường độ nén và hệ số hóa mềm của geopolymer tỷ lệ thuận với hàm lượng silica fume bổ sung vào hỗn hợp, tức là tỷ lệ SiO<sub>2</sub> hòa tan càng tăng thì cường độ nén và hệ số hóa mềm càng cao. Mẫu đạt cường độ nén cao nhất 22,64 MPa và hệ số hóa mềm  $K_M = 0,73$  ở nồng độ NaOH

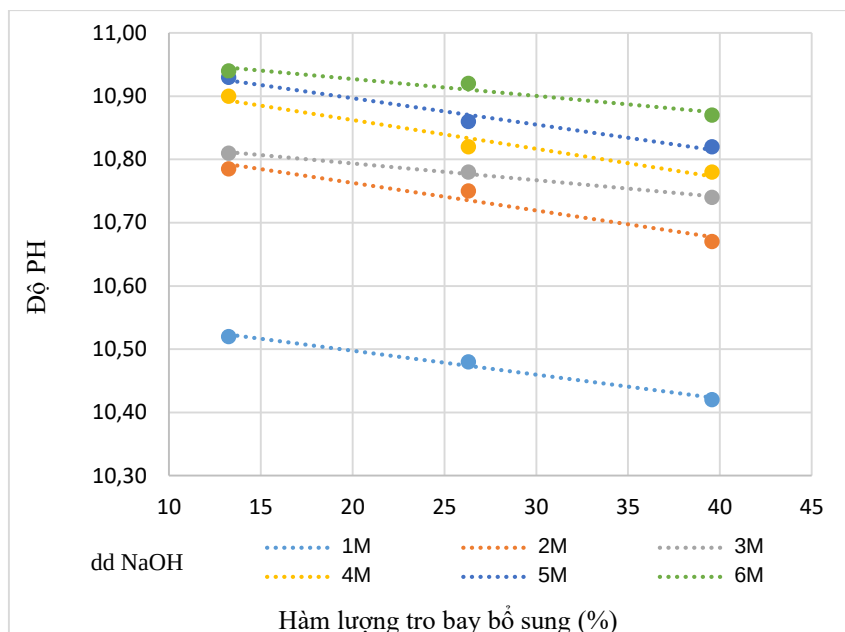
3M. Khác với geopolymer từ bùn đỏ khi bổ sung tro bay có một giá trị cực trị (tối ưu) ở trong khoảng khảo sát của tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  bởi còn có sự ảnh hưởng của thành phần nhôm hòa tan trong tro bay cung cấp thêm vào. Nên với silica fume thì cường độ GP tỷ lệ thuận với hàm lượng silica fume bổ sung, còn với GP bổ sung tro bay thì tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  bằng 26% cho giá trị cường độ cao nhất ở các nồng độ  $\text{NaOH}$  1M÷6M.

Có sự khác biệt về quy luật ảnh hưởng của việc bổ sung  $\text{SiO}_2$  hòa tan đến cường độ nén của 2 trường hợp geopolymer từ tro bay và silica fume. Bởi vì trong thành phần tro bay ngoài  $\text{SiO}_2$  hòa tan còn chứa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan (còn silica fume không có). Mặc dù cùng tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  tổng nhưng hàm lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan và hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan trong hỗn hợp của 2 loại cấp phối này là có sự khác nhau đáng kể. Cấp phối có sử dụng tro bay sẽ có hàm lượng tổng  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan cao hơn cấp phối sử dụng silica fume. Hơn nữa sự khác biệt về tổng hàm lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan trong cấp phối cũng sẽ có những ảnh hưởng khác nhau đến tính chất của geopolymer, thành phần nhôm (Al) có thể thay thế đồng hình Silic (Si) hoặc thông qua các oxy cầu nối liên kết với Si tạo thành các liên kết aluminosilicate (-Si-O-Al-) bền vững đặc trưng của geopolymer nhưng liên kết này sẽ không bền và yếu hơn so với liên kết chỉ có mạch chứa silic (-Si-O-Si-) do đó càng tăng hàm lượng nhôm trong hệ cường độ sẽ giảm. Điều đó cũng tạo nên sự khác biệt về quy luật ảnh hưởng việc bổ sung  $\text{SiO}_2$  hòa tan bằng tro bay và silica fume.

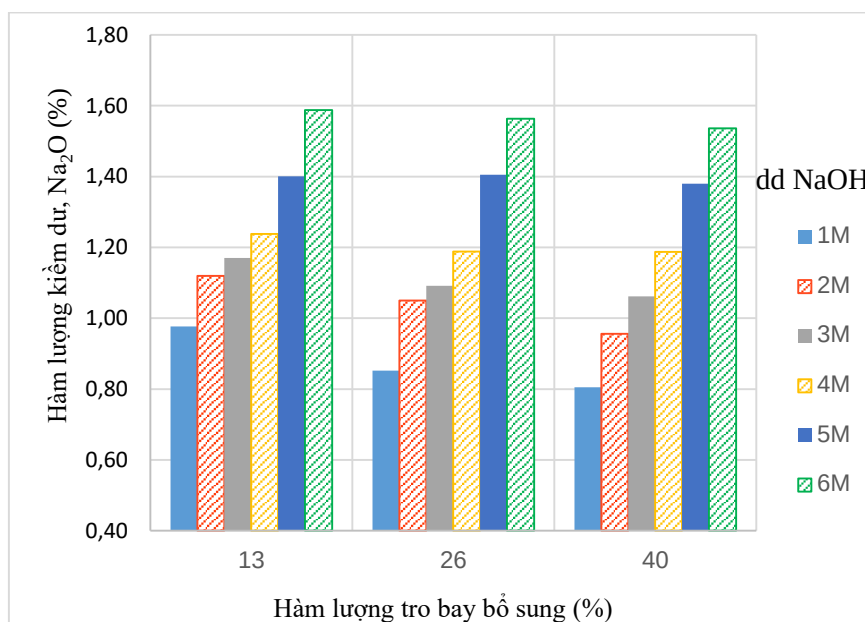
### ***3.2.2. Ảnh hưởng của vật liệu đến độ pH và kiềm dư trong geopolymer***

Độ pH và hàm lượng kiềm dư của geopolymer có bổ sung tro bay tăng dần khi nồng độ  $\text{NaOH}$  tăng dần (Hình 3.6, Hình 3.7). Độ pH có xu hướng giảm dần khi tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  tăng dần. Đối với mẫu sử dụng tro bay độ pH và kiềm dư càng cao khi sử dụng nồng độ  $\text{NaOH}$  cao và tỷ lệ bùn đỏ càng nhiều trong hỗn hợp. Khi bổ sung tro bay càng nhiều, lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan càng nhiều thì lượng kiềm tham gia phản ứng tốt hơn, các ion kiềm sẽ tham gia vào cấu trúc mạng lưới geopolymer và làm cân bằng điện tích ở các nút mạng, vì vậy lượng kiềm dư sẽ giảm đi. Điều đó được thể hiện thông qua kết quả cụ thể độ pH cao nhất là 10,94 (ở tỷ lệ tro bay 13%) và nồng độ  $\text{NaOH}$  6M. Nhỏ nhất pH bằng 10,42 (ở tỷ lệ tro bay 40%) với nồng độ  $\text{NaOH}$  1M, tương ứng hàm lượng kiềm dư đạt giá trị nhỏ nhất 0,805%.





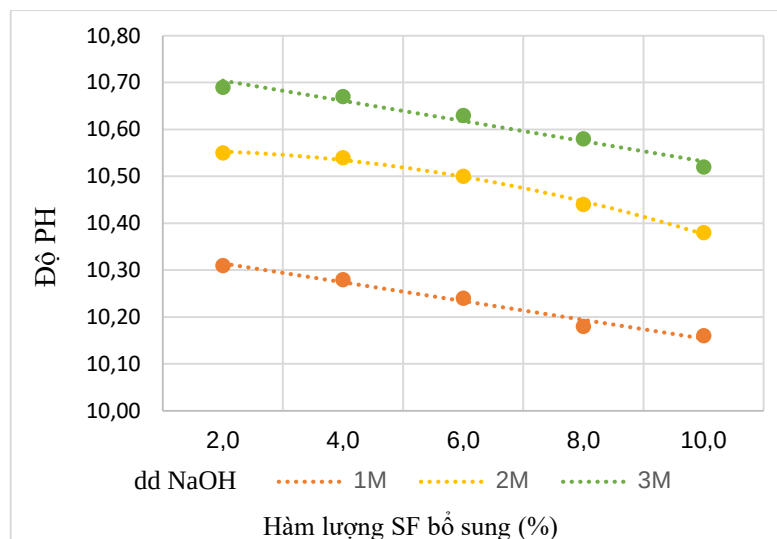
**Hình 3.6. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến độ pH của GP**



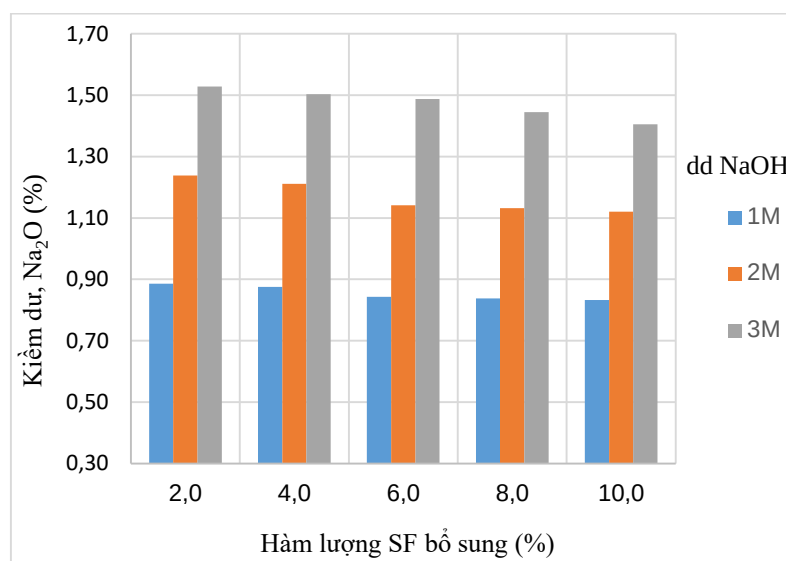
**Hình 3.7. Ảnh hưởng lượng tro bay bổ sung đến hàm lượng kiềm dư Na<sub>2</sub>O của GP**

Như vậy có thể thấy rằng: khi bổ sung lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan bằng tro bay thì cường độ nén tăng dần với tỷ lệ bổ sung của tro bay trong khoảng khảo sát nồng độ dung dịch NaOH từ 1M ÷ 6M. Cũng tương tự thì lượng kiềm dư có giá trị giảm dần khi bổ sung lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan tăng lên, khi sử dụng hàm lượng lớn nhất tro bay cho giá trị kiềm dư nhỏ nhất.

Cường độ của mẫu tăng theo khi nồng độ của dung dịch hoạt hóa NaOH tăng, tuy nhiên khi nồng độ NaOH lớn hơn 6 M thì mẫu có hiện tượng “thoát muối kiềm” và phồng rộp trên bề mặt mẫu do lượng kiềm dư bị thoát ra bề mặt mẫu và phản ứng với CO<sub>2</sub> trong không khí tạo muối Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> có màu trắng dạng hình sợi ngay sau khi tạo hình 1÷2h, vì vậy nghiên cứu chỉ khảo sát ở nồng độ dung dịch NaOH tối đa là 6M.



**Hình 3.8. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến độ pH của GP**



**Hình 3.9. Ảnh hưởng lượng SF bổ sung đến hàm lượng kiềm dư Na<sub>2</sub>O của mẫu GP**

Độ pH và hàm lượng kiềm dư của geopolymer từ bùn đỏ có bổ sung silica fume đều có quy luật giống như trường hợp sử dụng tro bay, kiềm dư và pH giảm khi tỷ lệ SiO<sub>2</sub> tăng dần, nghĩa là bổ sung lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan càng nhiều thì lượng kiềm dư và độ pH càng giảm, kết quả được thể hiện trên Hình 3.8 và Hình 3.9.

Độ pH của geopolymer khi sử dụng silica fume có giá trị pH từ 10,16 đến 10,69. Kiểm dư nhỏ nhất là 0,833 % (ở tỷ lệ SF bổ sung 10%), nồng độ NaOH 1M và kiểm dư lớn nhất bằng 1,528 % (ở tỷ lệ SF bổ sung 2%) nồng độ NaOH 3M.

### 3.3. Ảnh hưởng của một số yếu tố đến tính chất của geopolymer khi dưỡng hộ chưng áp

Từ kết quả của mục 3.2, ta chọn các mẫu điển hình để nghiên cứu sự ảnh hưởng của các chế độ dưỡng hộ mẫu thử như: nhiệt độ, áp suất dưỡng hộ chưng áp Autoclave, thời gian dưỡng hộ tới các tính chất của geopolymer. Việc chế tạo geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai ở điều kiện thường là bắt buộc phải bổ sung hàm lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan từ các phụ gia bên ngoài. Trong phần nghiên cứu này bổ sung lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan bằng cách kích hoạt SiO<sub>2</sub> trong bùn đỏ ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao (trong thiết bị Autoclave).

Các tính chất được lựa chọn để khảo sát là: cường độ nén ở tuổi 28 ngày, hệ số hóa mềm, độ pH của và kiểm dư tự do được thể hiện qua giá trị Na<sub>2</sub>O tự do trong mẫu geopolymer. Cấp phối điển hình để khảo sát các điều kiện dưỡng hộ khác nhau đến các tính chất của geopolymer được thể hiện trong Bảng 3.5.

**Bảng 3.5. Cấp phối của geopolymer lựa chọn để dưỡng hộ chưng áp**

| KH mẫu | Tỷ lệ mol S/A | Nồng độ NaOH thêm vào (M) | Tỷ lệ các nguyên liệu (%) |         |
|--------|---------------|---------------------------|---------------------------|---------|
|        |               |                           | Bùn đỏ                    | Tro bay |
| RM0    | -             | 0                         | 100                       | -       |
| RM1    | -             | 1                         | 100                       | -       |
| RM2    | -             | 2                         | 100                       | -       |
| RM3    | -             | 3                         | 100                       | -       |
| FA0    | 1,43          | 0                         | 74                        | 26      |
| FA1    | 1,43          | 1                         | 74                        | 26      |

Trên cơ sở tham khảo các tài liệu về chế độ dưỡng hộ của bê tông khí chưng áp (AAC - Autoclaved Aerated Concrete) và các thí nghiệm sơ bộ cụ thể trên nguyên vật liệu thực tế sử dụng đã xác định được khoảng giá trị của các biến cần khảo sát như áp suất, nhiệt độ và thời gian dưỡng hộ. Với mục tiêu tận dụng lượng kiểm dư trong bùn đỏ, cần bổ sung thêm một lượng SiO<sub>2</sub> hòa tan nhất định từ nguyên liệu tro bay nhà máy

nhật điện, chỉ cần thêm nước để tạo hình mà không cần thêm bất cứ kiềm hoạt hóa nào khác từ bên ngoài. Sử dụng phương pháp tạo hình ép bán khô và một chế độ dưỡng hộ mẫu khi chung áp ở nhiệt độ và áp suất thích hợp, để chế tạo geopolymer đáp ứng các tính chất của gạch xây không nung.

Các thông số của điều kiện dưỡng hộ và kết quả cường độ nén của geopolymer ở tuổi 28 ngày, hệ số hóa mềm, chỉ số pH ngâm chiết trong nước và hàm lượng kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}$  tự do của geopolymer được trình bày trong Bảng 3.6 như sau:

**Bảng 3.6. Chế độ dưỡng hộ và kết quả thí nghiệm khi sử dụng tro bay**

| Kí hiệu mẫu | Điều kiện dưỡng hộ |              |                  | Lượng dùng vật liệu cho 1 m <sup>3</sup> , kg |         |      |                |             | Thông số tính toán                            |                        |                                    |                         | Các tính chất geopolymer đo được |                       |                            |               |       |                                |
|-------------|--------------------|--------------|------------------|-----------------------------------------------|---------|------|----------------|-------------|-----------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|-------|--------------------------------|
|             | Áp suất, MPa       | Nhiệt độ, °C | Thời gian, (giờ) | Bùn đỏ                                        | Tro bay | Nước | Dung dịch NaOH |             | SiO <sub>2</sub> hòa tan (kg/m <sup>3</sup> ) | Nồng độ NaOH tổng, (M) | Tổng Na <sub>2</sub> O ban đầu (%) | KLTT, kg/m <sup>3</sup> | KLTT, kg/m <sup>3</sup>          | Cường độ nén khô, MPa | Cường độ bão hòa nước, MPa | Hệ số hóa mềm | pH    | Kiềm dư, Na <sub>2</sub> O (%) |
|             |                    |              |                  |                                               |         |      | Lượng dùng     | Nồng độ (M) |                                               |                        |                                    |                         |                                  |                       |                            |               |       |                                |
| RM0         | 1,6                | 201          | 16               | 2048                                          | 0       | 410  | 0              | 0           | 56,88                                         | 1,07                   | 0,664                              | 2048                    | 1896                             | 10,60                 | 7,00                       | 0,66          | 9,55  | 0,229                          |
| RM1         | 1,6                | 201          | 16               | 2065                                          | 0       | -    | 413            | 1           | 59,05                                         | 2,06                   | 1,276                              | 2081                    | 1936                             | 10,62                 | 7,33                       | 0,69          | 9,79  | 0,364                          |
| RM2         | 1,6                | 201          | 16               | 2089                                          | 0       | -    | 418            | 2           | 60,49                                         | 3,03                   | 1,881                              | 2106                    | 1964                             | 10,86                 | 7,60                       | 0,70          | 10,55 | 0,665                          |
| RM3         | 1,6                | 201          | 16               | 2113                                          | 0       | -    | 423            | 3           | 61,66                                         | 4,00                   | 2,478                              | 2129                    | 1989                             | 10,95                 | 7,77                       | 0,71          | 11,45 | 1,435                          |
| FA0-1       | <b>0,4</b>         | 144          | 10               | 1297                                          | 463     | 352  | 0              | 0           | 13,39                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1760                             | 7,36                  | 4,49                       | 0,61          | 9,58  | 0,231                          |
| FA0-2       | <b>0,8</b>         | 170          | 10               | 1297                                          | 463     | 352  | 0              | 0           | 44,87                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1760                             | 10,61                 | 7,75                       | 0,73          | 9,52  | 0,202                          |
| FA0-3       | <b>1,2</b>         | 188          | 10               | 1293                                          | 462     | 351  | 0              | 0           | 63,21                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1755                             | 12,68                 | 10,65                      | 0,84          | 9,22  | 0,152                          |
| FA0-4       | <b>1,6</b>         | 201          | 10               | 1293                                          | 462     | 351  | 0              | 0           | 66,88                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1755                             | 14,16                 | 12,89                      | 0,91          | 9,09  | 0,139                          |
| FA0-5       | -                  | <b>50</b>    | 10               | 1297                                          | 463     | 352  | 0              | 0           | 4,91                                          | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1760                             | 6,11                  | 2,38                       | 0,39          | 9,91  | 0,419                          |
| FA0-6       | -                  | <b>100</b>   | 10               | 1297                                          | 463     | 352  | 0              | 0           | 6,53                                          | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1760                             | 6,22                  | 2,49                       | 0,40          | 9,90  | 0,416                          |
| FA0-7       | -                  | <b>150</b>   | 10               | 1297                                          | 463     | 352  | 0              | 0           | 8,10                                          | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1760                             | 6,38                  | 2,68                       | 0,42          | 9,90  | 0,400                          |
| FA0-8       | -                  | <b>200</b>   | 10               | 1297                                          | 463     | 352  | 0              | 0           | 10,19                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1760                             | 6,85                  | 3,15                       | 0,46          | 9,88  | 0,396                          |
| FA0-9       | 1,2                | 188          | <b>4</b>         | 1293                                          | 462     | 351  | 0              | 0           | 50,57                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1755                             | 11,04                 | 8,28                       | 0,75          | 9,39  | 0,167                          |
| FA0-10      | 1,2                | 188          | <b>8</b>         | 1293                                          | 462     | 351  | 0              | 0           | 57,92                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1755                             | 11,98                 | 9,10                       | 0,76          | 9,23  | 0,159                          |
| FA0-11      | 1,2                | 188          | <b>12</b>        | 1293                                          | 462     | 351  | 0              | 0           | 64,93                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1755                             | 13,88                 | 11,94                      | 0,86          | 9,18  | 0,150                          |
| FA0-12      | 1,2                | 188          | <b>16</b>        | 1289                                          | 461     | 350  | 0              | 0           | 76,15                                         | 0,79                   | 0,492                              | 1880                    | 1750                             | 15,28                 | 13,75                      | 0,90          | 8,99  | 0,138                          |
| FA1-1       | <b>0,4</b>         | 144          | 10               | 1294                                          | 462     | -    | 351            | 1           | 55,53                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1770                             | 11,26                 | 6,98                       | 0,62          | 9,75  | 0,347                          |
| FA1-2       | <b>0,8</b>         | 170          | 10               | 1294                                          | 462     | -    | 351            | 1           | 69,52                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1770                             | 14,65                 | 11,13                      | 0,76          | 9,68  | 0,329                          |
| FA1-3       | <b>1,2</b>         | 188          | 10               | 1290                                          | 461     | -    | 350            | 1           | 85,08                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1765                             | 17,36                 | 14,76                      | 0,85          | 9,58  | 0,232                          |
| FA1-4       | <b>1,6</b>         | 201          | 10               | 1290                                          | 461     | -    | 350            | 1           | 101,33                                        | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1765                             | 19,08                 | 17,55                      | 0,92          | 9,48  | 0,200                          |

| Kí hiệu mẫu | Điều kiện dưỡng hồ |              |                  | Lượng dùng vật liệu cho 1 m <sup>3</sup> , kg |         |      |                |             | Thông số tính toán                            |                        |                                    |                         | Các tính chất geopolymer đo được |                       |                            |               |       |                                |
|-------------|--------------------|--------------|------------------|-----------------------------------------------|---------|------|----------------|-------------|-----------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|-------|--------------------------------|
|             | Áp suất, MPa       | Nhiệt độ, °C | Thời gian, (giờ) | Bùn đỏ                                        | Tro bay | Nước | Dung dịch NaOH |             | SiO <sub>2</sub> hòa tan (kg/m <sup>3</sup> ) | Nồng độ NaOH tổng, (M) | Tổng Na <sub>2</sub> O ban đầu (%) | KLTT, kg/m <sup>3</sup> | KLTT, kg/m <sup>3</sup>          | Cường độ nén khô, MPa | Cường độ bão hòa nước, MPa | Hệ số hóa mềm | pH    | Kiềm dư, Na <sub>2</sub> O (%) |
|             |                    |              |                  |                                               |         |      | Lượng dùng     | Nồng độ (M) |                                               |                        |                                    |                         |                                  |                       |                            |               |       |                                |
| FA1-5       | -                  | <b>50</b>    | 10               | 1294                                          | 462     | -    | 351            | 1           | 10,38                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1770                             | 8,96                  | 4,57                       | 0,51          | 10,40 | 0,505                          |
| FA1-6       | -                  | <b>100</b>   | 10               | 1294                                          | 462     | -    | 351            | 1           | 17,00                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1770                             | 9,34                  | 4,95                       | 0,53          | 10,39 | 0,486                          |
| FA1-7       | -                  | <b>150</b>   | 10               | 1294                                          | 462     | -    | 351            | 1           | 19,09                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1770                             | 9,59                  | 5,37                       | 0,56          | 10,38 | 0,475                          |
| FA1-8       | -                  | <b>200</b>   | 10               | 1294                                          | 462     | -    | 351            | 1           | 20,35                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1770                             | 9,56                  | 5,45                       | 0,57          | 10,38 | 0,464                          |
| FA1-9       | 1,2                | 188          | <b>4</b>         | 1290                                          | 461     | -    | 350            | 1           | 73,36                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1765                             | 15,17                 | 11,53                      | 0,76          | 9,59  | 0,299                          |
| FA1-10      | 1,2                | 188          | <b>8</b>         | 1290                                          | 461     | -    | 350            | 1           | 80,30                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1765                             | 16,86                 | 13,49                      | 0,80          | 9,58  | 0,231                          |
| FA1-11      | 1,2                | 188          | <b>12</b>        | 1290                                          | 461     | -    | 350            | 1           | 92,14                                         | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1765                             | 18,66                 | 16,05                      | 0,86          | 9,56  | 0,215                          |
| FA1-12      | 1,2                | 188          | <b>16</b>        | 1287                                          | 460     | -    | 349            | 1           | 123,21                                        | 1,78                   | 1,105                              | 1909                    | 1760                             | 20,06                 | 18,25                      | 0,91          | 9,52  | 0,202                          |

- Các mẫu thí nghiệm chỉ sử dụng bùn đỏ: chỉ thêm nước ký hiệu là (RM0); mẫu sử dụng dung dịch NaOH 1÷3M ký hiệu là (RM1, RM2, RM3) được dưỡng hộ chung áp ở cùng điều kiện cố định cả ba thông số áp suất, nhiệt độ và thời gian.

- Các mẫu thí nghiệm sử dụng tro bay, cấp phối chỉ sử dụng thêm nước không bổ sung kiềm NaOH (ký hiệu là FA0) và mẫu cấp phối sử dụng dung dịch kiềm NaOH 1M (ký hiệu là FA1) được khảo sát trong 3 điều kiện khác nhau:

+ Dưỡng hộ nhiệt ẩm với nhiệt độ và áp suất cao trong thiết bị chung áp Autoclave để khảo sát ảnh hưởng của áp suất và nhiệt độ tới các tính chất của geopolymer.

+ Dưỡng hộ ở điều kiện áp suất thường trong thời gian không đổi để khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ thay đổi từ  $50 \div 200^{\circ}\text{C}$ .

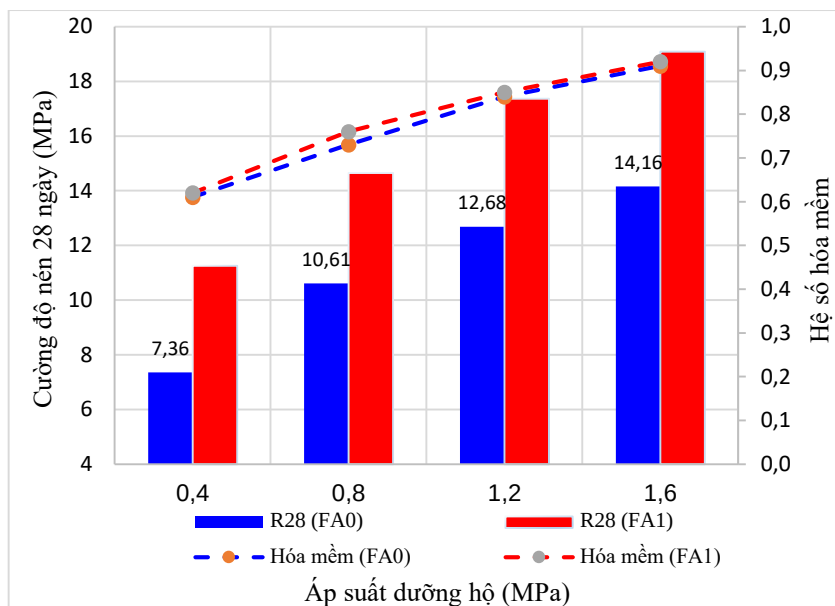
+ Dưỡng hộ hằng nhiệt, áp suất không đổi trong thiết bị chung áp Autoclave để khảo sát ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ, thay đổi từ 4h ÷ 16h.

### ***3.3.1. Ảnh hưởng của áp suất dưỡng hộ tới các tính chất geopolymer***

Nghiên cứu tính chất của geopolmer từ bùn đỏ khi dưỡng hộ chung áp cũng được thực hiện với phương án chỉ dùng bùn đỏ và dùng bùn đỏ kết hợp với tro bay. Với nhóm mẫu chỉ sử dụng bùn đỏ mà không thêm tro bay, sau 10 h chung áp ở áp suất 1,6 MPa, nhiệt độ  $201^{\circ}\text{C}$ , geopolymer thu được có cường độ 10,60 MPa với hệ số hóa mềm 0,66. Khi bổ sung thêm NaOH với nồng độ dung dịch bổ sung 1M, 2M và 3M, cường độ geopolymer không thay đổi nhiều nhưng hệ số hóa mềm được cải thiện đôi chút và đạt tới giá trị 0,71. Kết quả này cho thấy, quá trình geopolymer hóa đã diễn ra khi chỉ sử dụng bùn đỏ mà không cần bổ sung bất cứ vật liệu nào ngoại trừ nước trộn. Điều này chứng tỏ thành phần  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ đã được kích hoạt và tham gia vào phản ứng geopolymer hóa. Thành phần  $\text{SiO}_2$  trong điều kiện chung áp trở lên hoạt tính, mà ở điều kiện thường nó hoàn toàn trở về mặt hóa học. Với giá trị này, geopolymer có thể sử dụng làm vật liệu xây ở những khu vực ít chịu tác động của nước. Tuy nhiên, để cải thiện hơn nữa tính chất của geopolymer cần tối ưu hóa thêm chế độ dưỡng hộ hay bổ sung thêm  $\text{SiO}_2$  từ nguồn bên ngoài.

Trong các thí nghiệm tiếp theo đã tiến hành bổ sung  $\text{SiO}_2$  hòa tan bằng cách bổ sung 26 % bùn đỏ thay thế tro bay. Chế độ chưng áp và tính chất của geopolymers được trình bày tại Bảng 3.6.

Ảnh hưởng của áp suất dưỡng hộ tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay được thể hiện trên (Hình 3.10). Kết quả cho thấy dưỡng hộ áp suất có ảnh hưởng rất lớn đến cường độ và hệ số hóa mềm của GP, áp suất tỷ lệ thuận gần như tuyến tính với cường độ và hệ số hóa mềm. Áp suất dưỡng hộ thay đổi từ  $0,4 \div 1,6$  MPa thì cường độ nén GP (FA1) tăng từ  $11,26 \div 19,06$  MPa; hệ số hóa mềm thay đổi từ  $0,62 \div 0,92$ . Cường độ nén GP (FA0) tăng từ  $7,36 \div 14,16$  MPa; hệ số hóa mềm thay đổi từ  $0,61 \div 0,91$ .



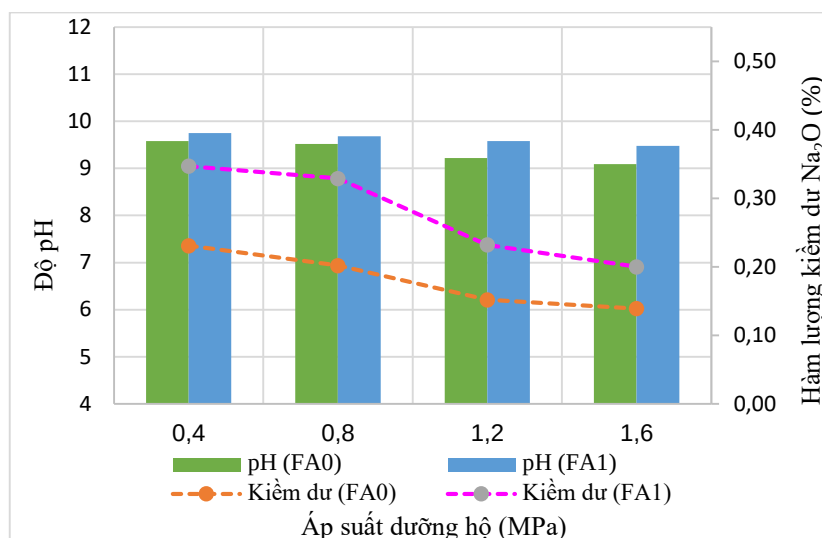
**Hình 3.10. Ảnh hưởng của áp suất tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay**

So sánh (FA1) mẫu dưỡng hộ chưng áp với mẫu ở điều kiện thường thì cường độ và hệ số hóa mềm có sự thay đổi rất lớn. Có thể thấy với nồng độ  $\text{NaOH}$  1M (FA1) hoặc thấp hơn (FA0) thì cường độ nén và hệ số hóa mềm của GP ở điều kiện thường là rất thấp. Mẫu GP hầu như không có khả năng kháng nước, bền nước (hệ số hóa mềm  $K_M < 0,8$ ). Điều đó được thể hiện qua kết quả mẫu ở điều kiện thường (và chưng áp) đạt cường độ 8,9 MPa (19,06 MPa) và hệ số hóa mềm 0,36 (0,92).

Mẫu GP chỉ thêm nước (FA0) cũng đạt được cường độ cao nhất là 14,16 MPa và hệ số hóa mềm 0,91 ở điều kiện chưng áp 1,6 MPa và thời gian dưỡng hộ 10h. Nếu so



sánh với điều kiện dưỡng hộ mẫu bê tông khí chưng áp ở (áp suất dưỡng hộ khoảng 1,2 MPa và thời gian 10h) thì mẫu GP cũng đạt cường độ và hệ số hóa mềm tương ứng là 12,68 MPa và 0,84.



**Hình 3.11. Ảnh hưởng của áp suất tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay**

Ảnh hưởng của áp suất dưỡng hộ tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay được thể hiện trên Hình 3.11.

Tương tự sự ảnh hưởng của áp suất dưỡng hộ trong điều kiện chưng áp hơi nước bão hòa, áp suất dưỡng hộ tỷ lệ tuyến tính, tỷ lệ nghịch với độ pH và hàm lượng kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}$ . Mẫu dưỡng hộ chưng áp làm giảm độ pH và kiềm dư đáng kể của mẫu GP. Độ pH của mẫu GP (FA1) có độ pH giảm từ 10,48 khi không chưng áp xuống còn 9,48 khi chưng áp (ở 1,6 MPa thời gian 10h); còn mẫu GP (chỉ thêm nước FA0) độ pH giảm còn 9,09.

Kiểm dư trong mẫu GP ảnh hưởng lớn bởi áp suất dưỡng hộ, ở điều kiện dưỡng hộ (1,6 MPa và 10h) kiềm dư trong mẫu GP giảm đến 71,75 % so với mẫu nguyên liệu ban đầu chưa phản ứng (kiềm tự do ban đầu 0,492 % so với 0,139 %  $\text{Na}_2\text{O}$  sau khi phản ứng). Nếu so sánh với lượng kiềm dư của mẫu bùn đỏ theo công nghệ Bayer là 0,664 %  $\text{Na}_2\text{O}$  thì khi chưng áp lượng kiềm dư giảm tới 79,07 %. Nhìn chung các mẫu FA0 và FA1 khi chưng áp đều cho cường độ nén cao, hệ số hóa mềm cao, nhưng kiềm dư và độ pH của mẫu FA1 cao hơn rất nhiều so với mẫu FA0. Rõ ràng việc bổ sung kiềm NaOH khi chưng áp để tăng các tính chất cơ lý giúp phản ứng geopolymer hóa diễn ra tốt hơn, nhưng chỉ cần đạt các tính chất của gạch không nung như cường độ nén nhỏ nhất 10

MPa, hệ số hóa mềm nhỏ nhất 0,8 thì việc bổ sung thêm NaOH bên ngoài sẽ làm tăng độ pH và kiềm dư của mẫu GP.

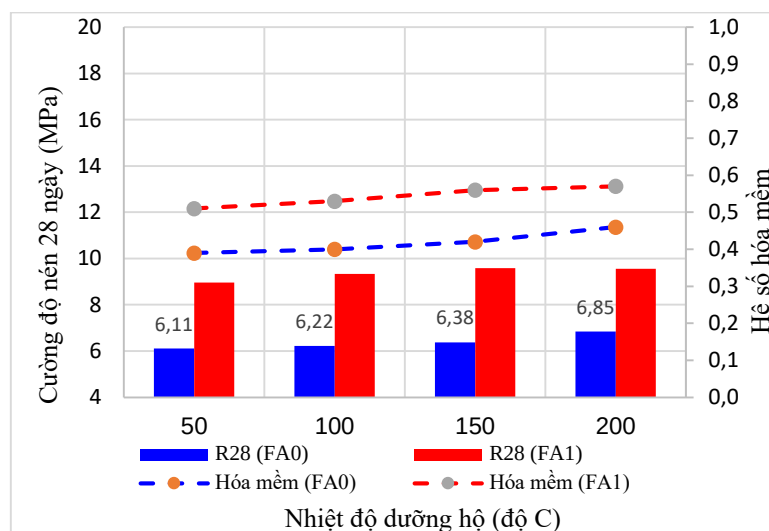
Trong điều kiện áp suất cao và nhiệt độ cao có hơi nước bão hòa, làm tăng khả năng hòa tan các thành phần Si-Al có trong nguyên liệu, phản ứng geopolymer hóa xảy ra nhanh hơn, triệt để hơn. Sản phẩm phản ứng sinh ra nhiều hơn, các thành phần Si-Al nếu ở điều kiện thường không thể tham gia phản ứng, nhưng ở điều kiện chưng áp thì trở thành hoạt tính, có khả năng hòa tan và tham gia phản ứng tạo sản phẩm geopolymer có cấu trúc bền vững hơn làm tăng khả năng bền nước, cường độ nén cao, tăng hệ số hóa mềm. Khi đó thành phần  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$  của dung dịch kiềm NaOH cũng tham gia nhiều hơn vào cấu trúc bền vững của GP và không bị hòa tan chiết vào môi trường nước, làm giảm lượng kiềm dư và pH của mẫu geopolymer. Tuy nhiên sản phẩm GP vẫn luôn luôn tồn tại một lượng kiềm dư nhất định do đặc trưng của phản ứng trùng ngưng geopolymer hóa khi đó giải thể ra 1 lượng kiềm NaOH ở dạng tự do. Nhưng từ kết quả trên cho thấy ta hoàn toàn có thể khống chế độ pH và kiềm dư tự do  $\text{Na}_2\text{O}$  này trong phạm vi cho phép khi dưỡng hộ ở điều kiện chưng áp với nhiệt độ và áp suất thích hợp.

Kết quả cũng cho thấy tại áp suất 1,2 MPa thời gian 10h cho hệ số hóa mềm đều cao hơn 0,8 (mẫu FA0 là 0,84 và FA1 là 0,85) và hơn nữa độ pH của mẫu FA0 đạt 9,22 < 9,5 hàm lượng kiềm dư giảm tới 69,11 % so với mẫu ban đầu chưa phản ứng. Vì vậy ta chọn áp suất 1,2 MPa (tương ứng nhiệt độ 188°C) để khảo sát các điều kiện tiếp theo trong nghiên cứu.

Mẫu RM0 và (RM1, RM2, RM3) đạt cường độ là 10,60 MPa và (10,62 MPa; 10,86 MPa; 10,95 MPa). Hệ số hóa mềm là 0,66 và (0,69; 0,70; 0,71). Trong khi đó mẫu không chưng áp ở điều kiện thường sẽ không đông rắn, khi ngâm mẫu sẽ phân rã vào nước. Điều này chứng tỏ thành phần  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ đã được kích hoạt tham gia phản ứng geopolymer cho cường độ, khi dưỡng hộ ở điều kiện áp suất cao. Tuy nhiên trong giới hạn khảo sát thì tính chất về hệ số hóa mềm của geopolymer chế tạo hoàn toàn bằng bùn đỏ vẫn chưa thỏa mãn yêu cầu ( $K_M < 0,8$ ), chỉ nên khuyến cáo sử dụng ở những khu vực ít chịu nước, chịu ẩm. Nhằm nâng cao các tính chất, cần thiết phải bổ sung thành phần  $\text{SiO}_2$  hòa tan từ các nguồn khác như tro bay... để chế tạo gạch không nung.

### 3.3.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới các tính chất geopolymer

Ảnh hưởng của nhiệt độ dưỡng hộ (khi sấy) tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay được thể hiện trên Hình 3.12.



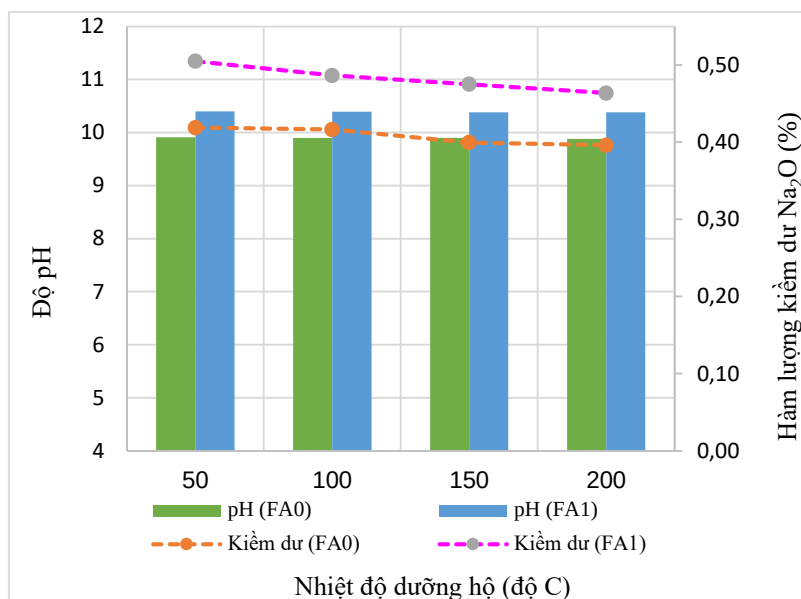
**Hình 3.12. Ảnh hưởng của nhiệt độ sấy dưỡng hộ tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay**

Geopolymer sử dụng bùn đỏ chỉ đóng rắn ở áp suất thường khi có  $\text{SiO}_2$  hòa tan thông qua việc bổ sung tro bay. Các kết quả thí nghiệm tại Bảng 3.6 cho thấy với cùng tỷ lệ tro bay, nâng nhiệt độ dưỡng hộ từ 50 °C lên 200 °C không làm tăng đáng kể cường độ chịu nén của geopolymer. Khi không bổ sung thêm NaOH từ bên ngoài, lượng kiềm dư trong bùn đỏ cũng có thể kích hoạt quá trình geopolymer hóa. Cường độ geopolymer đạt tới 6,85 MPa khi dưỡng hộ ở 200°C trong 10 h. Tuy nhiên, hệ số hóa mềm khá thấp dưới 0,46 chứng tỏ vật liệu không bền nước. Đó có thể là do mức độ kết dính chưa sâu. Khi bổ sung thêm NaOH từ bên ngoài, cường độ bê tông được cải thiện đáng kể, đạt tới 9,56 MPa sau 10 h gia nhiệt ở 200°C. Hệ số hóa mềm cũng được cải thiện, nhưng vẫn chỉ đạt tới 0,57. Điều này hạn chế ứng dụng thực tế của geopolymer thu được. Do đó, cần áp dụng biện pháp kích hoạt bổ sung  $\text{SiO}_2$  hòa tan bằng chưng áp.

Từ Hình 3.12 có thể thấy các mẫu chỉ sử dụng thêm nước (FA0-5 đến FA0-8) và mẫu có bổ sung dung dịch kiềm NaOH 1M (FA1-5 đến FA1-8) có cường độ bị ảnh hưởng rất ít bởi nhiệt độ sấy dưỡng hộ. Cường độ mẫu GP tăng chậm, mẫu chỉ thêm nước FA0 tăng từ 6,11 ÷ 6,85 MPa (mẫu cao nhất tăng 12,11% so với mẫu thấp nhất),

mẫu FA1 có cường độ từ  $8,96 \div 9,56$  MPa (tăng 6,70 %) tương ứng với từ đường hồ nhiệt độ  $50 \div 200^\circ\text{C}$ .

Hệ số hóa mềm tăng cũng rất chậm, mẫu FA0 có hệ số hóa mềm từ  $0,39 \div 0,46$  và mẫu FA1 đạt từ  $0,51 \div 0,57$ . Nói chung các mẫu khảo sát không chưng áp và đường hồ nhiệt, sấy đến  $200^\circ\text{C}$  có hệ số hóa mềm rất thấp  $K_M < 0,6$  theo tiêu chuẩn TCVN 7570:2006 và TCVN 7572:2006 hiện nay thì phân loại ở nhóm vật liệu không bền nước (không có tính bền nước) không đáp ứng làm gạch xây không nung.



**Hình 3.13. Ảnh hưởng nhiệt độ sấy đường hồ tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay**

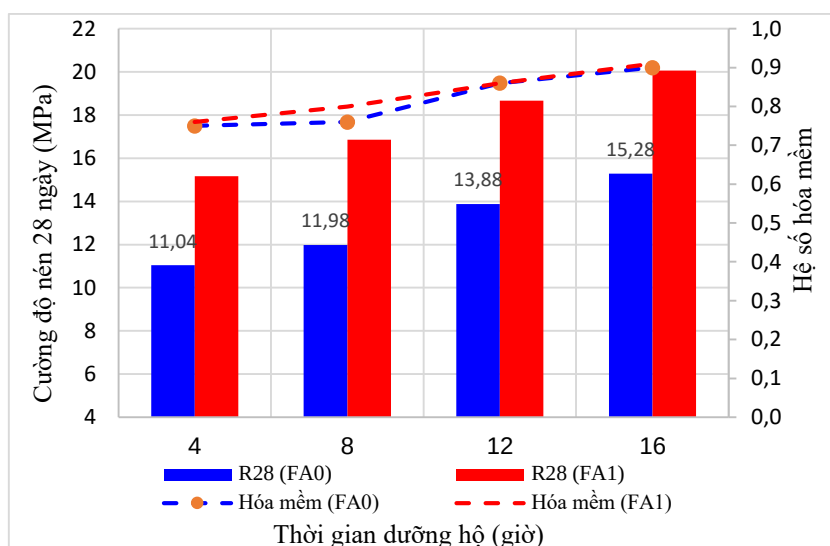
Ảnh hưởng của nhiệt độ đường hồ tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay được thể hiện trên Hình 3.13.

Độ pH và kiềm dư của mẫu FA0 và FA1 khi sấy có sự thay đổi không đáng kể và gần như là một hằng số. Mẫu FA0 có độ pH thấp nhất đạt 9,88 kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}$  0,396 % và mẫu FA1 có độ pH thấp nhất 10,38 và kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}$  là 0,464 %. Điều này có thể khẳng định với nồng độ kiềm hoạt hóa thấp khi không bổ sung kiềm, và khi bổ sung NaOH 1M thì phản ứng geopolymer hóa vẫn xảy ra chậm, sản phẩm phản ứng ít và các tính chất như cường độ nén, hệ số hóa mềm rất thấp, sản phẩm sau phản ứng còn dư một lượng kiềm dư lớn kể cả đường hồ sấy lên tới  $200^\circ\text{C}$  cũng không làm thay đổi nhiều các tính chất của GP.

Với các mẫu dưỡng hộ ở điều kiện không chưng áp, chỉ sấy tới 200°C các mẫu FA0 và FA1 có hàm lượng kiềm là thấp và không đủ điều kiện để hòa tan các thành phần aluminosilicate trong nguyên liệu. Vì thế phản ứng geopolymer hóa diễn ra kém và các sản phẩm tạo ra ít, mặc dù ở điều kiện sấy tới 200°C thì môi trường này kích hoạt phản ứng diễn ra chậm và hiệu suất phản ứng thấp, nên sự ảnh hưởng của nhiệt độ tới các tính chất của GP là không nhiều. Các tính chất của sản phẩm GP như cường độ, hệ số hóa mềm là rất thấp không đạt các chỉ tiêu về gạch xây không nung, trong khi mẫu có độ pH cao và lượng kiềm dư lớn.

### 3.3.3. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ tới các tính chất geopolymer

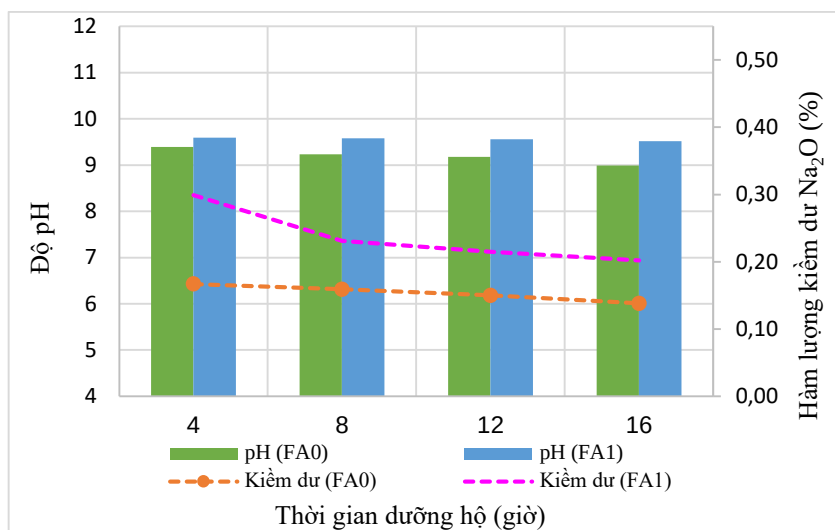
Ảnh hưởng thời gian dưỡng hộ (dưỡng hộ chưng áp) tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay được thể hiện trên Hình 3.14.



**Hình 3.14. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ tới cường độ và hệ số hóa mềm của GP từ bùn đỏ và tro bay**

Ở cùng một điều kiện được lựa chọn để khảo sát là dưỡng hộ áp suất 1,2 MPa hơi nước bão hòa với thời gian thay đổi từ 4h ÷ 16h. Kết quả trên Hình 3.14 cho thấy cường độ nén và hệ số hóa mềm tăng khi thời gian dưỡng hộ tăng. Điều này cũng phù hợp với kết quả nghiên cứu của 1 số tác giả trước đây Ebrahim Najafi Kani [36] với geopolymer từ xỉ kiềm và bột cát nghiền. Cường độ nén của geopolymer ở tuổi 28 ngày đối với mẫu FA0 đạt giá trị từ 11,04 ÷ 15,28 MPa; hệ số hóa mềm thay đổi từ 0,75 ÷ 0,90. Cường độ nén GP mẫu FA1 đạt từ 15,17 ÷ 20,06 MPa; hệ số hóa mềm thay đổi từ 0,76 ÷ 0,91. Các mẫu khi sử dụng thêm NaOH 1M (FA1) có cường độ nén cao hơn đáng

kể mẫu không sử dụng thêm kiềm (FA0) nhưng hệ số hóa mềm của 2 mẫu này lại xấp xỉ bằng nhau.



**Hình 3.15. Ảnh hưởng của thời gian dưỡng hộ tới độ pH và hàm lượng kiềm dư của GP từ bùn đỏ và tro bay**

Đối với độ pH và hàm lượng kiềm dư của mẫu GP cũng bị ảnh hưởng lớn bởi thời gian dưỡng hộ, kết quả cho thấy độ pH và kiềm dư có mối tương quan tỷ lệ gần như tuyến tính với thời gian dưỡng hộ trong điều kiện chung áp (Hình 3.15). Khi chung áp ở 1,2 MPa thời gian 16h làm giảm độ pH của mẫu geopolimer, mẫu FA0 xuống thấp nhất còn 8,99 khi đó với hàm lượng kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}$  chỉ còn lại 0,138 % tương ứng với lượng kiềm đã giảm 71,95 % so với lượng kiềm trong nguyên liệu ban đầu. Mẫu FA1 độ pH còn 9,52 và kiềm dư  $\text{Na}_2\text{O}$  còn 0,202 % tức là hàm lượng kiềm dư giảm tới 78,21 % so với lượng kiềm tự do ban đầu trong nguyên liệu.

Việc dưỡng hộ trong điều kiện chung áp nhiệt độ cao và áp suất cao trong một khoảng thời gian đủ dài giúp cho thành phần silic được kích hoạt, hòa tan trong môi trường kiềm, tham gia vào phản ứng geopolimer hóa, phản ứng diễn ra nhanh hơn và triệt để hơn. Từ đó tạo ra nhiều sản phẩm hơn với hiệu suất cao hơn, giúp cải thiện các tính chất cơ lý cũng như giảm lượng kiềm dư của mẫu.

#### **3.3.4. Ảnh hưởng của oxit silic hòa tan đến cường độ geopolimer**

Các thí nghiệm với hỗn hợp bùn đỏ - tro bay cho thấy tính chất của geopolimer được cải thiện rõ rệt. Với geopolimer hình thành từ hỗn hợp bùn đỏ - tro bay không bổ sung NaOH, khi tăng áp suất chung từ 0,4 MPa đến 1,6 MPa cường độ chịu nén sau 10h

chưng tăng từ 7,36 MPa lên đến 14,16 MPa (Hình 3.10). Tăng thời gian chưng áp cũng cải thiện đáng kể cường độ geopolymer. Với áp suất chưng cố định ở mức 1,2 MPa, tăng thời gian chưng áp từ 4 h lên 16 h cường độ geopolymer tăng từ 11,04 MPa lên tới 15,28 MPa. Trong các thí nghiệm này, việc kích hoạt phản ứng geopolymer hóa hoàn toàn dựa trên lượng kiềm tồn dư trong bùn đỏ. Sau khi chưng áp, lượng  $\text{Na}_2\text{O}$  tồn dư đã giảm đáng kể và có giá trị không vượt quá 0,231% (giá trị nhỏ nhất đạt 0,139%) so với 0,505% (giá trị nhỏ nhất 0,396%) khi không chưng áp. Độ pH của geopolymer sau khi chưng áp có giá trị thấp nhất đạt 8,99 so với 9,88 khi không chưng áp.

Khi bổ sung thêm NaOH, các tính chất của geopolymer sau chưng áp đều được cải thiện. Với cùng điều kiện dưỡng hộ, khi bổ sung 1M NaOH cường độ geopolymer đạt từ 11,26 MPa đến 20,06 MPa, tức là tăng thêm lên khoảng từ 35% đến 50%. Tuy nhiên, hệ số hóa mềm của geopolymer không thay đổi đáng kể khi tăng nồng độ NaOH.

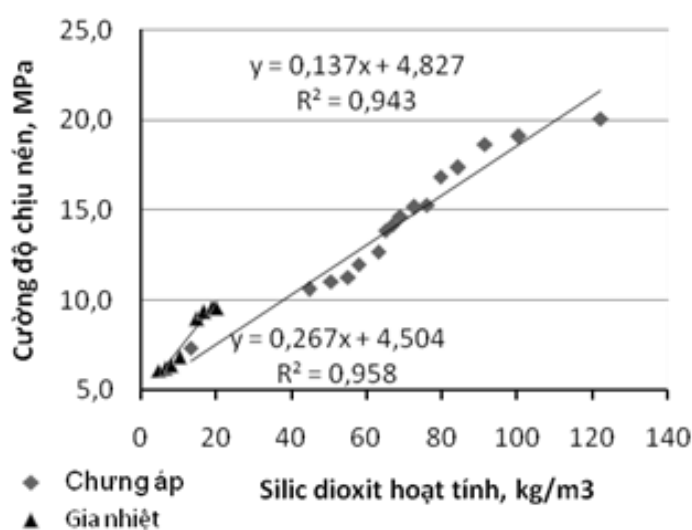
Hệ số hóa mềm của geopolymer chưng áp tăng khi tăng thời gian chưng hoặc áp suất chưng. Sự suy giảm cường độ của vật liệu ở trạng thái bão hòa so với ở trạng thái khô là do ứng suất bổ sung xuất hiện khi nước thâm nhập vào các khe nứt, vị trí khuyết tật. Do đó, hệ số hóa mềm còn cho phép đánh giá một cách tương đối về mức độ khuyết tật của cấu trúc. Qua đây có thể thấy, cấu trúc của geopolymer ít khuyết tật hơn khi được dưỡng hộ bằng chưng áp. Dựa trên giá trị hệ số hóa mềm có thể phân loại độ bền nước của các vật liệu và khuyến cáo phạm vi sử dụng [80]. Theo đó, khi hệ số hóa mềm lớn hơn 0,8 vật liệu có thể được coi là bền nước. Khi đó, để chế tạo geopolymer bền nước cần chưng áp hỗn hợp bùn đỏ - tro bay trong 10 h dưới áp suất trên 1,0 MPa hoặc chưng không ít hơn 10 h dưới áp suất 1,2 MPa. Với các chế độ dưỡng hộ này, cường độ của geopolymer đều có thể đạt giá trị trên 10 MPa, phù hợp để dùng làm gạch không nung. Do đó, có thể khuyến cáo chế độ dưỡng hộ và cấp phối này để áp dụng thực tế.

Khi bổ sung thêm NaOH, geopolymer hình thành có cường độ cao hơn nhưng lượng kiềm dư cũng tăng và đạt tới 0,347% (giá trị nhỏ nhất 0,20%). Tuy nhiên, lượng kiềm dư này vẫn nhỏ hơn so với trường hợp dưỡng hộ trong điều kiện áp suất thường. Tương tự như vậy, độ pH của geopolymer khi bổ sung thêm NaOH đạt mức  $9,48 \div 9,75$  nhưng vẫn nhỏ hơn pH của geopolymer không chưng áp (khoảng 10,40).

Dựa trên tỷ lệ phối trộn của các cấp phối (74% bùn đỏ và 26% tro bay), hàm lượng  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan có trong bùn đỏ cũng như tro bay ở các chế độ dưỡng hộ tương ứng (Bảng 3.1 và Bảng 3.2) có thể tính được tổng lượng  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan cũng như tỷ lệ giữa hai oxit cho từng cấp phối ở từng chế độ dưỡng hộ khác nhau. Đánh giá tương quan của các thông số này với tính chất của vật liệu geopolymer cho thấy tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan có tương quan khá mật thiết với cường độ chịu nén của geopolymer (Hình 3.16). Sử dụng phương pháp bình phương nhỏ nhất, đã xác định được phương trình hồi quy mô tả quan hệ trên cho trường hợp gia nhiệt và chưng áp. Theo kết quả phân tích thu được, cường độ của geopolymer có quan hệ tuyến tính, đồng biến với tổng lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan có trong hỗn hợp.

Nghiên cứu của Davidovits J. [28] đã cho thấy rằng cấu trúc của geopolymer phụ thuộc vào tỷ lệ Si/Al. Nếu tỷ lệ này bằng 1 sản phẩm thu được sẽ là chuỗi poly(sialate), bằng 2 sẽ là chuỗi poly(sialate-siloxo), bằng 3 sẽ là poly (sialate-disiloxo) và khi tỷ lệ này lớn hơn 3 sản phẩm sẽ có dạng liên kết Si-O-Al nằm giữa hai chuỗi polymer khác. Các dạng sản phẩm polymer này sẽ quyết định cấu trúc và tính chất của geopolymer.

Trong nghiên cứu này, đã sử dụng các cấp phối có tỷ lệ giữa bùn đỏ và tro bay cố định. Quy đổi ra tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  trên  $\text{Al}_2\text{O}_3$  trong hỗn hợp ta sẽ có giá trị cố định bằng 0,93 (tính theo tổng oxit). Dưỡng hộ nhiệt hay chưng áp không làm thay đổi oxit tổng mà chỉ thay đổi oxit hòa tan. Lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan càng nhiều là điều kiện để hình thành càng nhiều chuỗi polymer góp phần hình thành cấu trúc và phát triển cường độ của vật liệu.



**Hình 3.16. Ảnh hưởng của  $\text{SiO}_2$  hòa tan đến cường độ của geopolymer**



Trên đồ thị Hình 3.16 có thể thấy rõ rằng tổng lượng  $\text{SiO}_2$  hòa tan khi không dưỡng hồ chung áp có giá trị khá thấp tương ứng với cường độ không vượt quá 10 MPa. Dưỡng hồ chung áp giúp hòa tan nhiều hơn  $\text{SiO}_2$  với tổng lượng lên đến khoảng 120  $\text{kg/m}^3$  đã giúp cải thiện đáng kể cường độ chịu nén. Phương trình tương quan cho hai trường hợp có các hệ số gần tương đương. Phương trình hồi quy xây dựng dựa trên số liệu của cả hai trường hợp có dạng:

$$R = 0,123 \times (\text{SiO}_2)_{atv} + 5,967 \quad (3.1)$$

Phương trình (3.1) có  $R^2=0,954$  chứng tỏ sự tương quan trên đạt mức độ tin cậy thống kê. Trên cơ sở đó, đồ thị Hình 3.16 có thể phục vụ cho việc lựa chọn thành phần của geopolymer theo yêu cầu về cường độ chịu nén.

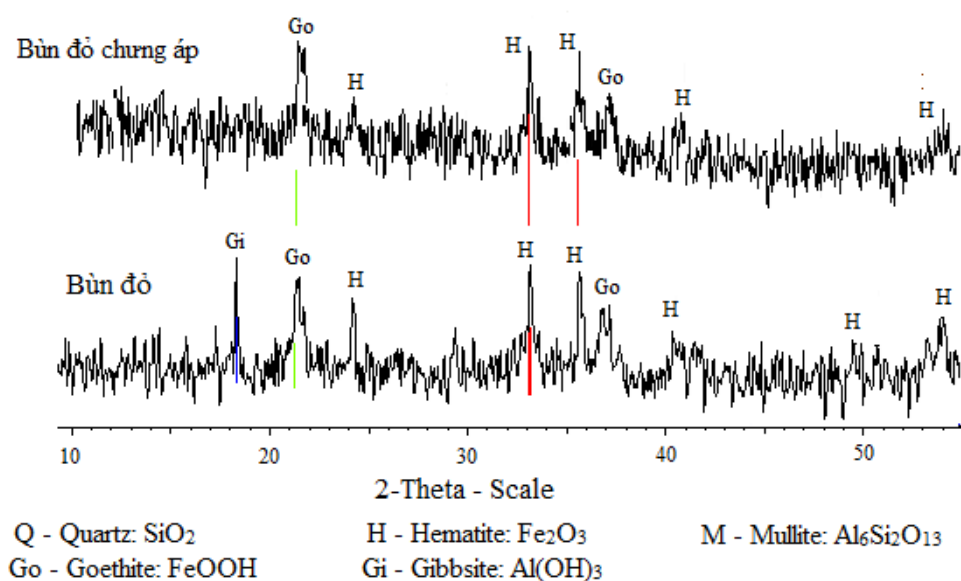
### ***3.3.5. Ảnh hưởng của điều kiện dưỡng hồ đến cấu trúc của geopolymer***

Để làm rõ sự ảnh hưởng của điều kiện chung áp đến quá trình hình thành cấu trúc đã tiến hành phân tích XRD:

*Mẫu geopolymer chỉ sử dụng bùn đỏ:* chọn mẫu geopolymer RM0 (mẫu chỉ sử dụng bùn đỏ thêm 20 % nước) ở điều kiện dưỡng hồ chung áp 1,6 MPa trong thời gian 16h để xác định cấu trúc thông qua các phương pháp phân tích XRD, cấu trúc geopolymer khi chung áp được thể hiện trên Hình 3.17.

Trong thành phần của nguyên liệu sử dụng, bên cạnh  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  còn có một lượng CaO nhất định. Khi dưỡng hồ chung áp các oxit này hoàn toàn có thể tham gia phản ứng hình thành các khoáng mới [79]. Tuy nhiên, phân tích phổ XRD cho thấy không xuất hiện khoáng mới trong geopolymer. Do đó, có thể loại trừ khả năng cường độ được hình thành nhờ phản ứng tạo khoáng.

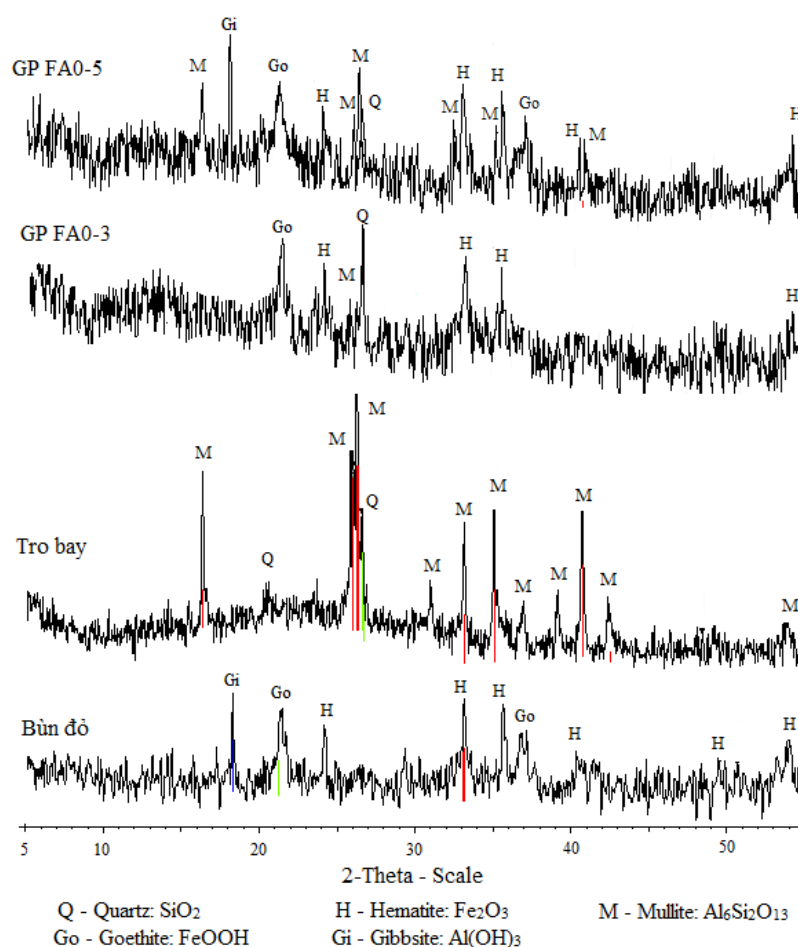
Trong Hình 3.17 các peak đặc trưng có trong bùn đỏ là gibbsite (tại  $2\theta=18,5$ ), goethite (tại  $2\theta=21,2$ ;  $36,8$ ) và hematite (tại  $2\theta=24,2$ ;  $33,1$ ;  $35,8$ ;  $40,5$ ;  $49,5$ ;  $54$ ). Tuy nhiên mẫu geopolymer từ bùn đỏ chung áp không phát hiện peak gibbsite (tại  $2\theta=18,5$ ) và peak hematite (tại  $2\theta=49,5$ ). Qua đây có thể khẳng định rằng các khoáng này đã được hòa tan và tham gia vào phản ứng geopolymer hóa.



**Hình 3.17. Phổ XRD của mẫu geopolymer RM0**

Mẫu geopolymer sử dụng bùn đỏ có bổ sung thêm tro bay: lựa chọn mẫu geopolymer FA0-3 ở điều kiện dưỡng hộ chưng áp 1,2 MPa trong thời gian 10h và mẫu FA0-5 mẫu chỉ dưỡng hộ sấy ở nhiệt độ 50°C thời gian 10h để xác định cấu trúc thông qua các phương pháp phân tích: XRD, SEM và SEM EDS.

Trong Hình 3.18 phổ XRD cho thấy cả hai mẫu FA0-3 và FA0-5 đều không xuất hiện khoáng tinh thể nào mới trong cấu trúc của vật liệu, kết quả cường độ nén có được hoàn toàn không phải do phản ứng tạo thành khoáng mới. Mẫu khi không chưng áp FA0-5 có thể thấy vẫn còn các peak đặc trưng của Mullite (tại  $2\theta=16,5; 26,5; 27; 32,8; 35; 41$ ) trong nguyên liệu tro bay, của Gibbsite ( $2\theta=18,5$ ) và Geoethile ( $2\theta=37$ ) trong nguyên liệu bùn đỏ. Trong khi mẫu chưng áp FA0-3 hoàn toàn không còn các peak đặc trưng này. Vì thế có thể khẳng định rằng ở điều kiện dưỡng hộ nhiệt độ cao, áp suất cao các khoáng này đã bị hòa tan và tham gia vào phản ứng geopolymer tạo liên kết mà khi dưỡng hộ ở điều kiện thường thì không thể xảy ra được. Kết quả trên Hình 3.18 cũng cho thấy không chỉ có các nguyên liệu aluminosilicate ở dạng vô định hình mới có thể tham gia phản ứng geopolymer hóa mà các khoáng ở trạng thái tinh thể cũng có thể tham gia phản ứng khi ở điều kiện nhiệt độ cao và áp suất cao phù hợp.

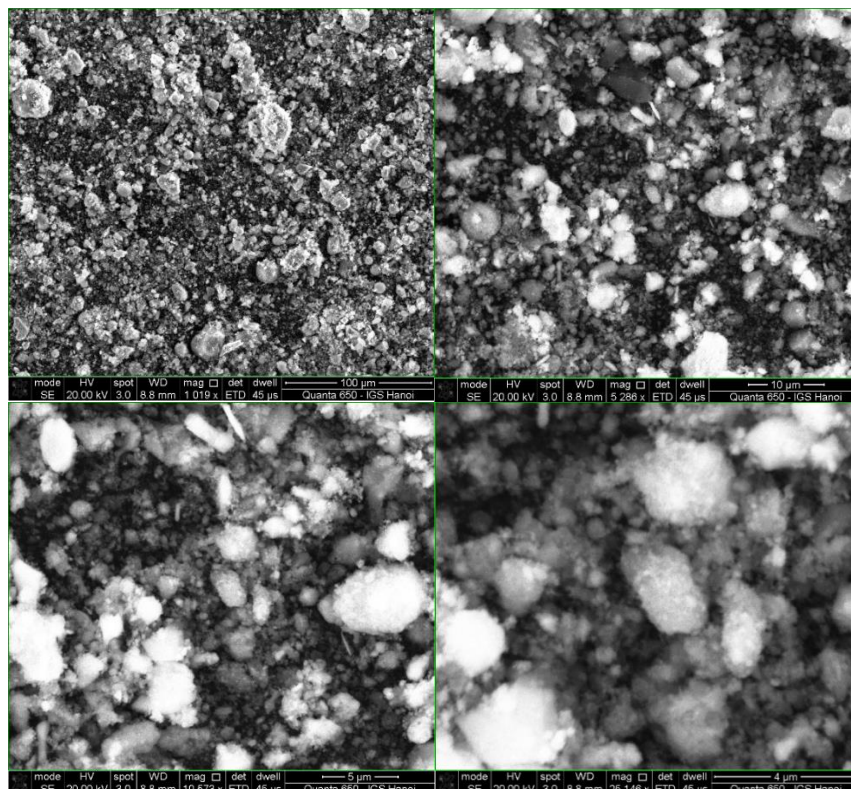


**Hình 3.18. Phổ XRD của mẫu geopolymer FA0-3 và FA0-5**

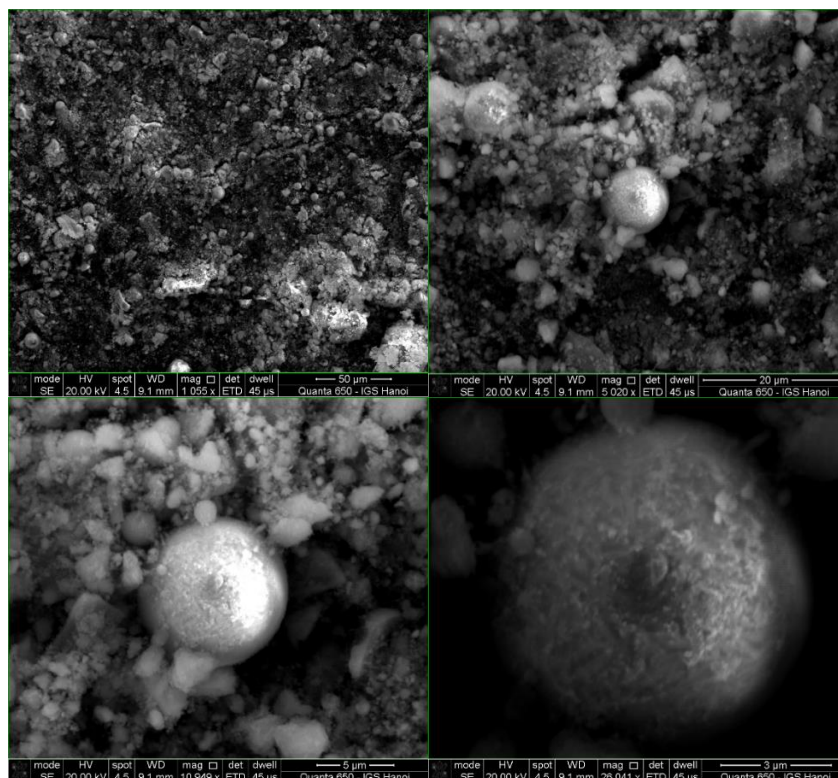
Hình SEM của mẫu geopolymer FA0-3 (Hình 3.19) và FA0-5 (Hình 3.20) cho thấy sự thay đổi về cấu trúc của mẫu geopolymer khi chưng áp và không chưng áp. Mẫu không chưng áp (FA-05) quan sát có thể thấy xuất hiện nhiều hạt tro bay có dạng hình cầu chưa phản ứng hơn so với mẫu chưng áp (FA0-3). Bên cạnh đó thì mẫu không chưng áp quan sát có cấu trúc nhiều lỗ hốc rỗng hơn so với mẫu chưng áp. Qua hình SEM ta cũng có thể quan sát được cấu trúc của cả hai mẫu mẫu là vô định hình, không có khoáng mới xuất hiện.

Sau đó mẫu FA0-3 lựa chọn 3 điểm phân tích thành phần hóa tại các điểm đã lựa chọn bằng phương pháp SEM - EDS, như trong Hình 3.21. Với kết quả phân tích thành phần hóa có thể đánh giá thành phần hóa điểm A là phù hợp với nguyên liệu tro bay chưa phản ứng hết. Điểm B có thành phần hóa phù hợp với nguyên liệu bùn đỏ. Còn điểm C có thành phần hóa không giống như thành phần ban đầu của bùn đỏ cũng như tro bay, nên có thể điểm C chính là sản phẩm của geopolymer. Thành phần của điểm C

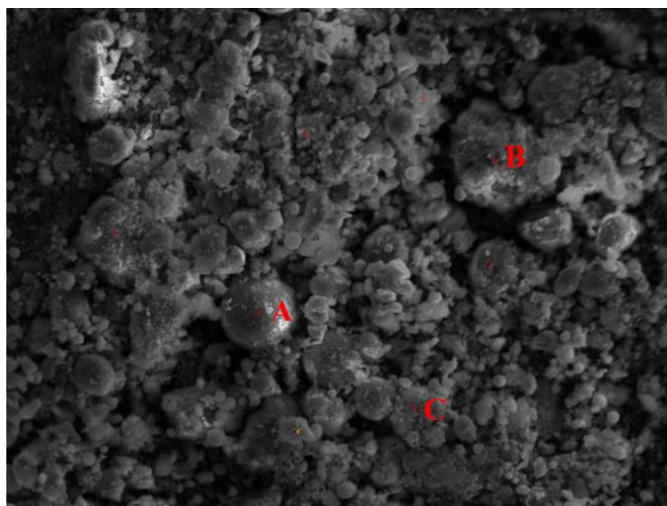
cũng có chứa 35,95% FeO nên sản phẩm của geopolymer có chứa Fe và sắt cũng bị hòa tan trong quá trình hoạt hóa và tham gia vào liên kết của geopolymer.



**Hình 3.19. Hình SEM của mẫu geopolymer FA0-3**



**Hình 3.20. Hình SEM của mẫu geopolymer FA0-5**



Hình 3.21. Hình SEM-EDS của mẫu geopolymer FA0-3

| Điểm<br><b>A</b>               | Tỷ lệ<br>(%) |  |
|--------------------------------|--------------|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 42,15        |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 33,66        |  |
| FeO                            | 6,44         |  |
| CaO                            | 2,65         |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 1,62         |  |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,91         |  |
|                                |              |  |

| Điểm<br><b>B</b>               | Tỷ lệ<br>(%) |  |
|--------------------------------|--------------|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,10        |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 7,61         |  |
| FeO                            | 44,08        |  |
| CaO                            | 1,30         |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,25         |  |
| MnO                            | 3,48         |  |
|                                |              |  |

| Điểm<br><b>C</b>               | Tỷ lệ<br>(%) |  |
|--------------------------------|--------------|--|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17,94        |  |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,26        |  |
| FeO                            | 35,95        |  |
| CaO                            | 2,32         |  |
| Na <sub>2</sub> O              | 2,87         |  |
| -                              | -            |  |

Cấp phối chế tạo, chế độ dưỡng hộ và các tính chất geopolymer làm gạch không nung đáp ứng yêu cầu gạch không nung theo mục tiêu ban đầu đề ra được đề xuất trong Bảng 3.7 và Bảng 3.8:

**Bảng 3.7. Cấp phối, chế độ dưỡng hộ GP đề xuất làm gạch xây không nung**

| Tỷ lệ cấp phối (%) |         | Chế độ dưỡng hộ mẫu             |                    |
|--------------------|---------|---------------------------------|--------------------|
| Bùn đỏ             | Tro bay | Áp suất (MPa)/<br>nhiệt độ (°C) | Thời gian<br>(giờ) |
| 74                 | 26      | 1,2 / 188                       | 10                 |

**Bảng 3.8. Các tính chất của geopolymer đạt được làm gạch xây không nung**

| TT | Các chỉ tiêu  | Đơn vị              | Mức yêu cầu | Tính chất đạt được của geopolymer |
|----|---------------|---------------------|-------------|-----------------------------------|
| 1  | Cường độ nén  | MPa                 | min 10      | 12,68                             |
| 2  | Hệ số hóa mềm | -                   | min 0,8     | 0,84                              |
| 3  | Độ hút nước   | %                   | 8÷16        | 15,85                             |
| 4  | Độ thấm nước  | l/m <sup>2</sup> .h | max 16      | 0,88                              |
| 5  | Độ pH         | -                   | max 9,5     | 9,22                              |

### 3.4. Kết luận chương

- Nâng cao hàm lượng oxit silic hòa tan bằng nguồn phụ gia bên ngoài bằng tro bay thì cường độ nén của geopolymer đạt giá trị tối ưu trong khoảng 26÷40%. Cường độ geopolymer cũng tỉ lệ thuận với hàm lượng bổ sung silica fume. Sử dụng nguồn phụ gia bên ngoài làm nâng cao hệ số hóa mềm và giảm kiềm dư của sản phẩm.

- Ở điều kiện thường, geopolymer để đạt được cường độ nén  $R_{28} > 10$  MPa và hệ số hóa mềm  $K_M > 0,8$  thì cần phải sử dụng một hàm lượng kiềm lớn, nồng độ tối thiểu NaOH 3M (khi bổ sung tro bay), vì vậy lượng kiềm dư của sản phẩm, pH vẫn cao hơn giá trị đã đặt ra của sản phẩm.

- Dưỡng hộ chung áp đã kích hoạt được thành phần  $SiO_2$  trong bùn đỏ, khi đó có thể sử dụng bùn đỏ độc lập để chế tạo geopolymer đạt cường độ nén 10,6 MPa, hệ số hóa mềm 0,70 và có thể sử dụng sản phẩm ở những nơi chịu ít tác động của nước.

- Geopolymer từ bùn đỏ có bổ sung 26 % tro bay, chung áp ở áp suất 1,2 MPa trong thời gian 10h đạt được cường độ nén 12,68 MPa và hệ số hóa mềm  $K_M = 0,84 > 0,8$ ;



pH  $9,22 < 9,5$ ; kết quả này đáp ứng yêu cầu kỹ thuật của gạch xây không nung như mục tiêu ban đầu đã đặt ra.

- Chế độ dưỡng hộ có ảnh hưởng lớn tới quá trình geopolymer hóa cũng như tính chất của vật liệu geopolymer sử dụng bùn đỏ. Khác với dưỡng hộ ở điều kiện áp suất thường, dưỡng hộ chung áp giúp hòa tan  $\text{SiO}_2$  trong bùn đỏ để đóng góp vào quá trình geopolymer hóa. Mức độ hòa tan các oxit cũng như tính chất của geopolymer từ bùn đỏ được cải thiện đáng kể khi tăng áp suất chung, thời gian chung cũng như nồng độ dung dịch NaOH

- Cấu trúc của geopolymer thể hiện qua phương pháp phân tích XRD không xuất hiện khoáng tinh thể nào mới trong cấu trúc của vật liệu. Ở điều kiện dưỡng hộ nhiệt độ cao, áp suất cao các khoáng aluminosilicate trong nguyên liệu đã bị hòa tan và tham gia vào phản ứng geopolymer tạo liên kết mà khi dưỡng hộ ở điều kiện thường thì không thể xảy ra được. Từ kết quả phân tích SEM-EDS sản phẩm của geopolymer có chứa Fe và sắt cũng bị hòa tan trong quá trình hoạt hóa và tham gia vào liên kết của geopolymer.

## CHƯƠNG 4. TÍNH CHẤT CỦA GẠCH XÂY SỬ DỤNG GEOPOLYMER TỪ Bùn đỏ Tân Rai

### 4.1. Các tính chất vật lý

Các tính chất của geopolymer được lựa chọn là: khối lượng thể tích, độ hút nước, độ thấm nước và độ bám dính của vữa trên nền gạch. Các mẫu geopolymer thí nghiệm được lựa chọn khảo sát ở cả hai điều kiện chưng áp và điều kiện thường trong phòng thí nghiệm:

- Mẫu geopolymer dưỡng hộ chưng áp ở áp suất 1,2 MPa và thời gian 10 giờ có ký hiệu mẫu FA0-3.

- Mẫu mẫu geopolymer dưỡng hộ ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm với các nồng độ dung dịch NaOH 4M có ký hiệu mẫu là 143BTN4.

- Sử dụng mẫu gạch đinh đất sét nung và gạch không nung xi măng cốt liệu, cả hai đều có kích thước dài x rộng x cao: 180 x 80 x 40 mm làm mẫu đối chứng để xác định một số các tính chất trên.

Thí nghiệm độ bám dính của vữa trên nền gạch, sử dụng vữa xây mác M75 dùng xi măng Hà Tiên PCB 40 và cát vàng Đồng Nai với cường độ nén thực tế ở 28 ngày tuổi đạt 9,8 MPa. Thí nghiệm trên nền gạch xi măng cốt liệu, gạch đất sét nung và gạch geopolymer để so sánh.

Một số tính chất của gạch geopolymer và mẫu đối chứng so sánh với gạch đất sét nung, gạch không nung xi măng cốt liệu được thể hiện trong Bảng 4.1.

**Bảng 4.1. Kết quả thí nghiệm một số tính chất cơ lý của gạch**

| STT | Loại gạch/ ký hiệu mẫu | Khối lượng thể tích, ( $kg/m^3$ ) | Độ hút nước, (%) | Độ thấm nước, ( $L/m^2/h$ ) | Độ bám dính, (MPa) |
|-----|------------------------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------|--------------------|
| 1   | FA0-3                  | 1755                              | 15,85            | 0,88                        | 0,19               |
| 2   | 143BTN4                | 1815                              | 15,67            | 0,66                        | 0,18               |
| 3   | Đất sét nung           | 1460                              | 12,46            | 0,27                        | 0,16               |
| 4   | XM cốt liệu            | 1880                              | 9,25             | 18,42                       | 0,20               |

**Khối lượng thể tích** gạch geopolymer sử dụng lượng dung dịch kiềm hoạt hóa nhiều hơn sẽ có khối lượng thể tích cao hơn. Khối lượng thể tích của gạch geopolymer nằm ở mức trung bình giữa gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu, như số liệu trong



Bảng 4.1. Do bản chất của vật liệu chế tạo có khối lượng riêng tương đối lớn như bùn đỏ (khối lượng riêng 3,47 g/cm<sup>3</sup>) và tỷ lệ phối hợp với tro bay tạo nên đặc trưng về khối lượng thể tích của geopolymer là tương đối cao. Khối lượng thể tích này phụ thuộc vào phương pháp tạo hình như ép bán khô, ép rung, có lỗ rỗng hay không lỗ rỗng, lực ép tạo hình. Vì vậy có thể giảm khối lượng thể tích của viên gạch xây bằng phương pháp ép bán khô tạo rỗng tạo hình, với lực ép tạo hình phù hợp để có thể giảm được khối lượng thể tích của viên gạch.

**Độ hút nước** của sản phẩm gạch geopolymer là cao hơn so với gạch đất sét nung hay gạch xi măng cốt liệu và cao hơn so với yêu cầu về độ hút nước của sản phẩm gạch xi măng cốt liệu theo TCVN 6477:2016 (không được lớn hơn 14 %), nhưng vẫn đạt so với yêu cầu về độ hút nước của gạch rỗng đất sét nung TCVN 1451:2009 (không lớn hơn 16 %). Độ hút nước của gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ cao có thể giải thích bởi đặc trưng của phản ứng geopolymer hóa sinh ra một lượng nước tự do, không tham gia liên kết trong cấu trúc, khi nước bay hơi để lại một hệ thống các lỗ rỗng. Hơn nữa là sản phẩm geopolymer sử dụng trong nghiên cứu được chế tạo từ nguyên liệu rất mịn bùn đỏ và tro bay, đặc trưng vật liệu mịn này có tính chất hút nước lớn. Và chắc chắn rằng gạch xây geopolymer này vẫn còn tồn tại một phần các thành phần hạt mịn của nguyên liệu như bùn đỏ và tro bay chưa phản ứng hết. Vì thế nó cũng góp phần tạo nên đặc tính hút nước cao của geopolymer.

Độ hút nước phụ thuộc vào bản chất của vật liệu và ảnh hưởng đến độ bám dính của vữa. So sánh với độ hút nước của các loại gạch không nung khác nhau như gạch bê tông bọt, bê tông khí chưng áp, gạch xi măng cốt liệu. Có thể thấy rằng, kể cả với các vật liệu có độ hút nước cao như gạch AAC vẫn có những giải pháp đảm bảo độ bám dính là sử dụng vữa mạch mỏng chuyên dụng.

Để cải thiện độ hút nước cũng có thể sử dụng thêm cốt liệu như cát, đá mi làm bộ khung chịu lực, coi hỗn hợp bùn đỏ tro bay làm chất kết dính. Ngoài ra đối với gạch có độ hút nước lớn sẽ không phù hợp cho xây tường ngoài có mặt hồ tiếp xúc trực tiếp với môi trường bên ngoài. Khi đó có thể sử dụng để xây gạch tường bên trong ở điều kiện làm việc khô, hoặc có thể sử dụng vữa trát để vẫn có thể sử dụng gạch có độ hút nước cao hơn cho xây tường bên ngoài.



**Hình 4.1. Thí nghiệm độ thấm nước của gạch**

**Thí nghiệm độ thấm nước** của gạch thể hiện ở thể tích nước thấm qua mẫu thử (đã bão hòa nước) trong một đơn vị thời gian trên một đơn vị diện tích, được thể hiện trong Hình 4.1.

Geopolymer khi dưỡng hộ chưng áp và dưỡng hộ ở điều kiện thường có độ hút nước (15,85 % và 15,67 %) và độ thấm nước (0,88 và 0,66 L/m<sup>2</sup>.h) là gần tương đương nhau, bởi cùng một tỷ lệ phối hợp giữa bùn đỏ và tro bay trong phối liệu. Geopolymer được chế tạo hoàn toàn từ các nguyên liệu rất mịn bùn đỏ và tro bay, đặc trưng của các vật liệu mịn này hút nước lớn do đó sản phẩm cuối cùng gạch geopolymer vẫn thể hiện bản chất hút nước lớn. Hơn nữa geopolymer có độ thấm nước cao hơn so với gạch đất sét nung, điều này chứng tỏ vật liệu geopolymer có nhiều hệ thống các lỗ rỗng nhỏ hở và liên thông với nhau, vật liệu xốp tạo nên đặc trưng này, có thể sử dụng phương pháp tạo hình với áp lực lèn chặt cao hơn nữa có thể cải thiện được chỉ tiêu này.

Đối với gạch xi măng cốt liệu có độ hút nước cao hơn rất nhiều so với gạch đất sét nung và geopolymer điều này có thể được giải thích bởi loại gạch này dùng nguyên liệu chủ yếu là đá mi và lượng chất kết dính xi măng thấp, công nghệ ép rung nên khả năng lèn chặt kém. Trong thành phần cấp phối còn thiếu nhiều cấp hạt trung gian, nó tạo ra độ rỗng hở liên tục với nhau, nên mặc dù bản chất vật liệu chế tạo (như đá mi) hút nước ít nhưng vẫn có thể đạt giá trị thấm nước rất cao.

Như vậy giá trị độ thấm nước của gạch geopolimer khi so sánh mức yêu cầu của gạch không nung TCVN 6477:2016, cả hai mẫu geopolimer chung áp và không chung áp có giá trị 0,88 và 0,66 L/m<sup>2</sup>.h đều lớn hơn 0,35 L/m<sup>2</sup>.h. Nên loại gạch geopolimer này phù hợp với việc sử dụng làm gạch xây có tô trát.

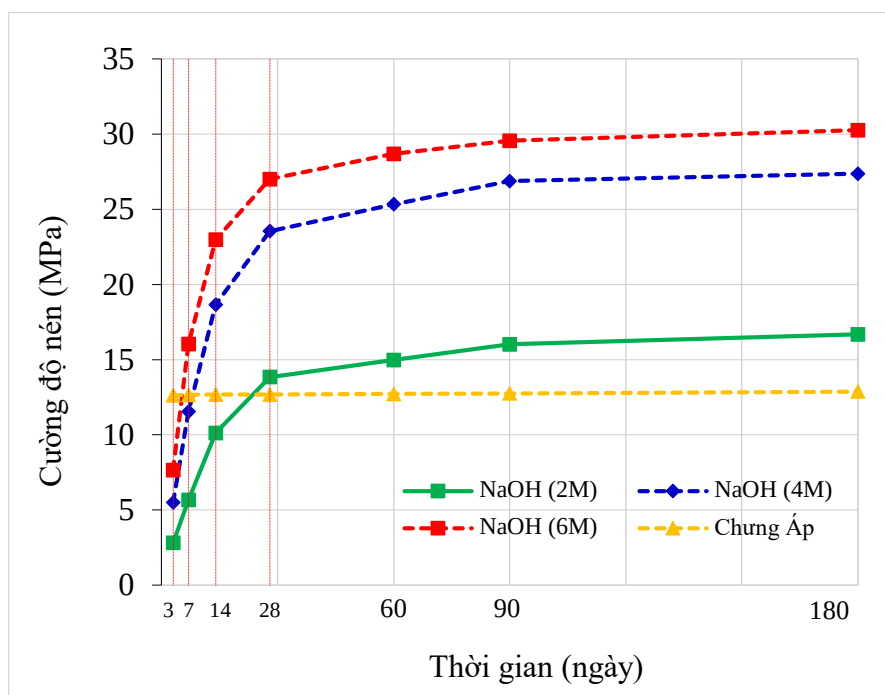
#### 4.2. Phát triển cường độ theo thời gian

Để đánh giá sự phát triển cường độ theo thời gian ở các ngày tuổi khác nhau 3, 7, 14, 28, 60, 90 và 180 ngày, sử dụng mẫu geopolimer ở điều kiện chung áp và dưỡng hộ điều kiện thường trong phòng thí nghiệm, cụ thể như sau:

- Mẫu geopolimer dưỡng hộ chung áp ở áp suất 1,2 MPa và thời gian 10 giờ có ký hiệu mẫu FA0-3.

- Mẫu geopolimer dưỡng hộ ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm với các nồng độ dung dịch NaOH khác nhau 2M, 4M, 6M có ký hiệu mẫu lần lượt là 143BTN2; 143BTN4 và 143BTN6.

Sự phát triển cường độ của geopolimer theo thời gian được trình bày trong Hình 4.2.



**Hình 4.2. Phát triển cường độ nén của geopolimer theo thời gian**

Kết quả cho thấy, các mẫu geopolimer dưỡng hộ ở nhiệt độ thường trong phòng thí nghiệm có sự phát triển cường độ theo quy luật logarit. Mẫu phát triển cường độ

nhANH ở tuổi sớm ngày như R3, R7 và R14, sau đó cường độ vẫn tiếp tục tăng nhưng chậm dần theo thời gian.

Nếu quy ước lấy mốc thời gian 28 ngày làm giá trị xác định cường độ nén của geopolymer như trong nghiên cứu, thì các giá trị cường độ của các ngày tuổi khác nhau được so sánh với mốc 28 ngày trình bày trong Bảng 4.2.

**Bảng 4.2. Kết quả cường độ nén geopolymer theo thời gian**

| Ký hiệu mẫu | Nồng độ NaOH | Tỷ lệ % về cường độ nén geopolymer ở các ngày tuổi khác nhau so với cường độ ở mốc 28 ngày tuổi |      |      |     |       |       |       |
|-------------|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|-----|-------|-------|-------|
|             |              | R3                                                                                              | R7   | R14  | R28 | R60   | R90   | R180  |
| 143BTN2     | 2M           | 20,3                                                                                            | 40,9 | 73,1 | 100 | 108,2 | 115,8 | 120,5 |
| 143BTN4     | 4M           | 23,3                                                                                            | 49,0 | 79,3 | 100 | 107,6 | 114,6 | 116,2 |
| 143BTN6     | 6M           | 28,3                                                                                            | 59,4 | 85,1 | 100 | 106,2 | 109,5 | 112,1 |
| Chung áp    | -            | 99,5                                                                                            | 99,8 | 100  | 100 | 100,3 | 100,6 | 101,6 |

Kết quả cũng cho thấy, khi sử dụng nồng độ dung dịch NaOH thấp thì cường độ phát triển giai đoạn đầu chậm hơn so với các mẫu sử dụng nồng độ NaOH cao hơn, nhưng ở các tuổi dài ngày thì mẫu lại có tỷ lệ so sánh với R28 ngày cao hơn.

Trên Hình 4.2 cũng cho thấy với mẫu sử dụng nồng độ dung dịch NaOH cao có biểu đồ dốc hơn, cường độ phát triển thời gian đầu nhanh hơn, sau 28 ngày cường độ có xu hướng tăng rất chậm. Mẫu 143BTN6 sử dụng NaOH 6M, đạt các giá trị cường độ khi so sánh các ngày tuổi R3, R7, R14 với R28 lần lượt là 28,3%; 59,4% và 85,1%. So sánh ở các ngày tuổi R60, R90 và R180 đạt giá trị lần lượt là 106,2%; 109,5% và 112,1%. Với tỷ lệ này có thể nói geopolymer phát triển cường độ chậm hơn xi măng Portland thông thường.

Đối với mẫu dưỡng hộ ở điều kiện nhiệt độ cao áp suất cao trong nồi hấp Autoclave thì cường độ gần như không tăng ở các mốc thời gian khác nhau, kể cả đến 180 ngày tuổi. Điều đó cho thấy khi chung áp thúc đẩy phản ứng diễn ra rất nhanh, triệt để hơn. Geopolymer đạt được các tính chất cơ lý trong thời gian rất ngắn, khi đó sẽ rút ngắn thời gian trong quá trình sản xuất.

Kết quả trên cũng khẳng định mẫu geopolymer vẫn còn tiếp tục phát triển cường độ bền vững theo thời gian giống như hệ vữa xi măng portland. Và cũng có thể sử dụng

thời điểm 28 ngày làm mốc thời gian quy ước để xác định giá trị cường độ nén của mẫu geopolimer khi dưỡng hộ điều kiện thường trong phòng thí nghiệm. Còn mẫu chưng áp ở nhiệt độ cao áp suất cao trong nồi hấp Autoclave thì có thể lấy mốc thời gian ngay sau khi kết thúc quá trình dưỡng hộ để xác định các tính chất cơ lý của geopolimer.

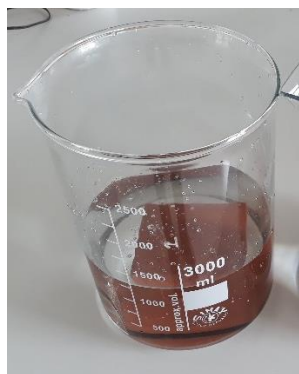
### **4.3. Nghiên cứu chiết kiềm của geopolimer trong điều kiện ngâm mẫu**

#### **4.3.1. Sự thay đổi pH nước ngâm mẫu gạch geopolimer theo thời gian**

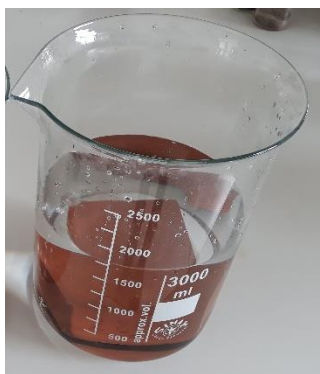
Độ pH của geopolimer khi mẫu được nghiền về kích thước nguyên liệu ban đầu để đánh giá mức độ tham gia phản ứng của kiềm NaOH. Còn mẫu sử dụng viên gạch nguyên ngâm trong nước, xác định độ pH để đánh giá ảnh hưởng của gạch geopolimer tới môi trường thông qua sự chiết kiềm vào nước.

Mẫu gạch geopolimer (viên gạch nguyên) được ngâm trong nước và theo dõi sự thay đổi độ pH của nước theo thời gian. Từ đó có thể đánh giá được sự chiết kiềm dư của mẫu geopolimer trong nước ở thời gian dài 1 ngày, 7 ngày, 28 ngày, 90 ngày và 180 ngày, so sánh với giá trị độ pH khi nghiền mẫu qua sàng 0,09 mm.

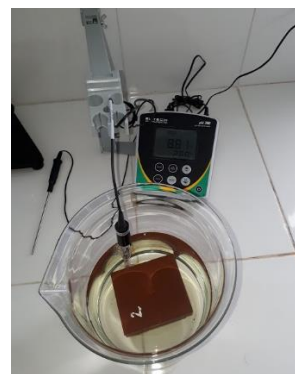
Trong nghiên cứu sử dụng 3 mẫu gạch nguyên được ngâm trong nước ở 3 mức độ khác nhau. Mẫu thứ nhất được ngâm trong 1 lít nước, mẫu thứ hai ngâm trong 1,5 lít nước và mẫu thứ ba ngâm trong 2 lít nước, độ pH của nước ngâm mẫu ban đầu bằng 7. Các mẫu thí nghiệm độ pH được chuẩn bị thí nghiệm như trong Hình 4.3.



a. Mẫu 1 (1L)



a. Mẫu 2 (1,5L)



a. Mẫu 3 (2L)

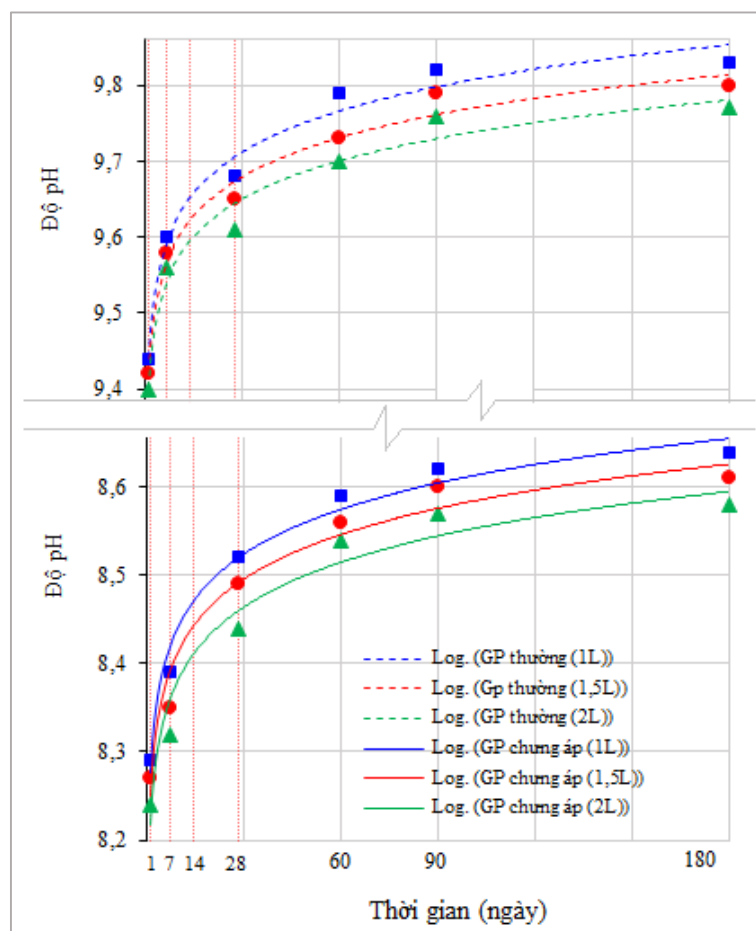
**Hình 4.3. Thí nghiệm độ pH của nước ngâm mẫu gạch GP**

Các mẫu geopolimer thí nghiệm được lựa chọn ở cả hai điều kiện chưng áp và điều kiện thường trong phòng thí nghiệm:

- Mẫu geopolimer dưỡng hộ chưng áp ở áp suất 1,2 MPa và thời gian 10 giờ có ký hiệu mẫu FA0-3.

- Mẫu mẫu geopolimer dưỡng hộ ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm với các nồng độ dung dịch NaOH 4M có ký hiệu mẫu là 143BTN4

Kết quả độ pH của nước ngâm mẫu geopolimer ở các ngày tuổi được thể hiện trên Hình 4.4.



**Hình 4.4. Độ pH của nước ngâm mẫu geopolimer không chưng áp và chưng áp**

Độ pH của nước ngâm các mẫu geopolimer tăng dần theo thời gian ngâm mẫu và tuân theo quy luật logarit. Từ thời điểm mẫu bão hòa nước (1 ngày) đến thời gian 60 ngày thì độ pH vẫn tiếp tục tăng nhanh, sau đó tăng chậm dần đến 180 ngày gần như không tăng thêm. Độ pH cũng có xu hướng giảm dần khi mẫu được ngâm trong môi trường chứa lượng nước lớn hơn, pH trong bình 1L > pH bình 1,5L > pH bình 2L.

Độ pH của nước ngâm mẫu geopolimer không chưng áp có giá trị lớn nhất pH 9,83 nhỏ hơn nhiều so với chính mẫu geopolimer này (pH 10,82) khi được nghiền mịn lọt qua sàng 0,09 mm và thí nghiệm theo tiêu chuẩn TCVN 9339:2012. Cũng tương tự đối với mẫu geopolimer chưng áp, độ pH lớn nhất của nước ngâm mẫu đạt pH 8,64 nhỏ

hơn nhiều so với độ pH mẫu được nghiền mịn (pH 9,22). Điều đó cho thấy khi thực tế mẫu geopolimer làm việc trong môi trường nước, kiềm dư vẫn bị rửa trôi hòa tan vào nước trong một thời gian dài, nhưng mức độ chiết kiềm sẽ chậm và nhỏ hơn so với phương pháp thí nghiệm nghiền mịn mẫu thử.

#### **4.3.2. Sự thay đổi pH nước ngâm khối xây có tô trát theo thời gian**

Để đánh giá thực tế hơn trong quá trình sử dụng của vật liệu, khi mẫu gạch có tô trát thì thông thường mặt ngoài được trát vữa sẽ tiếp xúc với môi trường ẩm, vì vậy khối xây gạch geopolimer có trát được ngâm trong nước để theo dõi sự thay đổi pH theo thời gian. Các mẫu thí nghiệm được chuẩn bị như sau:

Các mẫu geopolimer được trát lớp vữa M75 có chiều dày 10 mm ở 1 mặt mẫu, các mặt còn lại được phủ lớp paraffin không thấm nước.

Các mẫu này được ngâm trong nước ở 3 mức độ khác nhau lần lượt là 1 lít nước, 1,5 lít nước và 2 lít nước. Từ đó có thể đánh giá được sự chiết kiềm dư của mẫu geopolimer trong nước ở thời gian dài 1 ngày, 7 ngày, 28 ngày, 90 ngày và 180 ngày. Độ pH của nước khi ngâm các mẫu này thay đổi khi đó sẽ đánh giá được khả năng chiết kiềm của geopolimer trong thời gian dài tiếp xúc với môi trường nước thấm thấu qua một lớp vữa trát dày 10 mm có mác M75.

Các mẫu thí nghiệm độ pH được chuẩn bị thí nghiệm như trong Hình 4.5.



a. Mẫu bọc parafin      b. Mẫu 1 (1L)      c. Mẫu 2 (1,5L)      d. Mẫu 3 (2L)

#### **Hình 4.5. Thí nghiệm độ pH của nước ngâm mẫu gạch geopolimer trát vữa**

Các mẫu geopolimer thí nghiệm cũng được lựa chọn ở cả hai điều kiện chưng áp và điều kiện thường trong phòng thí nghiệm:

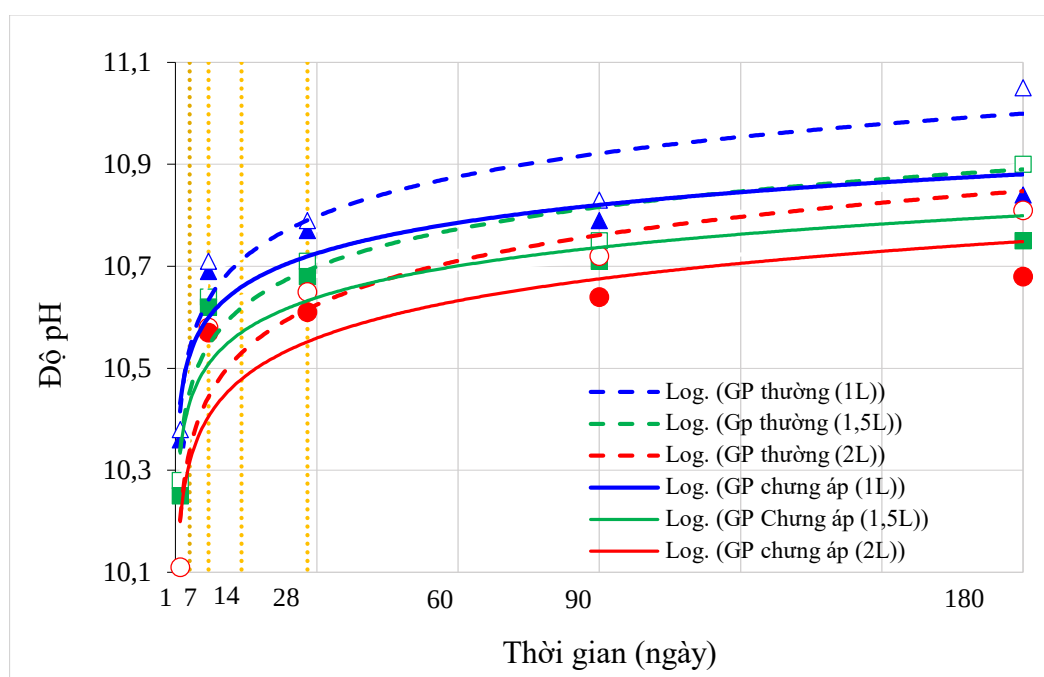
- Mẫu geopolimer dưỡng hộ chưng áp ở áp suất 1,2 MPa và thời gian 10 giờ có ký hiệu mẫu FA0-3.

- Mẫu mẫu geopolimer dưỡng hộ ở điều kiện thường trong phòng thí nghiệm với các nồng độ dung dịch NaOH 4M có ký hiệu mẫu là 143BTN4

Kết quả độ pH của nước ngâm mẫu geopolimer ở các thời gian khác nhau được thể hiện trong Bảng 4.3 và trên Hình 4.6.

**Bảng 4.3. Độ pH của nước ngâm mẫu geopolimer được trát lớp vữa xi măng cát**

| TT | Mẫu GP thường (143BTN4) | Độ pH của nước, ở các mốc thời gian (ngày) |       |       |       |       |
|----|-------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
|    |                         | 1                                          | 7     | 28    | 90    | 180   |
| 1  | 1L                      | 10,38                                      | 10,71 | 10,79 | 10,83 | 11,05 |
| 2  | 1,5L                    | 10,28                                      | 10,64 | 10,71 | 10,75 | 10,90 |
| 3  | 2L                      | 10,11                                      | 10,58 | 10,65 | 10,72 | 10,81 |
| TT | Mẫu GP chung áp (FA0-3) | 1                                          | 7     | 28    | 90    | 180   |
| 4  | 1L                      | 10,36                                      | 10,69 | 10,77 | 10,79 | 10,84 |
| 5  | 1,5L                    | 10,25                                      | 10,62 | 10,68 | 10,71 | 10,75 |
| 6  | 2L                      | 10,08                                      | 10,57 | 10,61 | 10,64 | 10,68 |



**Hình 4.6. Độ pH của nước ngâm mẫu gạch geopolimer khi có trát vữa**

Độ pH của nước ngâm các mẫu geopolimer tăng nhanh ở thời gian đầu và có xu hướng giảm dần theo thời gian đến 180 ngày. Tuy nhiên so sánh với mẫu không trát vữa xi măng, thì độ pH của mẫu có trát vữa lại cao hơn nhiều so với mẫu geopolimer không



được trát vữa xi măng. Điều này được giải thích là do ảnh hưởng của lớp vữa xi măng trát chiết kiềm ở dạng vôi tự do  $\text{Ca(OH)}_2$  vào nước làm tăng đáng kể độ pH, do vậy nếu chỉ dựa vào giá trị độ pH đo được sẽ không đánh giá đúng được khả năng chiết kiềm của  $\text{Na}^+$  vào nước thẩm thấu qua lớp vữa trát.

Để đánh giá một cách chính xác hơn về độ pH do việc chiết kiềm do  $\text{Na}^+$  cần phải thí nghiệm nồng độ  $\text{Na}^+$  và cả  $\text{Ca}^{2+}$  trong nước theo thời gian. Mẫu nước ngâm gạch geopolimer ở điều kiện chung áp và điều kiện thường trong bình có dung tích 2L được chọn đại diện để phân tích kết quả nồng độ các ion kiềm, kết quả nồng độ kiềm trong nước qua thời gian được thể hiện trong Bảng 4.4.

**Bảng 4.4. Nồng độ các ion kiềm trong nước theo thời gian**

| TT                        | Chỉ tiêu                 | Đơn vị | Giá trị sau khi ngâm mẫu, ngày |          |           |           |            |
|---------------------------|--------------------------|--------|--------------------------------|----------|-----------|-----------|------------|
| <i>Mẫu không chung áp</i> |                          |        | <i>1</i>                       | <i>7</i> | <i>28</i> | <i>90</i> | <i>180</i> |
| 1                         | Nồng độ $\text{Na}^+$    | ppm    | 0,71                           | 5,61     | 12,22     | 40,81     | 62,65      |
| 2                         | Nồng độ $\text{Ca}^{2+}$ | ppm    | 20,81                          | 58,62    | 64,87     | 73,22     | 76,26      |
| 3                         | Độ pH                    | -      | 10,11                          | 10,58    | 10,65     | 10,72     | 10,81      |
| <i>Mẫu chung áp</i>       |                          |        | <i>1</i>                       | <i>7</i> | <i>28</i> | <i>90</i> | <i>180</i> |
| 4                         | Nồng độ $\text{Na}^+$    | ppm    | 0,12                           | 0,45     | 2,46      | 5,22      | 8,35       |
| 5                         | Nồng độ $\text{Ca}^{2+}$ | ppm    | 19,28                          | 59,25    | 65,25     | 70,19     | 74,55      |
| 6                         | Độ pH                    | -      | 10,08                          | 10,57    | 10,61     | 10,64     | 10,68      |

Kết quả thể hiện trong Bảng 4.4 cho thấy nồng độ của ion  $\text{Ca}^{2+}$  chiết vào nước ở cả hai mẫu là khá tương đồng nhau ở tất cả các mốc thời gian.

Lượng kiềm  $\text{Na}^+$  lại có sự khác biệt khá lớn ở hai mẫu geopolimer được thí nghiệm. Các ngày tuổi từ 1 ngày đến 28 ngày khả năng chiết kiềm  $\text{Na}^+$  của cả 2 mẫu là tương đối chậm, ở các tuổi dài ngày 90 ngày hay 180 ngày thì nồng độ kiềm  $\text{Na}^+$  tăng đáng kể. Tính chất chiết kiềm  $\text{Na}^+$  này chủ yếu do mẫu vật liệu geopolimer khuếch tán và thẩm thấu qua lớp vữa trát bên ngoài ra môi trường nước.

Chính thành phần  $\text{Na}^+$  khác biệt ở 2 mẫu thí nghiệm đã ảnh hưởng lớn đến độ pH của nước ngâm mẫu. Ở thời gian đầu từ 1 đến 28 ngày khi lượng kiềm  $\text{Na}^+$  chiết ra môi trường nước còn thấp, nên độ pH của nước chủ yếu được quyết định bởi kiềm  $\text{Ca}^{2+}$  do lớp vữa trát, nên độ pH của 2 mẫu là gần tương đồng nhau. Nhưng khi ở các mốc thời gian lớn hơn như 90 ngày, 180 ngày, thì lượng chiết kiềm  $\text{Na}^+$  ngâm mẫu geopolimer

không chưng áp (143BTN4) cao hơn nhiều so với mẫu chưng áp (FA0-3) nên độ pH cũng cao hơn.

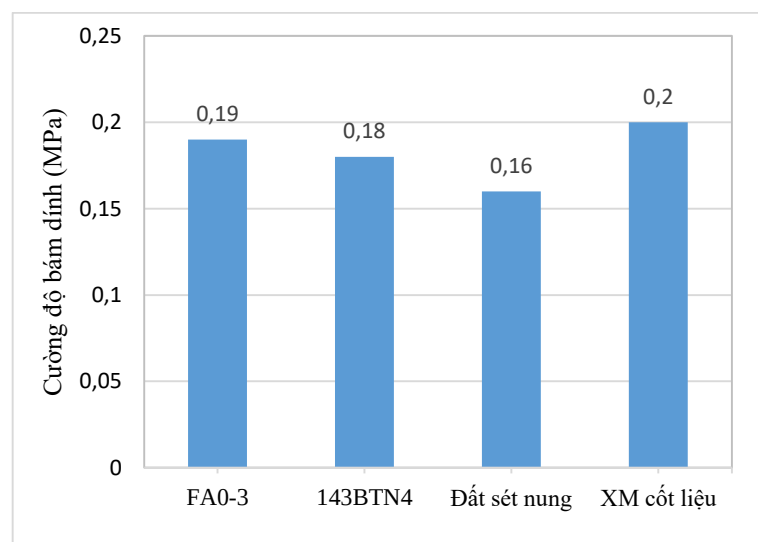
#### 4.4. Khả năng bám dính của vữa

Cường độ bám dính của vữa trên nền gạch xây, tấm nền sử dụng trong thí nghiệm là các viên gạch xây không nung geopolimer có kích thước Dài x Rộng x Cao : 90 x 80 x 40 mm. Cường độ bám dính của vữa chịu ảnh hưởng không những của vữa mà còn của điều kiện thi công, trong đó độ ẩm viên xây và chất lượng bề mặt viên xây có ảnh hưởng lớn [42,46]. Trong đó độ ẩm của gạch là độ ẩm để ở trạng thái tự nhiên trong phòng thí nghiệm. Độ bám dính của geopolimer được thí nghiệm như trong Hình 4.7.



**Hình 4.7. Thí nghiệm độ bám dính của vữa với nền gạch geopolimer**

Các mẫu thí nghiệm được chuẩn bị gồm mẫu geopolimer chưng áp ký hiệu FA0-3; mẫu geopolimer không chưng áp 143BTN4; mẫu gạch dính đất sét nung và mẫu gạch xi măng cốt liệu.



**Hình 4.8. Cường độ bám dính của vữa với các nền gạch khác nhau**

Kết quả cường độ bám dính của vữa với các mẫu gạch được thể hiện trên Hình 4.8. Cường độ bám dính của 2 mẫu geopolymer dưỡng hộ chung áp và điều kiện thường có giá trị gần xấp xỉ nhau, đạt giá trị 0,19 và 0,18 MPa và vẫn cao hơn mẫu gạch đất sét nung (0,16 MPa). Thí nghiệm ở điều kiện mẫu geopolymer được làm phẳng không tạo rãnh trên bề mặt tiếp xúc với vữa, nhưng vị trí phá hoại khi thí nghiệm độ bám dính thường ở vị trí bề mặt tiếp xúc gạch với vữa hoặc ở bản thân vật liệu geopolymer. Điều này cũng cho thấy geopolymer có khả năng bám dính liên kết tốt với vữa xây thường, gần giống như mẫu gạch đất sét nung. Trong khi đó mẫu gạch không nung xi măng cốt liệu có độ bám dính cao nhất đạt giá trị 0,20 MPa. Điều đó được giải thích do bề mặt gạch xi măng cốt liệu là khá thô nhám, gồ ghề, nên khả năng tiếp xúc với vữa được nhiều hơn so với gạch đất sét nung và geopolymer, điều đó làm tăng khả năng bám dính với vữa của loại gạch này.

Kết quả cũng có thấy hoàn toàn có thể sử dụng vữa xi măng thường để xây trát loại gạch geopolymer giống như việc sử dụng vữa thường cho gạch đất sét nung.

#### 4.5. Cường độ khối xây sử dụng gạch geopolymer

Cường độ chịu nén của khối xây phụ thuộc vào cường độ nén của viên xây (gạch xây), của vữa xây và liên kết giữa vữa và khối xây. Trong phạm vi nghiên cứu của luận án sử dụng cố định một loại vữa xây, đó là vữa xây thường xi măng cát có mác vữa 7,5 MPa.

Theo tài liệu [81] cường độ khối xây sử dụng vữa thường được tính toán dựa trên cường độ của viên xây và vữa xây theo công thức sau:

$$R_K = A \times R_G \times \left( 1 - \frac{a}{b + \frac{R_V}{R_G}} \right)$$

Trong đó:  $R_K$ ,  $R_V$ ,  $R_G$ : lần lượt là cường độ của khối xây, vữa xây và viên xây

A, a, b: là các hệ số phụ thuộc vào mỗi loại khối xây

Ngoài ra cường độ của khối xây sử dụng vữa thường cũng có thể được xác định bằng cách tra bảng dựa trên cường độ viên xây và cường độ vữa xây theo tiêu chuẩn TCVN 5573:2011 “kết cấu gạch đá - tiêu chuẩn thiết kế”. Vì vậy để làm rõ cơ chế phá hoại cũng như khả năng chịu lực của khối xây sử dụng gạch không nung geopolymer

với vữa thường, cũng như so sánh với gạch đất sét nung và gạch không nung xi măng cốt liệu truyền thống, đã tiến hành thí nghiệm xác định cường độ nén khối xây sử dụng các loại vật liệu khác nhau.

Gạch đinh đất sét nung, kích thước 40 x 80 x 180 mm được sử dụng trong nghiên cứu thí nghiệm theo TCVN 6355:2009, cường độ chịu nén thực tế 13,50 MPa, cường độ chịu uốn 5,4 MPa và độ hút nước là 12,46 %.

Gạch không nung xi măng cốt liệu, kích thước 40 x 80 x 180 mm được sử dụng trong nghiên cứu thí nghiệm theo TCVN 6355:2009, có cường độ nén 14,70 MPa, cường độ chịu uốn và độ hút nước là 9,25 %.

Vữa xây mác M75 sử dụng xi măng Hà Tiên PCB 40, cát vàng Đồng Nai, cường độ nén thực tế ở 28 ngày đạt 9,80 MPa.

Trong phạm vi nghiên cứu, tiến hành chuẩn bị và thí nghiệm so sánh 3 tổ khối xây với các chi tiết như sau:

- Mẫu geopolymer, sử dụng 4 viên xây (kích thước 40 x 80 x 90 mm) được xây bằng vữa thường với chiều dày của mạch vữa là  $10 \div 12$  mm;
- Mẫu gạch đất sét nung, sử dụng 4 viên xây (gạch đinh kích thước 40 x 80 x 180 mm) được xây bằng vữa thường với chiều dày mạch vữa là  $10 \div 12$  mm;
- Mẫu gạch không nung xi măng cốt liệu, sử dụng 4 viên (gạch đinh kích thước 40 x 80 x 180 mm) được xây bằng vữa thường với chiều dày mạch vữa là  $10 \div 12$  mm; Khối xây trong thí nghiệm được chuẩn bị và thí nghiệm như trong Hình 4.9.



a) Bố trí thí nghiệm      b) Dạng phá hoại khối xây

**Hình 4.9. Thí nghiệm cường độ chịu nén của khối xây - gạch geopolymer**

Cường độ thực tế của khối xây được tính toán dựa trên giá trị tải trọng phá hoại thực tế, tiết diện chịu lực và hệ số chuyển đổi phụ thuộc tỷ lệ chiều cao và chiều dày khối xây.

**Bảng 4.5. Kết quả thí nghiệm cường độ khối xây gạch geopolymere**

| TT | Cấp tải trọng<br>(PTN=30kN)        | Tải trọng<br>(kN) | Kết quả thí nghiệm các mẫu     |                                |                                | Cường độ khối xây, MPa |
|----|------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|
|    |                                    |                   | Mẫu 1<br>(90*80*40)            | Mẫu 2<br>(90*80*40)            | Mẫu 3<br>(90*80*40)            |                        |
| 1  | I<br>(tới 50 % P <sub>TN</sub> )   | 15                | -                              | -                              | -                              | 6,59                   |
| 2  | II<br>(tới 100 % P <sub>TN</sub> ) | 30                | Bắt đầu xuất hiện vết nứt      | Bắt đầu xuất hiện vết nứt      | Bắt đầu xuất hiện vết nứt      |                        |
| 3  | III<br>(tới phá hoại)              | -                 | P1 = 43,55 kN<br>R1 = 6,23 MPa | P2 = 46,68 kN<br>R2 = 6,68 MPa | P3 = 47,88 kN<br>R3 = 6,85 MPa |                        |
|    | Dạng phá hoại                      | -                 | Phá hoại dạng 7                | Phá hoại dạng 7                | Phá hoại dạng 7                |                        |

**Bảng 4.6. Kết quả thí nghiệm cường độ khối xây gạch xi măng cốt liệu**

| TT | Cấp tải trọng<br>(PTN=30kN)        | Tải trọng<br>(kN) | Kết quả thí nghiệm các mẫu     |                                |                                | Cường độ khối xây, MPa |
|----|------------------------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------------|
|    |                                    |                   | Mẫu 1<br>(90*80*40)            | Mẫu 2<br>(90*80*40)            | Mẫu 3<br>(90*80*40)            |                        |
| 1  | I<br>(tới 50 % P <sub>TN</sub> )   | 15                | -                              | -                              | -                              | 7,16                   |
| 2  | II<br>(tới 100 % P <sub>TN</sub> ) | 30                | -                              | Bắt đầu xuất hiện vết nứt      | -                              |                        |
| 3  | III<br>(tới phá hoại)              | -                 | P1 = 52,13 kN<br>R1 = 7,46 MPa | P2 = 47,85 kN<br>R2 = 6,85 MPa | P3 = 50,22 kN<br>R3 = 7,18 MPa |                        |
|    | Dạng phá hoại                      | -                 | Phá hoại dạng 6                | Phá hoại dạng 2                | Phá hoại dạng 2                |                        |

**Bảng 4.7. Kết quả thí nghiệm cường độ khối xây gạch đất sét nung**

| TT | Cấp tải trọng<br>(PTN=30kN)        | Tải trọng<br>(kN) | Kết quả thí nghiệm các mẫu           |                                      |                                      | Cường độ khối xây,<br>MPa |
|----|------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|
|    |                                    |                   | Mẫu 1<br>(90*80*40)                  | Mẫu 2<br>(90*80*40)                  | Mẫu 3<br>(90*80*40)                  |                           |
| 1  | I<br>(tới 50 % P <sub>TN</sub> )   | 15                | -                                    | -                                    | -                                    | 6,50                      |
| 2  | II<br>(tới 100 % P <sub>TN</sub> ) | 30                | -                                    | -                                    | -                                    |                           |
| 3  | III<br>(tới phá hoại)              | -                 | P1 = 48,78<br>kN<br>R1 = 6,98<br>MPa | P2 = 43,58<br>kN<br>R2 = 6,23<br>MPa | P3 = 43,98<br>kN<br>R3 = 6,29<br>MPa |                           |
|    | Dạng phá hoại                      | -                 | Phá hoại<br>nhANH                    | Phá hoại<br>nhANH                    | Phá hoại<br>nhANH                    |                           |

Kết quả thí nghiệm các khối xây lần lượt được trình bày trong Bảng 4.5, Bảng 4.6 và Bảng 4.7. Dạng phá hoại được ghi nhận theo ASTM C1314:2016, hệ số ảnh hưởng chiều cao (Correction Factor -  $h_p/t_p$  của cả 3 loại khối xây là 1,03). Đối với khối xây gạch đất sét nung, phá hoại này xảy ra tức thời nên không ghi nhận được dạng phá hoại.

Kết quả thí nghiệm cho thấy, cường độ chịu nén thực tế của khối xây gạch đất sét nung, gạch xi măng cốt liệu và khối xây gạch geopolymer sử dụng vữa thường khá tương đồng nhau và không có sự khác biệt nhiều. Hoàn toàn có thể sử dụng khối xây gạch không nung hệ geopolymer xây với vữa thường.

Khối xây sử dụng gạch đất sét nung phá hoại nhanh tức thời, không ghi nhận được dạng phá hoại. Khối xây sử dụng gạch geopolymer cả 3 mẫu thí nghiệm đều phá hoại dạng 7, nứt tách dọc từ trên xuống theo chiều dài của mẫu đi qua cả phần vữa lẫn gạch (Hình 4.9b). Cũng tương tự như khối xây gạch xi măng cốt liệu có dạng phá hoại hình côn, dạng phá hoại 2 và cả phá hoại dạng 6 bị tách xé từ trên xuống theo chiều dài của mẫu (Hình 4.10b). Nhìn chung cả 2 khối xây gạch geopolymer và gạch xi măng cốt liệu mẫu phá hoại ở cả phần tiếp xúc giữa vữa với viên xây và phá hoại dọc đi qua cả vữa lẫn gạch.



a) Gạch đất sét nung      b) Gạch xi măng cốt liệu

**Hình 4.10. Dạng phá hoại của các loại khối xây**

#### **4.6. Kết luận chương**

- Phát triển cường độ nén theo thời gian của geopolymer theo quy luật logarit, phát triển cường độ nhanh ở tuổi sớm ngày như R3, R7 và R14, sau đó giảm dần và tiếp tục phát triển trong thời gian rất dài. Tốc độ phát triển cường độ theo thời gian phụ thuộc nhiều vào nồng độ kiềm hoạt hóa và điều kiện dưỡng hộ mẫu thử. Nồng độ kiềm càng cao thì tốc độ phát triển càng nhanh. Dưỡng hộ chung áp cường độ phát triển rất nhanh và gần như không thay đổi sau khi kết thúc chung áp, kể cả đến 180 ngày tuổi.

- Geopolymer có nhiều hệ thống các lỗ rỗng, nguyên liệu chế tạo từ các loại vật liệu mịn tạo nên đặc trưng các tính chất độ hút nước, độ thấm nước của geopolymer cao hơn gạch đất sét nung.

- Khả năng bám dính của nền gạch geopolymer liên kết tốt với vữa xây thường, độ bám dính gần tương đương như mẫu gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu.

- Độ pH của nước chiết ngâm các mẫu geopolymer tăng dần theo thời gian ngâm mẫu và theo quy luật logarit. Từ thời điểm bão hòa nước (1 ngày) đến thời gian 60 ngày thì độ pH vẫn tiếp tục tăng nhanh, tăng chậm đến 180 ngày gần như không tăng thêm.

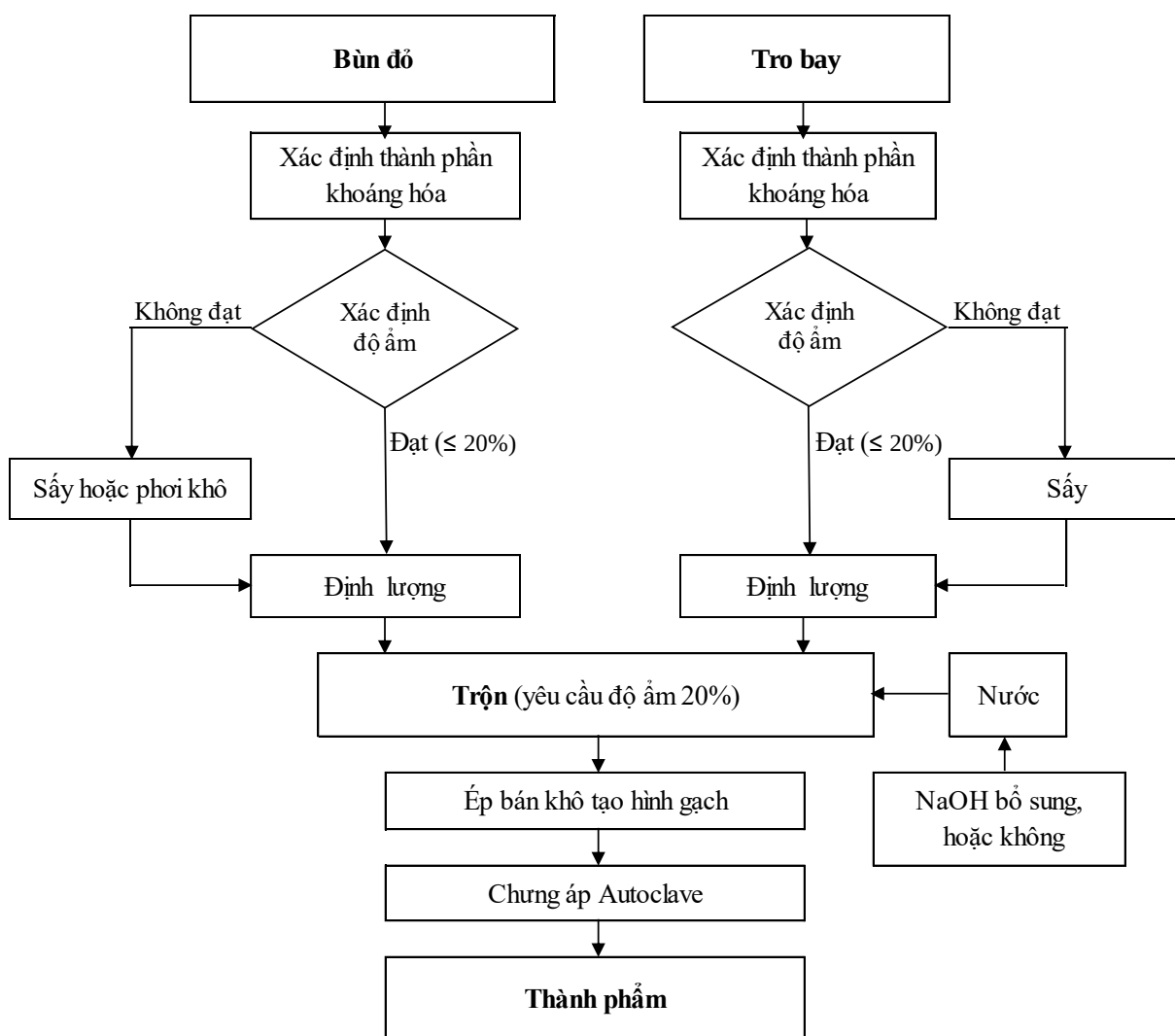
- Cường độ chịu nén của khối xây gạch geopolymer cũng tương đương với khối xây bằng gạch đất sét nung, gạch xi măng cốt liệu khi sử dụng vữa xây thường. Cả 2 khối xây gạch geopolymer và gạch xi măng cốt liệu mẫu phá hoại ở cả phần tiếp xúc giữa vữa với viên xây và phá hoại dọc đi qua cả vữa lẫn gạch.

## CHƯƠNG 5. QUY TRÌNH CÔNG NGHỆ, ỨNG DỤNG THỬ NGHIỆM VÀ HIỆU QUẢ KINH TẾ

### 5.1. Quy trình công nghệ sản xuất gạch xây không nung geopolimer từ bùn đỏ

#### Quy trình công nghệ

Trên cơ sở quá trình thí nghiệm chế tạo geopolimer trong phòng thí nghiệm. Đề tài xây dựng quy trình sơ đồ công nghệ sản xuất gạch không nung geopolimer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng như Hình 5.1.



**Hình 5.1. Sơ đồ chế tạo gạch xây geopolimer từ bùn đỏ**

#### Thuyết minh quy trình

##### - Bùn đỏ:

Bùn đỏ được lấy tại hồ chứa bùn đỏ của nhà máy nhôm Tân Rai Lâm Đồng, tùy theo từng vị trí và thời tiết mà bùn đỏ có độ ẩm khác nhau từ 5 ÷ 50 %.



Sau đó bùn đỏ được phơi trên sân bãi hoặc sấy khô bằng máy sấy thùng quay đến độ ẩm theo yêu cầu  $\leq 20\%$  để có thể sử dụng phương pháp ép bán khô khi tạo hình mẫu gạch. Sau đó được vận chuyển tới khu vực dự trữ có mái che.

Từ đây lấy mẫu xác định các thông số thành phần hóa, thành phần khoáng, độ ẩm để làm cơ sở tính toán, điều chỉnh thành phần cấp phối cho sản xuất gạch. Sau đó định lượng theo mẻ trộn tính toán cùng với tro bay để cấp vào máy trộn.

- Tro bay:

Thường là tro bay khô được nhập từ nhà máy nhiệt điện về bằng thiết bị chuyên dụng và được cấp vào silo kín hoặc đóng bao jumbo lớn để dự trữ nơi có mái che.

Lấy mẫu để thí nghiệm các thành phần hóa, thành phần khoáng, độ ẩm để tiến hành tính toán, điều chỉnh thành phần cấp phối cho sản xuất gạch. Sau đó định lượng theo mẻ trộn cùng với bùn đỏ được cấp vào máy trộn.

- Quá trình trộn nguyên liệu:

Bùn đỏ và tro bay được cân định lượng và trộn theo tỷ lệ yêu cầu, các vật liệu được đưa vào máy trộn để trộn đều, đảm bảo sau khi trộn độ ẩm đạt 20% cho ép bán khô. Nước có thể được cung cấp thêm vào máy trộn ở công đoạn này nếu nguyên liệu không đạt độ ẩm. Có thể dùng máy trộn chuyên dụng hoặc máy nghiền bi để trộn.

Thời gian trộn phụ thuộc vào đặc tính thiết bị. Độ đồng đều của nguyên liệu cuối cùng được đánh giá thông qua dung trọng của hỗn hợp. Mức chênh lệch giữa các mẫu thử không vượt quá 3 % (theo đề xuất của một số hãng cung cấp thiết bị).

Sau khi trộn hỗn hợp được đồng nhất, nguyên liệu được vận chuyển sang công đoạn ép bán khô tạo hình viên gạch, bằng băng tải hoặc các thiết bị chuyên dùng khác.

- Quá trình tạo hình:

Tiếp theo là tạo hình gạch bằng phương pháp ép bán khô, việc ép bán khô tạo hình viên gạch được thực hiện trên máy ép thủy lực, với lực ép là 10 N/mm<sup>2</sup>. Máy ép tạo hình có thể được ghép với máy trộn để tạo dây chuyền sản xuất liên tục thông qua băng tải cấp liệu.

- Quá trình chưng áp:

Gạch sau khi được ép tạo hình xong được đưa ra ngoài bằng các loại xe chở gạch hoặc băng tải.

Sau đó xe được đẩy vào trong kho có mái che, và sẵn sàng đem đi dưỡng hộ chung áp.

Gạch được đưa vào lò chung áp bằng thiết bị autoclave hơi nước bão hòa. Với các thông số như, tốc độ tăng áp: 0,013 MPa/ phút (tương ứng tăng khoảng 2°C/ phút, đến nhiệt độ cài đặt). Hằng áp ở áp suất thiết kế là 1,2 MPa, tương ứng với nhiệt độ 188°C, trong thời gian 10h. Sau đó hạ áp, tốc độ hạ áp: 0,013 MPa/ phút (tương ứng giảm khoảng 2°C/ phút về nhiệt độ môi trường).

Sau quá trình chung áp, gạch được đưa ra ngoài, rồi đóng kiện và sẵn sàng đem đi sử dụng.

## 5.2. Sản xuất thử nghiệm

Đối với mẫu geopolymer dưỡng hộ chung áp ở áp suất 1,2 MPa và thời gian 10 giờ có ký hiệu mẫu FA0-3, được dưỡng hộ chung áp trên dây chuyền thiết bị thực tế của nhà máy gạch bê tông khí chưng áp (Eblock):

CÔNG TY CỔ PHẦN GẠCH KHỐI TÂN KỸ NGUYÊN

Khu Công nghiệp Thịnh Phát, Ấp 3, Xã Lương Bình, Huyện Bến Lức, Tỉnh Long An.

Một số hình ảnh gạch geopolymer chưng áp tại nhà máy như Hình 5.2.



**Hình 5.2. Chưng áp mẫu geopolymer tại nhà máy gạch khối Tân Kỹ Nguyên**

Các mẫu geopolymer sau khi dưỡng hộ chung áp tại nhà máy, được sử dụng để xác định các tính chất của khối xây sau này. Các mẫu gạch geopolymer được xây dựng thành một bức tường thực tế, được tô trát vữa 1 mặt và theo dõi quan sát các hiện tượng bề mặt của lớp vữa trát, cũng như lớp vữa xây trong thời gian dài.



**Hình 5.3. Hình ảnh bức tường xây bằng gạch geopolymer**

Qua thời gian 6 tháng theo dõi, bề mặt không tô trát và 1 mặt không tô trát. Khả năng bám dính của gạch với vữa là tốt. Không có xuất hiện các vết rạn nứt, bong tróc trên các mạch vữa xây và cả trên bề mặt vữa của tường đã tô trát.

Qua đó có thể khẳng định rằng, hoàn toàn có thể sử dụng gạch geopolymer để thay thế gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu. Sử dụng vữa thường để xây hay tô

trát cho loại gạch geopolimer này mà không cần thay đổi biện pháp thi công hay sử dụng các loại vữa đặc biệt khác cho loại gạch này.

### 5.3. Hiệu quả kinh tế

Đánh giá hiệu quả kinh tế của sản phẩm gạch không nung geopolimer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng bao gồm tính toán giá thành cho sản xuất 1 viên xây gạch định có kích thước Dài x Rộng x Cao là 180 x 80 x 40 mm. So sánh với giá thành sản xuất của gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu. Chi phí thi công xây tường đối với cả 3 loại gạch này là như nhau.

Giá thành sản phẩm cho 1 viên xây gạch không nung geopolimer từ bùn đỏ, được tạo hình ép tĩnh hoặc ép rung giống như gạch xi măng cốt liệu, nhưng thêm công đoạn chưng áp trong thiết bị Autoclave chuyên dùng cho gạch bê tông khí chưng áp AAC.

Tính toán giá thành được thực hiện trên dây chuyền sản xuất thử nghiệm công suất 173 triệu viên/năm với chế độ làm việc 250 ngày/năm. Thời gian khấu hao thiết bị của dây chuyền là 5 năm. Các tính toán được trình bày từ Bảng 5.1 đến Bảng 5.5.

**Bảng 5.1. Chi phí vật liệu sản xuất cho một viên gạch 180\*80\*40 mm**

| TT        | Vật liệu | Đơn giá<br>VND/kg | Lượng dùng<br>Kg/viên | Chi phí<br>VND/viên |
|-----------|----------|-------------------|-----------------------|---------------------|
| 1         | Bùn đỏ   | 100               | 0,811                 | 81,07               |
| 2         | Tro bay  | 300               | 0,289                 | 86,79               |
| Tổng cộng |          |                   |                       | 167,86              |

**Bảng 5.2. Chi phí năng lượng hàng năm cho sản xuất**

| TT        | Năng lượng                                  | Đơn vị         | Số lượng | Đơn giá,<br>VND | Thành tiền,<br>VND |
|-----------|---------------------------------------------|----------------|----------|-----------------|--------------------|
| 1         | Nhiên liệu, trấu<br>(55 kg/m <sup>3</sup> ) | Tấn            | 5.500    | 1.200.000       | 6.600.000.000      |
| 2         | Điện (2,5 KWh/m <sup>3</sup> )              | KWh            | 250.000  | 2.000           | 500.000.000        |
| 3         | Nước                                        | m <sup>3</sup> | 20.000   | 10.000          | 200.000.000        |
| Tổng cộng |                                             |                |          |                 | 7.300.000.000      |

**Bảng 5.3. Chi phí nhân công hàng năm cho sản xuất**

| TT        | Năng lượng         | Số người | Số lượng | Đơn giá, VND | Thành tiền, VND |
|-----------|--------------------|----------|----------|--------------|-----------------|
| 1         | Phụ trách chung    | 1        | 12       | 10.000.000   | 120.000.000     |
| 2         | Kế toán - thủ quỹ  | 1        | 12       | 8.000.000    | 96.000.000      |
| 3         | Bộ phận kinh doanh | 3        | 12       | 8.000.000    | 288.000.000     |
| 4         | Công nhân          | 40       | 12       | 6.000.000    | 2.880.000.000   |
| 5         | Bảo vệ             | 2        | 12       | 6.000.000    | 144.000.000     |
| Tổng cộng |                    |          |          |              | 3.528.000.000   |

**Bảng 5.4. Chi phí đầu tư thiết bị, nhà xưởng**

| TT        | Tên thiết bị, hạng mục                                                                                              | Số lượng | Đơn giá, VND/đv | Thành tiền, VND |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-----------------|-----------------|
| 1         | Nhà xưởng, 5000 m <sup>2</sup> , sân 10.000 m <sup>2</sup>                                                          | 1        | 15.000.000.000  | 15.000.000.000  |
| 2         | Dây chuyền ép gạch bán khô công suất 30 triệu viên/ năm, gạch 40*80*180 mm                                          | 6        | 5.500.000.000   | 33.000.000.000  |
| 3         | Lò hấp chưng áp công suất 100.000 m <sup>3</sup> /năm (tương đương công suất 173 triệu viên/năm, gạch 40*80*180 mm) | 1        | 10.000.000.000  | 10.000.000.000  |
| 4         | Lò hơi đốt trấu 6T/h                                                                                                | 1        | 3.500.000.000   | 3.500.000.000   |
| 5         | Các thiết bị phụ trợ cho chưng áp                                                                                   | 1        | 2.000.000.000   | 2.000.000.000   |
| 6         | Xe nâng                                                                                                             | 2        | 350.000.000     | 700.000.000     |
| 7         | Xe xúc                                                                                                              | 2        | 350.000.000     | 700.000.000     |
| 8         | Thiết bị sấy                                                                                                        | 1        | 1.500.000.000   | 1.500.000.000   |
| 9         | Thiết bị văn phòng                                                                                                  |          |                 | 200.000.000     |
| Tổng cộng |                                                                                                                     |          |                 | 66.600.000.000  |



**Bảng 5.5. Chiết tính giá thành sản phẩm cho 1 viên gạch**

| TT         | Nội dung                                            | Chi phí, VND          |
|------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|
| <i>I</i>   | <i>Chi phí sản xuất</i>                             |                       |
| 1          | Nguyên liệu                                         | 29.142.361.111        |
| 2          | Vật liệu phụ kiện                                   | 500.000.000           |
| 3          | Năng lượng, nhiên liệu                              | 7.300.000.000         |
| 4          | Lương nhân viên                                     | 3.528.000.000         |
| 5          | Sửa chữa, bảo trì thiết bị<br>(5% giá trị thiết bị) | 920.000.000           |
| 6          | Thuê đất nhà xưởng 150 tr/ tháng                    | 1.800.000.000         |
| <i>II</i>  | <i>Chi phí gián tiếp, khấu hao tài sản cố định</i>  |                       |
|            | Khấu hao thiết bị, nhà xưởng (5 năm)                | 13.320.000.000        |
|            | Tiếp thị, quảng cáo, chi khác                       | 300.000.000           |
|            | Chi phí lãi vay 6%/năm (50% vốn cố định)            | 3.996.000.000         |
| <i>III</i> | <i>Tổng giá thành năm</i>                           | <i>60.806.361.111</i> |
| <i>IV</i>  | <i>Thu nhập chịu thuế tính trước (10%)</i>          | <i>6.080.636.111</i>  |
|            | <b>Giá thành 1 viên gạch</b>                        | <b>350</b>            |
|            | <b>Giá thành 1 viên gạch bao gồm VAT</b>            | <b>385</b>            |

Giá thành sản xuất ra một viên gạch hình geopolymer từ bùn đỏ loại 180\*80\*40 mm theo phương pháp ép bán khô, chưng áp trong thiết bị Autoclave có giá thành rất cạnh tranh, chỉ bằng khoảng ½ giá thành gạch đất sét nung (M10) và gạch xi măng cốt liệu (khoảng 850÷900 VNĐ/viên). Giá thành sản xuất loại gạch geopolymer này thấp bởi không mất chi phí mua nguyên liệu bùn đỏ, tro bay, chỉ mất công khai thác và vận chuyển.

Các công tác xây, hoàn thiện đối với gạch geopolymer này sử dụng vữa thường xi măng cát là một lợi thế, khi không thay đổi vật liệu và biện pháp thi công giống như khi thi công gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu. Rõ ràng nếu xem xét một cách toàn diện các yếu tố về giá thành sản xuất, biện pháp thi công, hiệu quả môi trường thì tiềm năng ứng dụng loại gạch geopolymer từ bùn đỏ này là rất lớn.

#### **5.4. Kết luận chương**

- Kết quả nghiên cứu của luận án được ứng dụng ép gạch và chưng áp trên dây chuyền thiết bị thực tế tại nhà máy gạch không nung Eblock, công ty Tân Kỳ Nguyên. Sản phẩm được tiến hành thí nghiệm một số tính chất của khối xây thực tế, tiến hành xây dựng các bức tường thực tế theo dõi các hiện tượng bề mặt trong thời gian dài.

- Giá thành sản xuất tính trên một viên gạch geopolimer từ bùn đỏ vào khoảng 385 VNĐ/viên gạch định loại 180\*80\*40 mm là thấp hơn nhiều so với gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu.

- Sử dụng vữa thường xi măng cát và các biện pháp thi công loại gạch geopolimer từ bùn đỏ là giống với gạch đất sét nung và gạch xi măng cốt liệu, không làm thay đổi thói quen sử dụng của người tiêu dùng. Kết quả này khuyến khích nhà sản xuất cũng như nhà sử dụng hướng tới lựa chọn một loại vật liệu mới tiết kiệm chi phí, giá thành rẻ mà thân thiện với môi trường.

## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### Kết luận

1. Đề tài “Nghiên cứu chế tạo gạch xây không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ Tân Rai Lâm Đồng” đã được thực hiện với mục tiêu tạo ra một loại vật liệu mới đáp ứng các chỉ tiêu kỹ thuật của gạch xây không nung từ phế thải bùn đỏ và tro bay nhiệt điện góp phần xử lý môi trường. Đề tài có nội dung khoa học chính là nâng cao hàm lượng oxit silic hòa tan trong nguyên liệu để tạo phản ứng geopolymer hóa bằng việc bổ sung oxit silic hòa tan từ nguồn phụ gia bên ngoài hoặc kích hoạt chúng bằng đường hô chung áp trong thiết bị Autoclave.

2. Tổng quan các kết quả nghiên cứu của luận án đã chứng minh được giả thuyết khoa học đặt ra. Làm rõ được sự ảnh hưởng của một số yếu tố đến độ hòa tan của  $\text{SiO}_2$  trong nguyên liệu, độ hòa tan tỉ lệ thuận với nồng độ NaOH, nhiệt độ, áp suất, thời gian đường hô. Ở điều kiện thường bùn đỏ không có  $\text{SiO}_2$  hòa tan, tỷ lệ  $\text{SiO}_2$  hòa tan trong tro bay tỉ lệ thuận với nồng độ NaOH. Khi chung áp thì tỷ lệ hòa tan  $\text{SiO}_2$  lớn hơn rất nhiều so điều kiện thường. Vì vậy để đạt được cùng một tỷ lệ hòa tan  $\text{SiO}_2$ , chung áp sẽ sử dụng kiềm ít hơn, giúp tiết kiệm nguyên liệu.

3. Geopolymer từ bùn đỏ bổ sung  $\text{SiO}_2$  hòa tan từ tro bay cho cho cường độ nén tỷ lệ thuận với lượng tro bay bổ sung trong khoảng khảo sát từ (13÷40%). Oxit silic trong bùn đỏ được hòa tan khi chung áp, vì vậy sử dụng bùn đỏ độc lập GP vẫn có thể đạt được cường độ nén 10,60 MPa, hệ số hóa mềm 0,66 mà không phải sử dụng thêm kiềm. Bổ sung 26% tro bay thay thế bùn đỏ, chung áp thì các tính chất của geopolymer được cải thiện hoàn toàn đáp ứng yêu cầu gạch xây không nung ban đầu đề ra.

4. Nghiên cứu một số tính chất của loại vật liệu geopolymer như cường độ phát triển theo thời gian, điều kiện thường có thể hoàn toàn áp dụng mốc thời gian 28 ngày làm mốc thời gian quy ước cho việc xác định mác của gạch geopolymer. Sau khi chung áp, cường độ nén hầu như không phát triển thêm. Các tính chất như độ hút nước, độ thấm nước, độ bám dính, cường độ của khối xây cũng gần tương đương giống như gạch xi măng cốt liệu. Khả năng chiết kiềm của geopolymer trong nước diễn ra dài ngày theo thời gian và giảm khi đường hô chung áp. Có thể hoàn toàn sử dụng loại gạch



geopolymer để thay thế gạch đất sét nung hay gạch xi măng cốt liệu khi dùng để xây hoặc trát vữa xi măng cát thông thường.

5. Giá thành sản phẩm gạch xây không nung geopolymer từ bùn đỏ và tro bay theo phương pháp ép bán khô, dưỡng hồ chung áp trong thiết bị autoclave thấp hơn nhiều so với gạch đất sét nung và xi măng cốt liệu. Vì vậy nếu được sử dụng rộng rãi trong thực tế sẽ tiết kiệm được chi phí, xử lý cùng một lúc cả 2 loại phế thải công nghiệp là bùn đỏ và tro bay, góp phần bảo vệ môi trường.

### **Kiến nghị**

- Cần tiếp tục nghiên cứu hoàn thiện các thông số ảnh hưởng khác như độ mịn của nguyên liệu, các thành phần nguyên tố khác có trong nguyên liệu để có thể thiết lập các thông số thiết kế thành phần cho chế tạo sản phẩm geopolymer.

- Sử dụng gạch xây không nung geopolymer không làm thay đổi biện pháp thi công và vẫn sử dụng vữa xi măng cát thông thường, giá thành thấp đem lại hiệu quả kinh tế. Vì vậy nên được triển khai ứng dụng rộng rãi trong thực tế góp phần xử lý các phế thải giảm thiểu ô nhiễm môi trường.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Đỗ Quang Minh, (2006), “Chất kết dính từ bùn đỏ”, *Tạp chí khoa học & Công nghệ các Trường Đại học Kỹ thuật*, 56/2006.
2. Đỗ Quang Minh, (2009), “Xi măng từ bùn đỏ”, *Tạp chí Vật liệu Xây dựng Việt Nam*, Vol.1 (25), tr 40-44.
3. Đỗ Quang Minh, Kiều Đỗ Trung Kiên, Đỗ Thị Hằng, Nguyễn Đình Chinh, (2010), “Khả năng sử dụng bùn đỏ làm vật liệu xây dựng không nung”, *Tạp chí Vật liệu Xây dựng Việt Nam*, Vol.4,5 (30,31), tr 44-48.
4. Đỗ Quang Minh, Nguyễn Học Thắng, (2009), *Gạch xốp từ Diatomite*, Hội nghị KH&CN lần 11, ĐHBK Tp HCM, tr 21-23.
5. Nguyễn Thị Thanh Thảo, Vũ Huyền Trân, Nguyễn Văn Chánh, (2010), “Nghiên cứu chế tạo gạch không nung bằng công nghệ Geopolymer sử dụng tro bay và phế thải bùn đỏ để xây dựng nhà ở”, *Tạp chí người xây dựng*, (230), tr 50-53.
6. Nguyễn Văn Dũng, (2015), “Nghiên cứu cường độ và vi cấu trúc của vật liệu geopolymer từ hỗn hợp bùn đỏ - tro bay”, *tạp chí khoa học và công nghệ Đại học Đà Nẵng*, số 7(92).2015, trang 85-88.
7. Trần Quang Ninh, (2009), “Xử lý bùn đỏ trong sản xuất nhôm từ bauxite”.
8. Trịnh Thị Thanh, Nguyễn Trung Minh, (2011), *Xử lý bùn đỏ trong sản xuất alumina từ bauxit*, Trung tâm thông tin KH và CN Quốc gia.
9. Vũ Đức Lợi, (2014), Nghiên cứu công nghệ sản xuất thép và vật liệu xây dựng không nung từ nguồn thải bùn đỏ trong quá trình sản xuất nhôm tại Tây Nguyên.
10. Vũ Huyền Trân, Nguyễn Thị Thanh Thảo, Nguyễn Văn Chánh, (2011), *Tận dụng phế thải bùn đỏ từ quặng Bauxite để sản xuất gạch đất sét nung ở nhiệt độ thấp*, Hội nghị KH&CN lần 12, ĐHBK Tp HCM.
11. A. Atasoy, (2007), “The Comparison of the Bayer Process Wastes on the Base of Chemical and Physical Properties”, *J. Thermal Anal. Calorim*, pp 153-158.
12. A. M. Rashad, S. R. Zeedan, and H. A. Hassan, (2012), “A preliminary study of autoclaved alkali-activated slag blended with quartz powder”, *Constr. Build. Mater*, vol. 33, pp. 70–77.
13. Balaguru, P, (1998), “Geopolymer for protective coating of transportation infrastructure”, *Final Report*, FHWA NJ 1998-12.
14. Bassel Hanayneh, (2014), “Influence of Curing Conditions on the Properties of Geopolymers from Untreated Kaolinite”, *Journal of American Science*, vol. 10, pp. 42-49.
15. Ananya. A, Prajwala B Avarebeel, M C Sambasivam, Dr Aswath M U, Smita Singh, (2015), “Experimental Study on Red Mud Based Geopolymer Bricks”, *International Journal of Advance Research in Engineering, Science & Technology*, Volume 2, Issue 8, August.
16. Bell, J., Gordon, M., and Kriven, W. M, (2005), “Use of geopolymeric cements as a refractory adhesive for metal and ceramic joins”, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 26, pp 407-441.

17. Bouterin C. and Davidovits J, (1988), *Geopolymeric Cross-Linking (LTGS) and Building materials*, Geopolymer, Vol.1, pp 79-88.
18. Brunori C., Cremisini C., Massanisso P., Pinto V., Torricelli L, (2005), "Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility", *Journal of Hazardous Materials*, B117, pp 55-56.
19. Buchwald, A., Hohmann, M., Kaps, C., Bettzieche, H. and Kuhnert, J. T, (2004), "Stabilized foam clay material with high performance thermal insulation properties", *Ceramic Forum International*, 81, pp 39-42.
20. Cablik V, (2007). *Characterization and applications of red mud from bauxite processing*, Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Mineral Resource Management) 23 (4): 29-38.
21. Davidovits J, (1991), "Geopolymers Inorganic polymeric new materials." *Journal of Thermal Analysis*, Vol.37 pp 1633-1656.
22. Davidovits J, (1994), "Geopolymers: man-made rocks geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement". *Journal of Material Education*, 16, 91139.
23. Davidovits J, (1994), "Properties of geopolymer cements", *Proceedings 1st International Conference on Alkaline Cements and Concretes*, Scientific Research Institute on Binders and Materials , Kiev State Technical University, Kiev, Ukraine, pp.131-149, 199.
24. Davidovits J, (1999), *Chemistry of Geopolymeric System Terminology*, Géopolymère 99: Second International Conference, pp 9-39.
25. Davidovits J, (2002), "30 Years of Successes and Failures in Geopolymer Applications, Market Trends and Potential Breakthroughs", *Geopolymer Conference*, Oct. 28-29, Melbourne, Australia.
26. Davidovits J, (2005), *Geopolymer, green chemistry and sustainable development solutions*, proceedings of the world congress geopolymer, Geopolymer institute, 02100 Saint-Quentin, France.
27. Davidovits J, (2011), *Geopolymer Chemistry and Applications*, 3rd edition, ISBN:9782951482050, Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France.
28. Davidovits J, (2015), *Geopolymer Chemistry and Applications 4th Ed.*, Institut Geopolymere, p.644.
29. Davidovits J., (1989), "Geopolymers and geopolymeric materials", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 35 (2), pp 429-441.
30. Davidovits. J, (2017), "Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers", *Journal of Ceramic Science and Technology*, August 30.
31. Dimas DD, Ioanna P, Panias D, (2009), "Utilization of alumina red mud for synthesis of inorganic polymeric materials". *Mineral processing and Extractive Metallurgy Review*; 30(3): pp 211-239.
32. Duxson A. Ferna'ndez-Jime'nez J. L. ProvisG. C. Lukey A. Palomo J. S. J. van Deventer, (2007), "Geopolymer technology: the current state of the art", *Advances in geopolymer science & technology*, pp.3,9,10, 12.

33. Duxson P, Mallicoat SW, Lukey GC, Kriven WM and van Deventer JSJ, (2007), "Geopolymer technology: the current state of the art", *J. Mat. Sci*, 42(9). pp 2917-2933.
34. E. B. Görür, O. Karahan, C. Bilim, S. Ilkentapar, and E. Luga, (2015), "Very high strength ( 120 MPa ) class F fly ash geopolymer mortar activated at different NaOH amount , heat curing temperature and heat curing duration", *Construction and Building Materials*, vol. 96, pp. 673-678.
35. E. N. Kani and A. Allahverdi, (2009), "Effects of curing time and temperature on strength development of inorganic polymeric binder based on natural pozzolan," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 12, pp. 3088–3097.
36. E. Najafi Kani, A. Allahverdi, and J. L. Provis, (2017), "Calorimetric study of geopolymer binders based on natural pozzolan", *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 127, no. 3, pp. 2181–2190.
37. Fernando Pacheco-Torgal, Joao Castro-Gomes, Said Jalali, (2007), "Alkali activated: A review. Part 2. About materials and binder manufacture", *Construction and Building Materials*, 22 (2008) 1315-1322.
38. František Škvára, Lubomír kopecký, Jiří Němeček, Zdenek Bittnar, (2006), "Microstructure of geopolymer material based on fly ash", *Ceramic - Silikáty*, 50 (4), pp 208-215.
39. Goldberg DC, Gray AG, Hamaker JC, Raudebaugh RJ, Ridge JD, Runk RJ, (1970), "Processes for extracting Alumina from nonbauxite ores. Alkaline Processes for low grade bauxites and clays", *National Academy of Sciences-National Academy of Engineering*, Washington, D.C, No. NMAB-278.
40. Gong C., Yang N, (2000), "Effect of phosphate on the hydration of alkali-activated red mud slag cementitious material", *Cement and Concrete Research*, 30, pp 1013-1016.
41. Goretta, K., Fuller, J., and Crawley, E., (2006), *Geopolymers*, Document # OSR-H-05-05, Air Force Office of Scientific Research Report.
42. Gupta R., McEwen W, (2011), "Bond strength of fly ash modified mortar", *Proceeding of the 11th North American Masonry Conference*, June 5-8, University of Minnesota.
43. Giancaspro, J., Balaguru, P. N. and Lyon, R. E, (2006), "Use of inorganic polymer to improve the fire response of balsa sandwich structures", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18, pp 390-397.
44. Giannopoulou I, Dimas D, Maragkos I, Panias D, (2009), "Utilization of metallurgical solid byproducts for the development of inorganic polymeric construction materials", *Global NEST Journal*, 11(2), pp127-136.
45. He, J., Jie, Y., Zhang, J., Yu, Y., and Zhang, G, (2011), "Synthesis and Characterization of Red Mud and Rice Husk Ash-Based Geopolymer Composites", *Cement and Concrete Composites*, 37, pp 108-118.
46. Hendry A.W., Sinha B.P., Davies S.R, (2004), *Design of masonry structures*. E&FN Spon, London, p279.
47. Hungary Ministry of Foreign Affairs, (2010), *Information on the Accidental Pollution and Related Mitigation Measures of the Red Mud Spill at Ajka*, Hungarian Ministry of Foreign Affairs, Budapest.

48. Ioanna Giannopoulou and Dimitrios Panias, (2008), *Structure, Design and Applications of Geopolymeric Materials*, Conference: 3rd International Conference on Deformation Processing and Structure of Materials, Volume: pp. 5-15.
49. Kumar, S., Kumar, R., Bandopadhyay, A., Mehrotra, S.P., (2007), *Novel geopolymeric building materials through synergistic utilization of industrial waste*, International conference alkali activated materials - Research, Production and Utilization, pp 429-446.
50. Li, Z., Zhang, Y., and Zhou, X, (2005), "Short fiber reinforced geopolymer composites manufactured by extrusion", *Journal of Materials in Civil Engineering*, 17, pp 624-631.
51. Lyon, R. E., Balaguru, P. N., Foden, A., Sorathia, U., Davidovits, J. and Davidovics, M., (1997), "Fire resistant aluminosilicate composites", *Fire and materials*, 21, pp 67-73.
52. Malone, P. G., Kirkpatrick, T., and Randall, C. A, (1986), "Potential Applications of AlkaliActivated alumino-silicate binders in military applications", *Report WES/MP/GL-85-15, US Army Corps of Engineers*, Vicksburg, MS.
53. Menzies N. W., Fulton I. M., Morrell W. J, (2004), "Seawater Neutralization of Alkaline Bauxite Residue and Implications for Revegetation", *J. Environ. Qual.* 33, pp 1877-1884.
54. N. A. M. Sani, Z. Man, R. M. Shamsuddin, K. A. Azizli, and K. Z. K. Shaari, (2016), "Determination of Excess Sodium Hydroxide in Geopolymer by Volumetric Analysis", *Procedia Eng.*, vol. 148, pp. 298–301.
55. Nguyen, V.C., Shigeishi, M., Tran, Q.T., (2012), "Inorganic Composite Material based on Fly Ash, Red Residue From Bauxite Ore for Road Building Projects in VietNam" *Advanced Materials Research*, Vols. 383-393, 2774-2781.
56. Provis J.L and van Deventer J.S.J, (2009), "Geopolymers Structure", *processing, properties and industrial applications*. CRC Press.
57. Purdon AO, (1940), *The action of alkalis on blast furnace slag*, J Soc Chem Ind, 59, pp191-202.
58. Reddy KL, (2001), *Principles of Engineering Metallurgy. Extraction of non-ferrous metals*. KK Gupta (Ed) ISBN: 81-224-0952-0, New Age International (P) Ltd., Daryaganj, New Delhi, India: Sarasgraphics, New Delhi, pp 3-35.
59. Roy Della M, (1999), "Alkali-activated cements. Opportunities and challenges", *Cement Concrete Res*, 29, pp 249-254.
60. Satish Chandra, (1997), *Waste Materials Used in Concrete Manufacturing*, William Andrew, pp 290-305.
61. Singh M., Upadhayay S. N., Prasad P. M, (1996), *Preparation of special cements from red mud*, *Waste Management*, 16(8), pp 665-670.
62. Singh, Smita; Basavanagowda, S. N.; Aswath, M. U.; Ranganath, R. V., (2016), "Durability of Bricks Coated with Red mud Based Geopolymer Paste", *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, Volume 149, Issue 1, pp. 012070.
63. U.S. Geological Survey, (2015). *Mineral commodity summaries*, 2015.

64. Valeria, F. F. B. and Kenneth, J. D. M, (2003), "Synthesis and thermal behavior of potassium sialate geopolymers", *Materials Letters*, 57, pp 1477-1482.
65. Van Jaarsveld, J. G. S., van Deventer, J. S. J. and Lorenzen, L, (1997), "The potential use of Geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part I. Theory and applications", *Minerals Engineering*, 10 (7), pp 659-669.
66. Van Jaarsveld, J. G. S., Van Deventer, J. S. J., & Lukey, G. C, (2003), "The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers", *Materials Letters*, 57(7), pp 1272-1280.
67. Vaquier A., (1981), *Annales de l'institut Technique du Batiment et des Travaux Publics*, pp 391.
68. W. Cundi, Y. Hirano, T. Terai, R. Vallepu, A. Mikuni and K. Ikeda, (2005), "Preparation of Geopolymeric Monoliths from Red Mud–PFBC Ash Fillers at Ambient Temperature", *Proceedings of: 4th World Congress on Geopolymer*, Edited by Davidovits J, France, pp 85-87.
69. W. Hajjaji, S. Andrejkovic̣ova, C. Zanelli., M. Alshaaer, M. Dondi, J. A. Labrincha and F. Rocha, (2013), "Composition and Technological Properties of Geopolymers Based on Metakaolin and Red Mud", *Materials and Design*, 52, pp 648-654.
70. W. M. Kriven and J. L. Bell, (2004), "Effect of Alkali Choice on Geopolymer Properties", *28th Int. Conf. Adv. Ceram. Compos. B Ceram. Eng. Sci. Proc.*, pp. 99-104.
71. X. M. Liu and N. Zhang, (2011), "Utilization of Red Mud in Cement Production: A Review", *Waste Manag. Res.*, pp 1053-1063.
72. Xu, H. and Van Deventer J. S. J, (2000), "The geopolymerisation of alumino-silicate minerals", *International Journal of Mineral Processing*, 59, pp 247-266.
73. Xu, H., and Deventer, J. S. J. V, (2000), "The geopolymerisation of aluminosilicate minerals", *International Journal of Mineral Processing*, 59(3), pp 247-266.
74. Y. Pontikes and G. N. Angelopoulos, (2013), *Bauxite Residue in Cement and Cementitious Applications: Current Status and A Possible Way Forward*, *Resour, Conserv. Recycl.*, pp 53-63.
75. Yang J and Xiao B, (2008), "Development of unsintered construction materials from red mud wastes produced in the sintering alumina process", *Construction and Building Materials*, 22: pp 2299-2307.
76. Zhang, G., He, J, (2011), "Geopolymerization of red mud and rice husk ash and potentials of the resulting geopolymeric products for civil infrastructure applications. Developments in Strategic Materials and Computational Design II", *The American Ceramic Society*, pp 45-52.
77. Zhang, S. Z., Gong, K. C., and Lu, H. W, (2004), "Novel modification method for inorganic geopolymer by using water soluble organic polymers", *Materials Letters*, 58, pp 1292-1296.
78. Zhang. G, J. He and R. P. Gambrel, (2010), "Synthesis, Characterisation, and Mechanical Properties of Red Mud-Based Geopolymers", *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 2167, pp 1-9.
79. Боженов П.И. Технология автоклавных материалов. Уч. пос. -Л., Стройиздат, 1978, 368с.

- 80. Комар А.Г. Строительные материалы и изделия. -М. Высшая школа. 1988, 527 стр.
- 81. Онищик Л.И., Каменные конструкции промышленных и гражданских зданий. 1939, Москва. 209
- 82. Bayer Process. [http://en.wikipedia.org/wiki/Bayer\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/Bayer_process).
- 83. Deville process. [http://en.wikipedia.org/wiki/Deville\\_process](http://en.wikipedia.org/wiki/Deville_process).
- 84. NASA, <http://e360.yale.edu/content/images/1010-hungary-spill.html> (red mud spill, accessed May 15).
- 85. The Geopolymer Institute. <http://www.geopolymer.org/science/about-geopolymerization/2> (accessed January 3, 2009).
- 86. Wikipedia. The Free Encyclopedia. "Bayer Process" <http://en.wikipedia.org/wiki>

## **PHỤ LỤC A**

**Xác định hàm lượng  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan**



Khả năng phản ứng kiềm - silic của vật liệu được xác định qua hàm lượng silic oxit hòa tan và độ giảm kiềm. Tuy nhiên trong nghiên cứu này tác giả chỉ quan tâm đến hàm lượng silic oxit hòa tan và sẽ không đề cập đến độ giảm kiềm.

Mẫu thử được chuẩn sấy khô đến khối lượng không đổi, nghiền mịn lọt qua sàng 0,09 mm. Sau đó cho 25g mẫu thử vào bình kim loại bằng thép không gỉ, cho tiếp 25 ml dung dịch NaOH 1M hoặc cao hơn tùy theo mục đích nghiên cứu. Xoay tròn bình vài lần để đuổi hết bọt khí ra ngoài, xong đậy nắp bình và cho vào tủ sấy có nhiệt độ  $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ . Sau 24h lấy bình ra khỏi tủ sấy, làm nguội bằng nước lạnh đến nhiệt độ phòng. Tiếp theo đem lọc mẫu trong bình kim loại và thu dung dịch lọc vào ống nghiệm, lắc đều ống nghiệm để dung dịch đồng nhất. Đem dung dịch lọc xác định hàm lượng silic hòa tan và nhôm hòa tan. Theo TCVN 7572-14:2006, TCVN 7572-19:2006 thì xác định hàm lượng silic hòa tan bằng phương pháp khối lượng. Tức là cho dung dịch HCl đặc vào dung dịch lọc để cho kết tủa hết  $\text{SiO}_2$  rồi sau đó lọc, rửa kết tủa, sấy, nung và xác định khối lượng. Phương pháp này không đòi hỏi hóa chất, thiết bị phức tạp.

Ngoài ra cũng có thể tham khảo các tiêu chuẩn như TCVN 141:2008, TCVN 9191:2012, TCVN 7131:2002 và dùng phương pháp trắc quang là so màu với dung dịch chuẩn. Nguyên tắc của phương pháp là dựa vào lượng ánh sáng đã bị hấp thu bởi chất hấp thu để tính hàm lượng của chất hấp thu. Hoặc còn có thể dùng phương pháp xây dựng dựng đường chuẩn trên thiết bị ICP-MS cũng có thể xác định được hàm lượng Si và Al một cách chính xác.

#### Quy trình thí nghiệm:

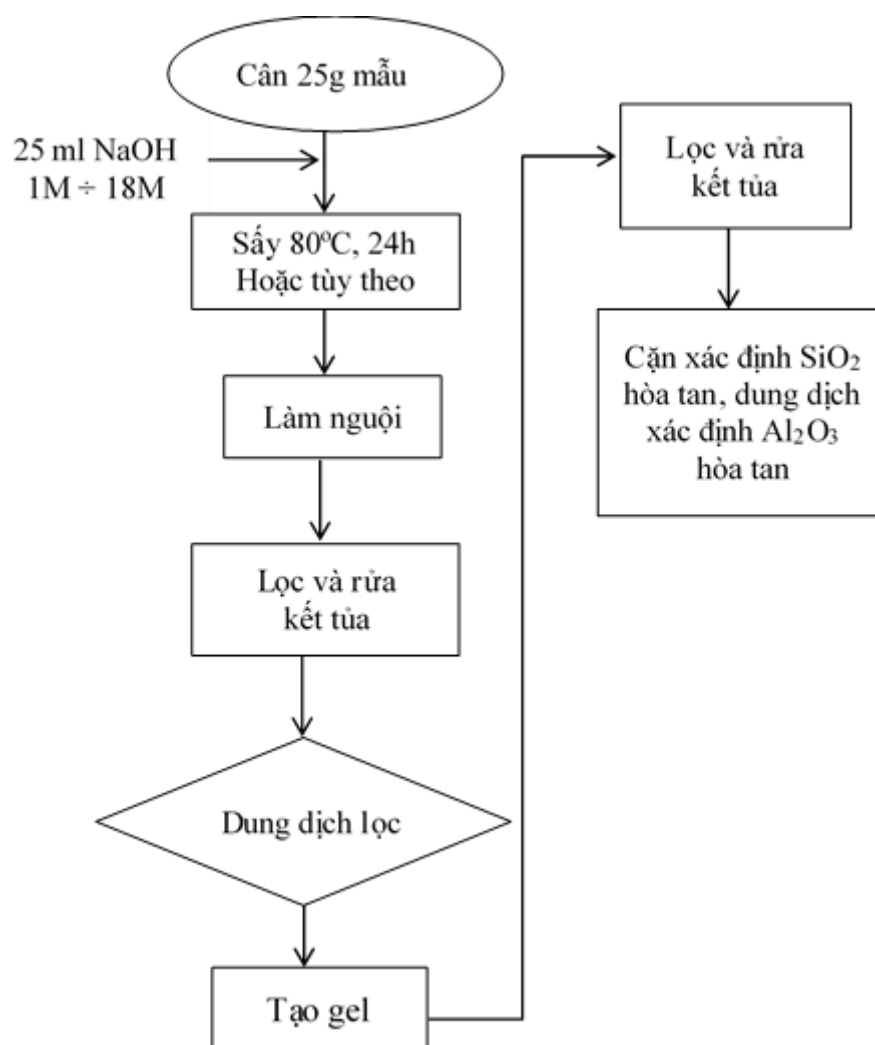
Quy trình thí nghiệm theo sơ đồ Hình A.1 gồm các bước sau:

- Bước 1: Mẫu thử được lấy và chuẩn bị theo TCVN 7572-14:2006. Cho 25g mẫu thử vào bình thép cho tiếp 25 ml dung dịch NaOH 1N hoặc cao hơn tùy vào nồng độ khảo sát. Xoay vài vòng đuổi khí, đậy nắp và cho vào tủ sấy. Chính nhiệt độ không đổi  $80^{\circ}\text{C}$ , duy trì trong 24h.
- Bước 2: Sau 24 h, lấy bình ra khỏi tủ sấy làm nguội bằng nước mát nhiệt độ thường. Tiến hành lọc hỗn hợp trong bình phản ứng thu được dung dịch lọc.
- Bước 3: Tiến hành lọc hỗn hợp trong bình phản ứng và rửa kết tủa bằng nước cất nóng đến khi thu được khoảng 125ml dịch lọc.
- Bước 4: Tạo gel bằng dung dịch HCl ( $\text{pH} = 1 \div 3$ ), sau đó trung hòa lượng acid HCl dư bằng dung dịch NaOH 10M ( $\text{pH} = 7$ ).
- Bước 5: Lọc dung dịch bằng máy hút chân không, rửa kết tủa bằng nước cất nóng cho đến khi phần cặn trên giấy lọc hết ion  $\text{Cl}^-$  (thử bằng  $\text{AgNO}_3$  0,5%), thu khoảng 1 lít dịch lọc. Cặn được dùng để xác định  $\text{SiO}_2$  hòa tan, còn phần dịch lọc để xác định  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hòa tan.
- Bước 6: Xác định  $\text{SiO}_2$  hòa tan theo TCVN 7572-14 : 2006, mục 3.5.2
  - + Chuyển giấy lọc và cặn vào chén bạch kim, sấy và đốt cháy giấy lọc trên bếp điện.
  - + Sau đó đem nung chén và mẫu ở nhiệt độ  $1000^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$  trong 2h. Làm nguội chậm trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân ( $m_1$ ).

+ Tắm ướt chén bằng vài giọt nước, thêm 1 đến 2 giọt acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ) đậm đặc và 10 ml acid flohydric (HF) đậm đặc cô trên bếp điện đến cạn, sau đó cho thêm 3 đến 4 ml acid flohydric (HF) đậm đặc cô đến khi cạn và hết bốc khói trắng.

+ Sau đó cho chén vào nung ở nhiệt độ  $1000^{\circ}C \pm 50^{\circ}C$  trong 30 phút. Làm nguội chậm trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân ( $m_2$ ).

Tính toán kết quả



Hình A.1. Sơ đồ xác định  $SiO_2$  và  $Al_2O_3$  hòa tan

Hàm lượng  $SiO_2$  hòa tan có trong mẫu, tính bằng phần trăm:

$$\%SiO_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_{mẫu}} \times 100$$

Trong đó:

$m_1$  là khối lượng chén và mẫu trước khi xử lý với acid flohydric (g);

$m_2$  là khối lượng chén và mẫu sau khi xử lý với acid flohydric (g);

$m_{mẫu}$  là khối lượng mẫu phân tích (g);

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,25 %.

- Bước 7: Xác định  $Al_2O_3$  hòa tan theo TCVN 141-2008, mục 7.8

- + Lấy phần dịch lọc ở bước 5 đem định mức thành 500 ml, thu được dung dịch 1.
- + Hút 100ml dung dịch 1 cho vào cốc 250 ml, thêm 1÷2 gam  $NH_4Cl$  khuấy đều, đem đun nóng dung dịch, thêm tiếp 1÷2 giọt metyl đỏ. Nhỏ từ từ dung dịch  $NH_4OH$  đặc đến khi dung dịch vừa chuyển vàng, sau đó cho dư 1 giọt  $NH_4OH$  đặc.
- + Tiến hành lọc dung dịch khi cữn núng, rửa kết tủa 2÷3 lần.
- + Hòa tan kết tủa trên giấy lọc bằng dung dịch  $HCl$  (1:1) trở lại cốc, dùng dung dịch axit  $HCl$  (1:19) đổ đun nóng để rửa sạch thành phễu, tiếp tục rửa bằng nước cất nóng đến hết ion  $Cl^-$  (thử bằng dung dịch  $AgNO_3$  0,5 %).
- + Thêm vào cốc 30 ml dung dịch  $NaOH$  30%, khuấy đều, đun sôi dung dịch 1÷2 phút, lấy ra để nguội và định mức thành 250 ml bằng nước cất, lắc đều.
- + Lọc dung dịch qua giấy lọc khô, phễu khô vào bình nón dung tích 250 ml khô. Dung dịch lọc dùng để xác định hàm lượng nhôm oxit (dung dịch 2).
- + Hút 100 ml dung dịch 2 cho vào cốc thủy tinh dung tích 250 ml, thêm 20 ml dung dịch EDTA 0,01 M, thêm tiếp 1 hoặc 2 giọt chỉ thị phenolphthalein PP 0,1%.
- + Chỉnh pH = 7 (dung dịch vừa mất màu hồng) bằng dung dịch  $HCl$  (1:1) và dung dịch  $NaOH$  10%, thêm tiếp 15ml dung dịch đệm pH = 5,5 sau đó đun nóng dung dịch ở 80°C
- + Chuẩn lượng dư EDTA bằng dung dịch kẽm axetat  $Zn(CH_3COO)_2$  0,01M với chỉ thị xylenol da cam XO 0,1%. Tại điểm tương đương dung dịch chuyển từ màu vàng sang hồng.
- + Thêm tiếp vào cốc 10 ml dung dịch natri florua  $NaF$  3% và đun sôi 3 phút (dung dịch lúc này có màu vàng) để nguội dung dịch đến 70°C ± 80°C.
- + Tiến hành chuẩn lượng EDTA vừa giải phóng ra bằng dung dịch chuẩn kẽm axetat  $Zn(CH_3COO)_2$  0,01M đến khi dung dịch chuyển từ vàng sang hồng. Ghi lại thể tích dung dịch kẽm acetat tiêu tốn ( $V_{Zn^{2+}}$ ) từ đó tính được lượng  $Al_2O_3$  hòa tan có trong mẫu.

Tính toán kết quả

Hàm lượng  $Al_2O_3$  hòa tan có trong mẫu, tính bằng phần trăm:

$$\%Al_2O_3 = \frac{V_{Zn^{2+}} \times 10^{-3} \times 6,375}{m_{mẫu}} \times 100$$

Trong đó:

C là nồng độ mol của dung dịch  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ( $C_{\text{Zn}^{2+}} = 0,01\text{M}$ )

$V_{\text{Zn}^{2+}}$  là thể tích của dung dịch  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  nồng độ 0,01M tiêu tốn để chuẩn độ (ml)

6,375 là khối lượng  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tương ứng với 1ml dung dịch kẽm axetat 0,01M, (g)

$m_{\text{mẫu}}$  là khối lượng mẫu cần phân tích (g)

Chênh lệch giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,15 %.

**PHỤ LỤC B**  
**SỐ LIỆU THÍ NGHIỆM**



## KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM

Số: 425/KQTN

1. Người gửi mẫu: NCS Lê Văn Quang
2. Loại mẫu: gạch không nung hệ geopolymer từ bùn đỏ
3. Yêu cầu TN: Kiểm tra tính chất cơ lý của Gạch đặc, kích thước DxRxC : 90x80x40 mm
4. Ngày gửi mẫu: 20/04/2019

| TT | Các chỉ tiêu                          | Đơn vị              | Kết quả | Phương pháp thử |
|----|---------------------------------------|---------------------|---------|-----------------|
| 1  | Cường độ nén, trạng thái khô          | MPa                 | 13,02   | TCVN 6477:2016  |
| 2  | Cường độ nén, trạng thái bão hòa nước | MPa                 | 11,05   | TCVN 6477:2016  |
| 3  | Hệ số hóa mềm                         | -                   | 0,85    | TCVN 7572:2006  |
| 4  | Độ hút nước                           | %                   | 15,68   | TCVN 1450:2009  |
| 5  | Độ thấm nước                          | L/m <sup>2</sup> .h | 0,79    | TCVN 6477:2016  |
| 6  | Độ pH                                 | -                   | 9,32    | TCVN 9339:2012  |

**Kết luận:** Các chỉ tiêu thử nghiệm đạt yêu cầu theo TCVN 6477 : 2016.

Hà Nội, ngày 25 tháng 04 năm 2019

THÍ NGHIỆM VIÊN

ThS. Nguyễn Văn Đồng

TRƯỞNG PHÒNG TN



PGS.TS. Nguyễn Mạnh Phát

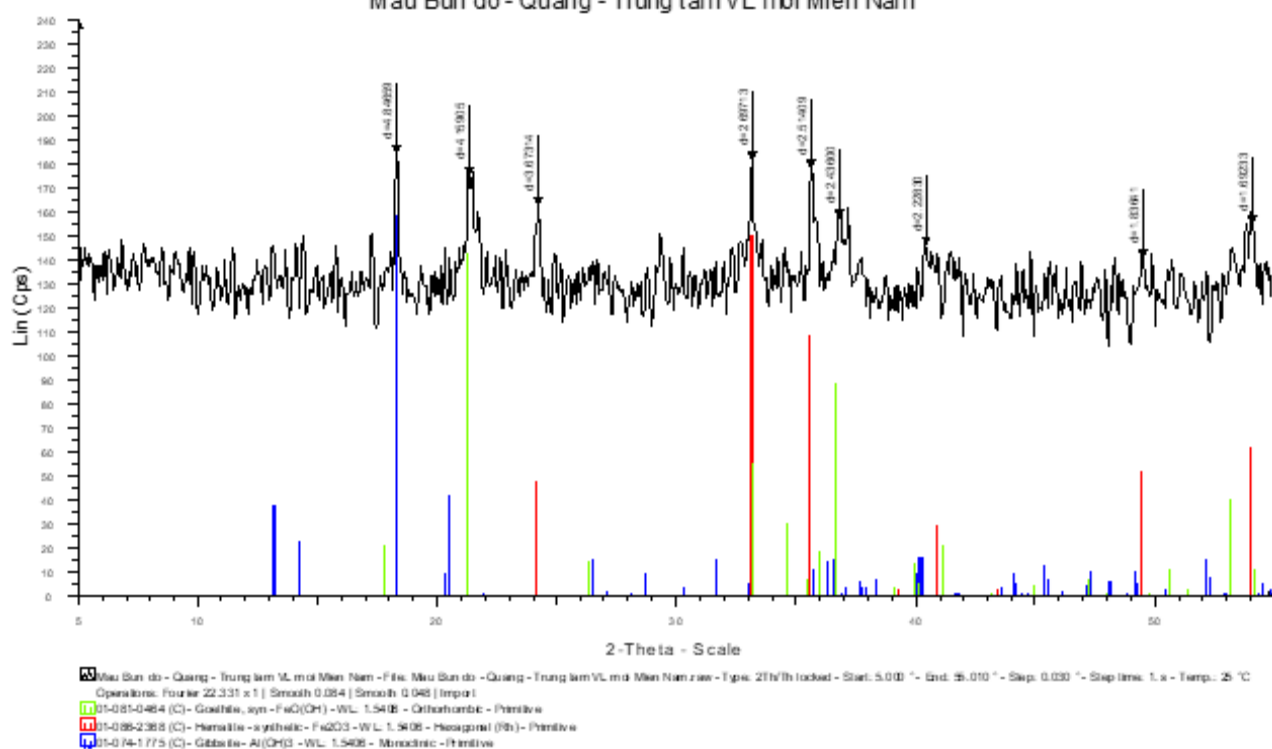


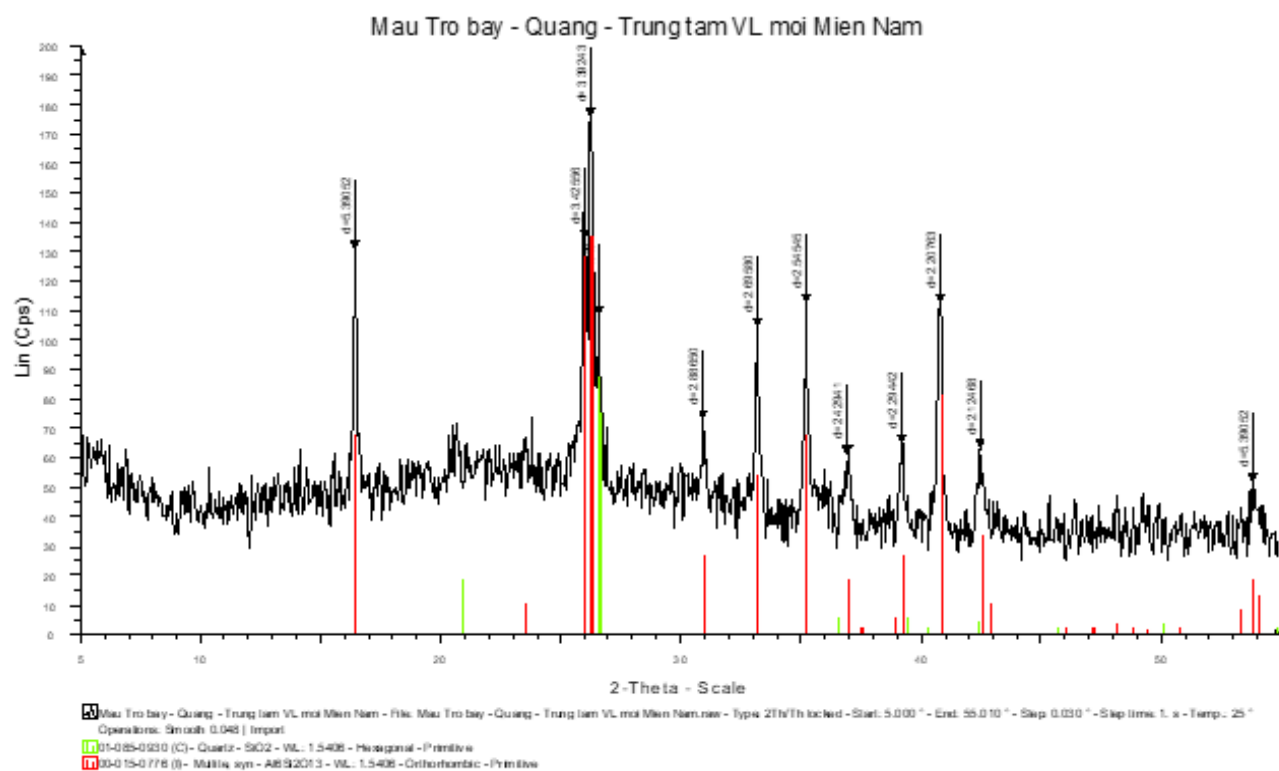
VIỆN TRƯỞNG

PGS.TSKH. Bạch Đình Thiên

1 - Các kết quả ghi trong phiếu này chỉ có giá trị đối với mẫu do khách hàng gửi đến.  
2 - Không được trích sao một phần kết quả thí nghiệm này nếu không có sự đồng ý của Viện và PTN.  
3 - Tên mẫu và tên khách hàng được ghi theo yêu cầu của khách hàng.

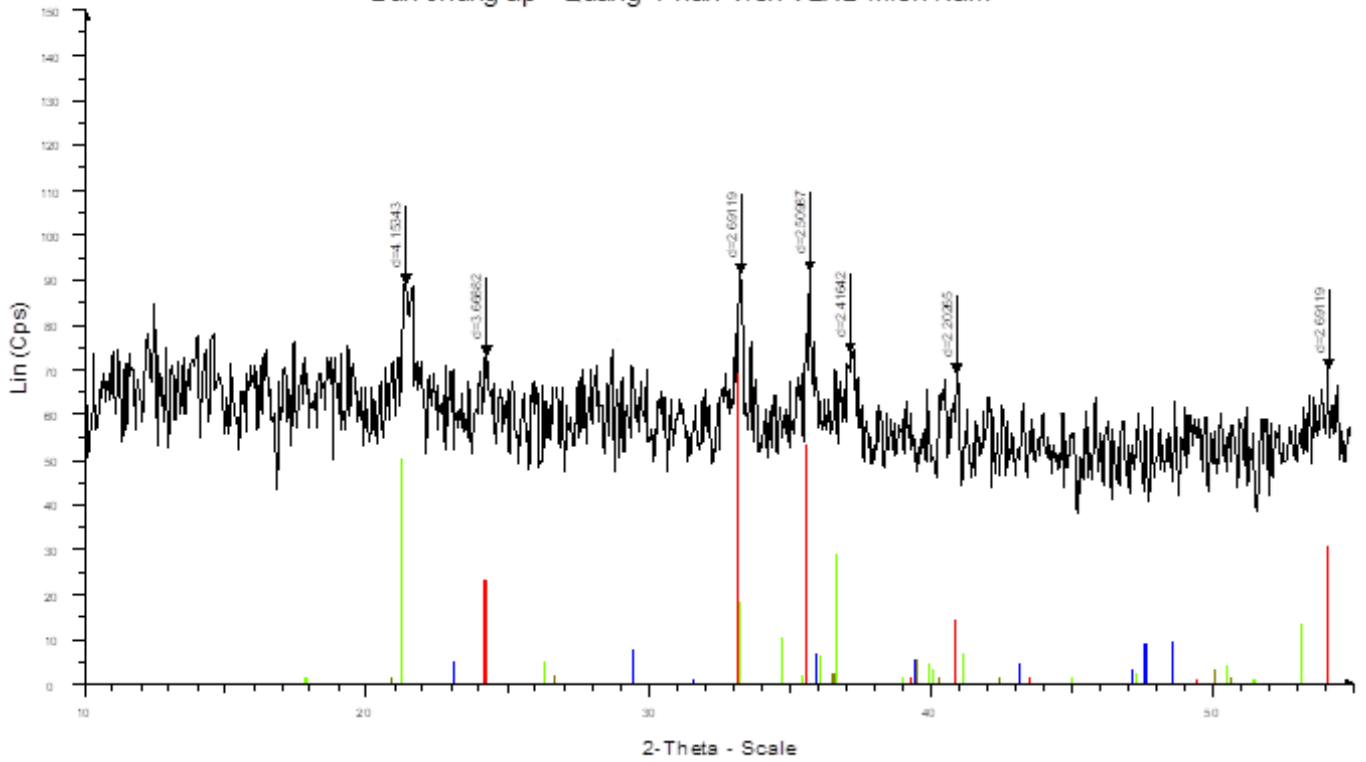
# Mau Bun do - Quang - Trung tam VL moi Mien Nam





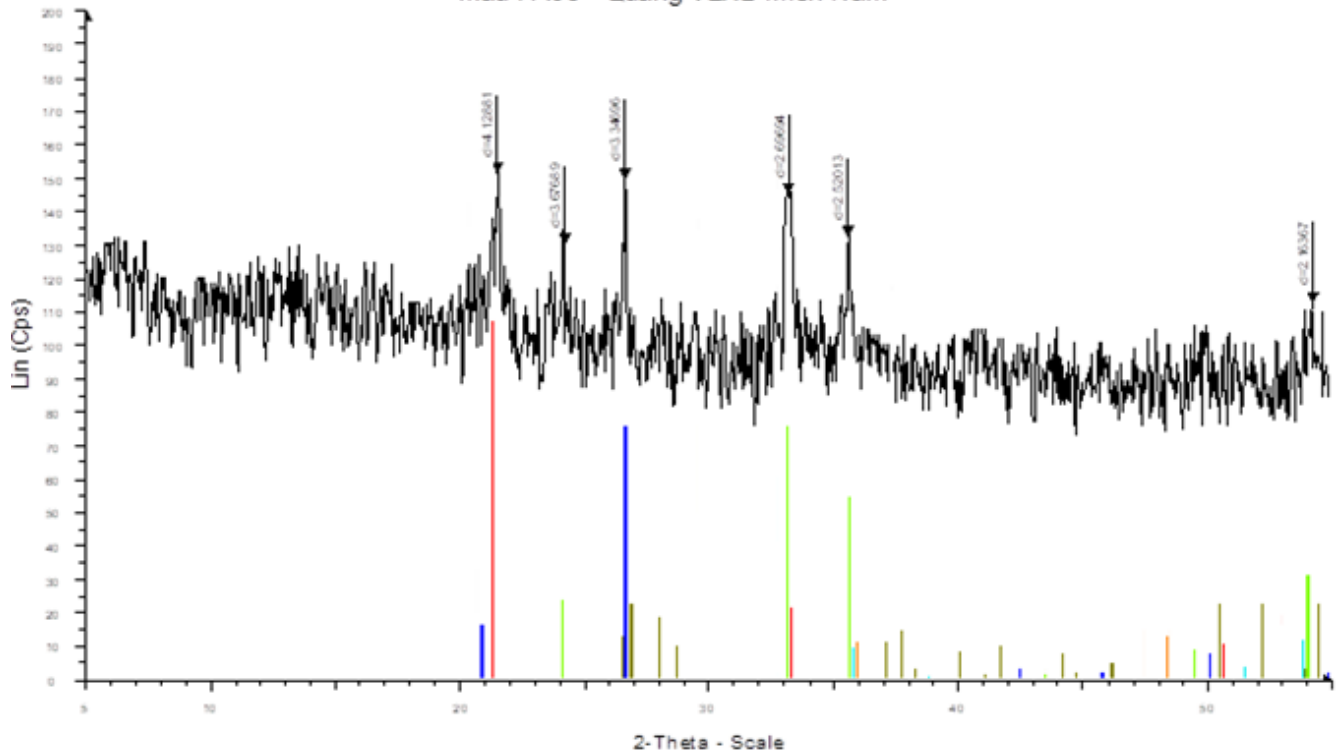


# Bun chung ap - Quang- Phan Vien VLXD Mien Nam

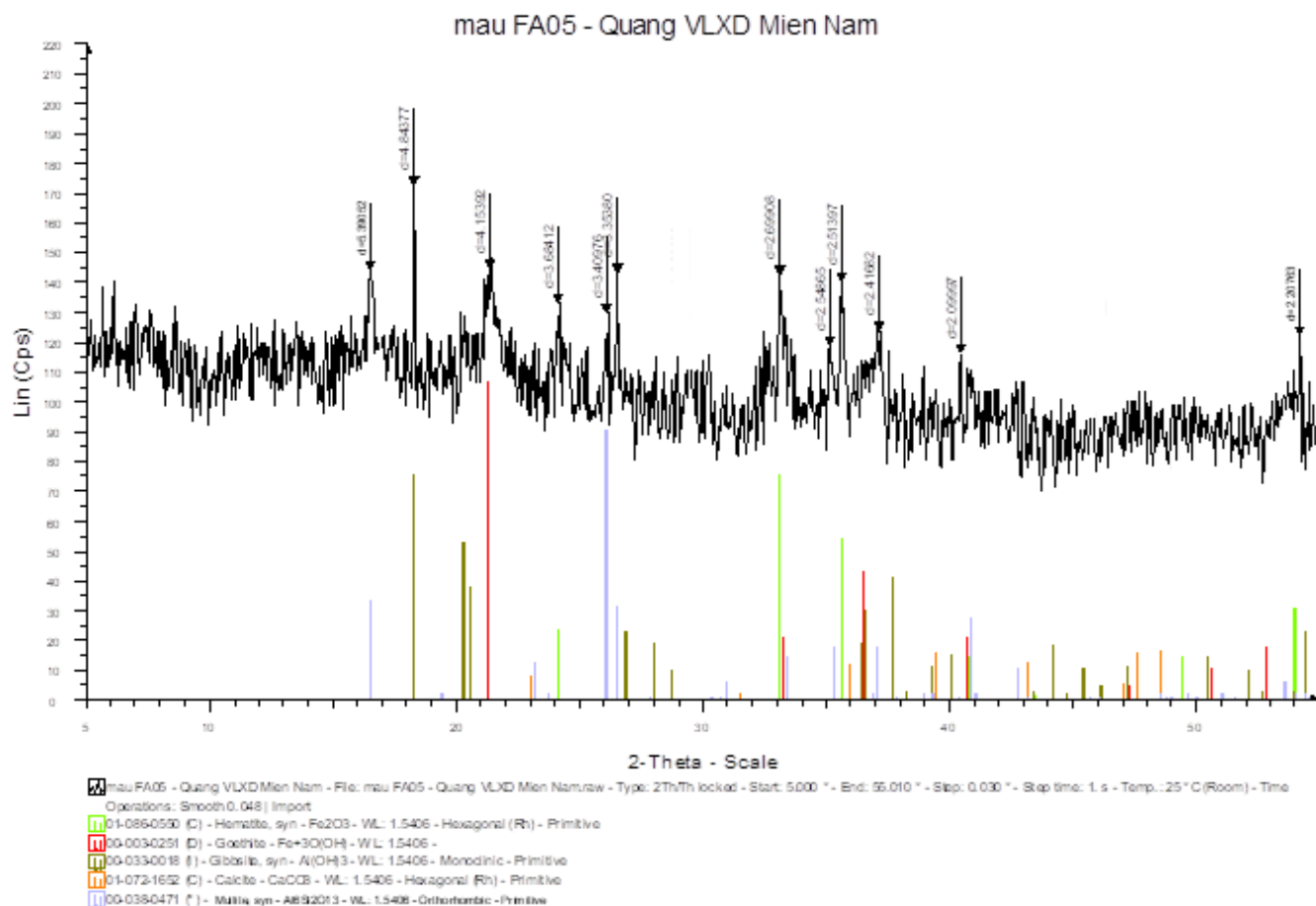


Bun chung ap - Quang- Phan Vien VLXD Mien Nam - File: Bun chung ap - Quang- Phan Vien VLXD Mien Nam.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 55.010 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 1. s  
 Operations: Smooth 0.066 | Import  
 01-081-0463 (C) - GaO(OH) - FeO(OH) - WL: 1.5406 - Orthorhombic - Primitive  
 01-087-1166 (C) - Herzite - Fe2O3 - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - Primitive  
 01-087-2096 (C) - Quartz - SiO2 - WL: 1.5406 - Hexagonal - Primitive  
 01-072-1652 (C) - Calcite - CaCO3 - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - Primitive

mau FA03 - Quang VLXD Mien Nam



mau FA03 - Quang VLXD Mien Nam - File: mau FA03 - Quang VLXD Mien Nam.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 5.000 ° - End: 55.010 ° - Step: 0.030 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time  
 Operations: Smooth(0.048) Import  
 01-086-0590 (C) - Hematite, syn - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - Primitive  
 00-003-0251 (D) - Goethite - Fe<sub>3</sub>O(OH) - WL: 1.5406 -  
 01-085-0930 (C) - Quartz - SiO<sub>2</sub> - WL: 1.5406 - Hexagonal - Primitive  
 00-033-0018 (J) - Gibbsite, syn - Al(OH)<sub>3</sub> - WL: 1.5406 - Monoclinic - Primitive  
 01-073-1937 (C) - Calcite - CaCO<sub>3</sub> - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - Primitive  
 01-078-2442 (C) - Magnesite - MgCO<sub>3</sub> - WL: 1.5406 - Hexagonal (Rh) - Primitive



**PHỤ LỤC C**  
**HÌNH ẢNH THÍ NGHIỆM**

