



Ảnh hưởng của tro bay Mông Dương đến các tính chất cơ lý của gạch ốp lát ép bán khô Influence of Mong Duong fly ash on the physical properties of dry pressed ceramic tiles

Vũ Thị Ngọc Minh^{1,*}, Mai Văn Võ¹, Cao Thọ Tùng¹, Nguyễn Thị Hồng Phượng¹, Vũ Hoàng Tùng¹

¹*Viện Kỹ thuật Hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội, số 1, Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội*

**Email: minh.vuthingoc@hust.edu.vn*

ARTICLE INFO

Received: 15/2/2021

Accepted: 17/4/2021

Keywords:

Fly ash, feldspar, dry pressed ceramic tiles

ABSTRACT

Although fly ash is a solid waste of coal-fired power plants, it is also a potential raw material for the building materials industry. In the present work, the fly ash collected from Mong Duong I power plant was characterized and used as a substitute for kaolin and feldspar at sixteen percent of a ceramic tile raw mix. The results show that fly ash promotes sintering and helps upgrade wall tiles from unsatisfactory to grade BIIa and floor tiles from grade BIII to grade BIb. These changes have significant economic and environmental implications. However, due to a relatively high firing shrinkage, it is necessary to have appropriate adjustments if applied in industrial production.

Giới thiệu chung

Tro bay (fly ash) là phụ phẩm của quá trình đốt than trong các nhà máy nhiệt điện. Khác với một phụ phẩm khác của quá trình đốt than là xỉ thoát ra ở đáy lò, tro bay có kích thước hạt rất mịn (10-100 μm) và thoát ra khỏi ống khói buồng đốt của nồi hơi cùng với dòng khí thải. Những hạt bụi mịn này có tác động tiêu cực tới môi trường và sức khỏe của con người nên phải được thu gom và xử lý.

Nghiên cứu sử dụng tro bay đã được thực hiện từ rất sớm trên thế giới. Điển hình nhất là việc tìm ra hoạt tính pozzolan năm 1914 và ứng dụng nó vào bê tông năm 1937 [1]. Hiện nay, các ứng dụng chính của tro bay bao gồm phụ gia trong xi măng và bê tông [2], làm nền đường hay chất độn trong asphalt [3], chất ổn định đất trồng [4], gạch không nung [5]... Các nghiên cứu hiện đại gần đây quan tâm đến khả năng ứng dụng tro bay trong sản xuất geopolymers [6] và vật liệu cách nhiệt aerogel [7]. Tro bay cũng được quan tâm

nghiên cứu và sử dụng làm nguyên liệu thay thế trong gạch xây bằng đất sét nung [8-10] và gạch gốm ốp lát [11-14]. Các kết quả đều chỉ ra rằng tro bay có khả năng làm tăng độ xốp đồng thời làm giảm khối lượng thể tích sản phẩm. Sự có mặt của tro bay làm giảm cường độ mộc nhưng có thể làm tăng cường độ uốn ở một giới hạn thay thế nhất định.

Các nghiên cứu về tro bay tại Việt Nam chủ yếu tập trung vào ứng dụng làm phụ gia hoạt tính pozzolan cho xi măng và bê tông. Nghiên cứu dùng tro bay làm nguyên liệu sản xuất gạch không và gạch ốp lát cũng đã đạt một số kết quả khả quan.

Thành phần hóa học của tro bay có sự tương đồng nhất định với cao lanh, đất sét và feldspar nhưng có cấu trúc xốp nên tạo hiệu ứng co lớn, không thích hợp làm nguyên liệu gầy trong sản xuất các loại gạch có yêu cầu cao về hình dạng và kích thước. Ngoài ra, các tính chất của tro bay cũng thay đổi theo loại than và phương pháp xử lý khí thải sử dụng. Điều này khiến chúng kém ổn định về tính chất.

Với sự có mặt của các tạp chất gây màu, đặc biệt là sắt, tro bay không phù hợp làm nguyên liệu cho các sản phẩm ceramic yêu cầu độ trắng cao như sứ dân dụng, gạch granite và gạch porcelain. Tuy nhiên, tro bay có thể được sử dụng làm xương gạch ốp lát vốn không có yêu cầu cao về màu sắc. Bài báo này trình bày nghiên cứu về ảnh hưởng của tro bay Mông Dương đến các tính chất cơ lý của gạch ốp lát ép bán khô khi thay thế một phần cao lanh và feldspar trong phối liệu. Chất lượng của các viên mẫu được đối chiếu với tiêu chuẩn chất lượng hiện hành để đánh giá khả năng áp dụng vào thực tế.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu sử dụng trong đề tài bao gồm đất sét đỏ Bắc Từ Liêm, cao lanh thô Phú Thọ, feldspar Yên Bái và tro bay. Tro bay được lấy từ lò hơi đốt than tầng sôi của nhà máy nhiệt điện Mông Dương I. Thành phần hóa học của các nguyên liệu được phân tích bằng phương pháp hóa học ướt theo TCVN 7131:2002 [15] và được trình bày trên Bảng 1.

Bảng 1: Thành phần hóa học của nguyên liệu

Chỉ tiêu phân tích	Thành phần hóa học (% khối lượng)			
	Đất sét đỏ Bắc Từ Liêm	Cao lanh thô Phú Thọ	Feldspar Yên Bái 2	Tro bay Mông Dương I
SiO ₂	60,50	58,06	74,68	52,16
Al ₂ O ₃	20,07	24,60	14,36	23,65
Fe ₂ O ₃	6,04	3,72	0,17	5,97
CaO	0,21	0,28	0,35	1,94
MgO	0,85	0,35	0,40	1,09
K ₂ O	2,63	1,77	6,12	3,30
Na ₂ O	0,33	0,24	2,38	0,19
TiO ₂	0,90	0,89	0,03	0,91
MKN	6,73	8,50	1,14	9,46
Chất khác	1,74	1,59	0,37	1,33
Tổng	100	100	100	100

Hai loại gạch được quan tâm nguyên cứu gồm gạch ốp nung hai lần và gạch lát nung một lần. Nhiệt độ nung dự kiến của hai loại gạch lần lượt là 1100°C và 1170°C, với độ hút nước tương ứng không lớn hơn 14% và 4%. Các thông số này được tham khảo từ tiêu

chuẩn sản xuất hiện đang áp dụng tại Công ty Cổ phần Viglacera Thăng Long. Côn chịu lửa tương ứng được tính toán từ nhiệt độ nung và độ hút nước dự kiến, và được dùng để tính đơn phối liệu theo biểu đồ Zapp dựa vào các oxit SiO₂, Al₂O₃, Na₂O và K₂O [16]. Thành phần nguyên liệu của các bài phối liệu được trình bày trên Bảng 2 còn thành phần hóa học được trình bày trên Bảng 3.

Các bài phối liệu được nghiền ướt với độ ẩm 50% trong máy nghiền bi sứ đến qua sàng 0,063mm và được sấy đến khối lượng không đổi. Mẫu sau sấy được đưa về nhiệt độ phòng, trộn độ ẩm 5% và ủ đồng nhất trước khi tạo hình.

Bảng 2. Thành phần nguyên liệu của các bài phối liệu

Bài phối liệu	Thành phần nguyên liệu (% khối lượng)			
	Đất sét đỏ Bắc Từ Liêm	Cao lanh thô Phú Thọ	Feldspar Yên Bái 2	Tro bay Mông Dương I
29DS ^(*)	45	44	11	0
29FA ^(**)	45	31	8	16

(*)Phối liệu đối chứng.

(**)Phối liệu có tro bay.

Bảng 3. Thành phần hóa học của các bài phối liệu sau khi loại trừ mất khu nung

Chỉ tiêu phân tích	Thành phần hóa học (% khối lượng)	
	29DS	29FA
SiO ₂	65.45	64.17
Al ₂ O ₃	23.07	23.30
Fe ₂ O ₃	4.72	5.24
CaO	0.28	0.56
MgO	0.62	0.76
K ₂ O	2.81	2.96
Na ₂ O	0.55	0.47
TiO ₂	0.86	0.90
Chất khác	1.64	1.64
Tổng	100	100

Bột phối liệu được ép tạo hình trên hai khuôn có kích thước và hình dáng khác nhau, 110 × 110 × 45 mm và 101,2 × 20,5 × 45 mm. Sau khi tạo hình, các viên mẫu đạt kích thước tương ứng 110 × 110 × 11 mm và 101,2 × 20,5 × 11 mm được sấy ở 110°C tối thiểu 4h trước khi nung trong lò điện. Trong điều kiện thí nghiệm, nhiệt

độ trong lò được nâng từ nhiệt độ phòng tới nhiệt độ nung cao nhất trong 2h, sau đó làm nguội tự nhiên. Trong bài báo này, các viên mẫu nung ở 1100 °C và 1170 °C lần lượt được gọi là gạch ốp và gạch lát.

Viên mẫu sau khi ra lò được kiểm tra độ co, cường độ uốn, độ hút nước, khối lượng thể tích, hệ số giãn nở nhiệt, độ bền sốc nhiệt và hệ số giãn nở ẩm theo các phương pháp thử trong bộ tiêu chuẩn TCVN 6415 [17-21]. Kết quả báo cáo là giá trị trung bình của ít nhất 10 lần thử nghiệm. Chất lượng của các viên mẫu được đối chiếu với các chỉ tiêu kỹ thuật quy định trong TCVN 7745-2007 [22] để đánh giá và phân loại.

Thành phần pha, thành phần hạt và hình thái học của tro bay được phân tích trên các thiết bị nhiễu xạ tia X D2 Phaser XRD (Bruker), Partica Mini LA350 (Horiba) và hiển vi điện tử quét JSM 6360LV (Joel).

Kết quả và thảo luận

Tro bay Mông Dương I

Từ Bảng 1 có thể thấy rằng thành phần hóa của tro bay Mông Dương I gần giống với thành phần hóa của đất sét. Tro bay có thể dễ nóng chảy hơn so với cao lanh lọc vì tổng hàm lượng kiềm, kiềm thổ và sắt cao hơn, nhưng có thể sẽ khó nóng chảy hơn so với feldspar vì có hàm lượng Al₂O₃ khá cao. Nhận định này phù hợp với kết quả so sánh hình dáng và bề mặt của các viên mẫu tro bay và feldspar Yên Bái như được trình bày ở Bảng 4. Tính chất này là điều kiện thích hợp để tro bay thay thế các nguyên liệu truyền thống trong bài phối liệu gạch ốp lát.

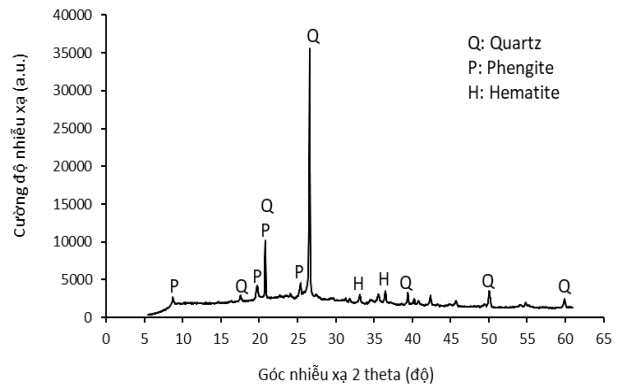
Bảng 4: Hình ảnh của các viên mẫu hình trụ sau nung

Viên mẫu	Nhiệt độ nung (°C)		
	1250	1300	1350
Tro bay Mông Dương			
Feldspar Yên Bái 2			

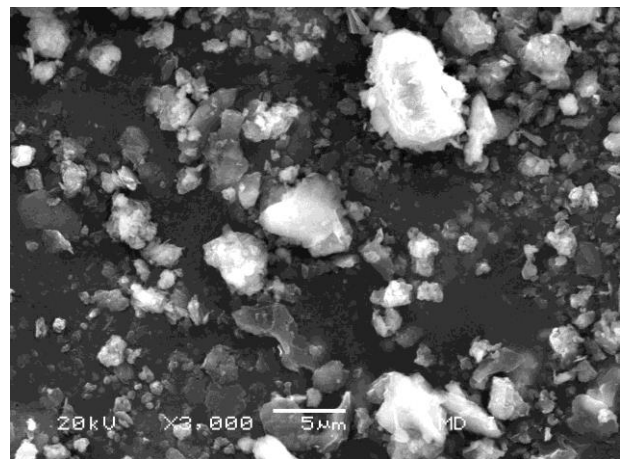
Về thành phần khoáng học, tro bay gồm bốn pha chính, vô định hình, quartz (SiO₂), hematite (Fe₂O₃) và phengite (K(AlMg)₂(OH)₂(SiAl)₄O₁₀) (Hình 1). Trong đó cực đại nhiễu xạ của quartz nổi bật nhất về cường độ. Cực đại nhiễu xạ của những pha có thể xuất hiện trong tro bay đốt than tầng sôi như portlandite (Ca(OH)₂) và anhydrite (CaSO₄) không xuất hiện trên giản đồ XRD của tro bay Mông Dương I. Do đặc điểm đốt than tầng

sôi ở nhiệt độ thấp (830-950°C), trong tro bay cũng không tồn tại pha mullite (3Al₂O₃.2SiO₂).

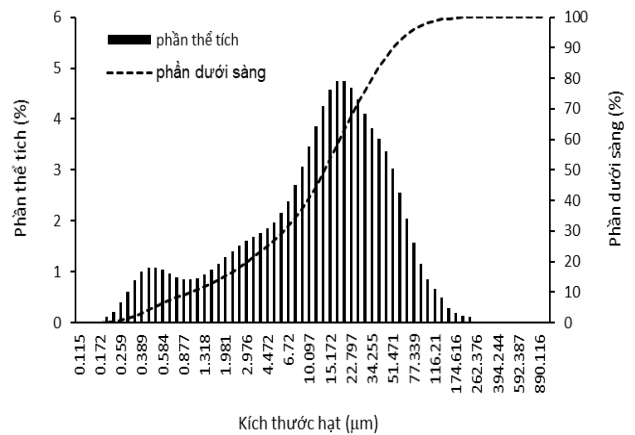
Hình 2 là ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) của tro bay với độ phóng đại 3000 lần. Các hạt có hình dạng không đồng nhất. Cấu trúc bề mặt của một số hạt có dạng vảy và xốp. Đặc biệt, trên ảnh SEM này không thể hiện các đường thẳng là giao của các mặt phẳng tinh thể. Thông qua đó có thể thấy rằng pha vô định hình chiếm ưu thế trong tro bay.



Hình 1: Giản đồ nhiễu xạ tia X của tro bay Mông Dương I



Hình 2: Ảnh SEM của tro bay Mông Dương I



Hình 3: Phân bố kích thước hạt tro bay Mông Dương I

Hình 3 thể hiện phân bố kích thước hạt tro bay với cỡ hạt trung bình và cỡ hạt lớn nhất lần lượt bằng 22,5 và 229,1 μm . Mặc dù vậy, với D_{90} bằng 55,7 μm (tức 90% khối lượng của tro bay là các hạt có kích thước nhỏ hơn 55,7 μm) thì năng lượng tiêu tốn cho quá trình nghiền xuống cỡ hạt nhỏ hơn 63 μm sẽ không đáng kể, phù hợp đưa tro bay vào sản xuất công nghiệp mà không cần gia công cơ học trước.

Tính chất của các viên mẫu sau nung

Nhìn chung, tất cả các viên mẫu đều đạt mục tiêu độ hút nước đã đề ra, không quá 14% đối với gạch ốp và không quá 3% đối với gạch lát (Bảng 4). Trong đó, độ hút nước của viên gạch ốp từ phối liệu đối chứng đạt 10,90 % còn từ phối liệu chứa tro bay đạt 10,58 %. Độ hút nước của viên gạch lát từ phối liệu đối chứng đạt 3,52 % còn từ phối liệu chứa tro bay đạt 2,53 %. Xét riêng về độ hút nước, nhóm gạch ốp đạt cấp BIII còn nhóm gạch lát đạt cấp BII_b theo TCVN 7745-2007.

Với cùng chế độ nung, sự có mặt của tro bay đã giúp cải thiện mức độ thiêu kết. Điều này thể hiện ở độ co nung tăng và độ hút nước giảm khi thay thế một phần cao lanh và feldspar bằng tro bay. Bên cạnh đó, độ bền cơ học của các viên mẫu được cải thiện rất rõ rệt. Cường độ uốn của viên gạch ốp tăng 2,85 N/mm², tương đương tăng 7,63 %, còn của viên gạch lát tăng 7,37 N/mm², tương đương tăng 13,60 %. Xét riêng về cường độ uốn, tất cả các viên mẫu thử đều đạt mức BII_a theo TCVN 7745-2007.

Bảng 5: Tính chất cơ lý của các viên mẫu sau nung

Chỉ tiêu phân tích	Nhóm mẫu [Nhiệt độ nung]			
	29DS [1100°C]	29FA [1100°C]	29DS [1170°C]	29FA [1170°C]
Độ co nung (%)	5,39	6,23	8,60	10,08
Độ hút nước (%)	10,90	10,58	3,52	2,53
Cường độ uốn (N/mm ²)	37,35	40,20	54,21	61,58
Hệ số giãn nở ẩm (%)	1,28	0,52	0,34	0,14
Hệ số giãn nở nhiệt (10 ⁻⁶ /°C)	5,9	6,1	6,1	6,1
Độ bền sốc nhiệt (chu kỳ)	>10	>10	>10	>10

Về hệ số giãn nở ẩm, viên mẫu từ phối liệu đối chứng nung ở 1100 °C đạt 1,28 %, không đạt tiêu chuẩn đối với gạch ốp lát ép bán khô (≤ 0.6 %). Hệ số giãn nở

ẩm chỉ được cải thiện khi dùng tro bay thay thế một phần nguyên liệu trong phối liệu (0,52 %) hoặc nung ở nhiệt độ cao hơn. Với nhiệt độ nung 1170 °C, các viên mẫu từ bài phối liệu đối chứng đạt hệ số giãn nở ẩm bằng 0,34 %.

Hệ số giãn nở nhiệt dài và độ bền sốc nhiệt đều đạt yêu cầu của TCVN 7745-2007.

Như vậy, quy luật chung quan sát được trên Bảng 5 từ trái sang phải là độ co nung và cường độ uốn tăng dần, độ hút nước và hệ số giãn nở ẩm giảm dần. Quy luật này có thể được giải thích thông qua thành phần khoáng hóa của phối liệu và nhiệt độ nung các viên mẫu. Theo lý thuyết, nhiệt độ nung cao hơn sẽ xúc tiến quá trình thiêu kết thông qua tăng cường khuếch tán vật chất và có thể tạo ra pha lỏng để gắn kết các hạt rắn và lấp đầy lỗ xốp. Do hai bài phối liệu đều chứa các oxit dễ chảy như Fe₂O₃, K₂O và Na₂O với tổng hàm lượng trên 8 % nên cơ chế thiêu kết khi nung các viên mẫu là thiêu kết có mặt pha lỏng. Việc tăng nhiệt độ nung sẽ khiến pha lỏng được tạo ra nhiều hơn và độ nhớt của pha lỏng giảm, giúp quá trình lấp đầy các lỗ xốp được diễn ra thuận lợi hơn. Khi xét riêng từng bài phối liệu đều có thể thấy rõ vai trò này của nhiệt độ nung. Đối với phối liệu đối chứng, khi nung ở 1100 °C, các viên mẫu không đạt yêu cầu kỹ thuật của gạch ốp lát ép bán khô vì có hệ số giãn nở ẩm quá cao, nhưng khi tăng thêm 70 °C đã có thể tạo ra các viên mẫu đạt cấp BII_a. Đối với bài phối liệu chứa tro bay, khi nung ở 1100 °C, các viên mẫu chỉ đạt cấp BIII, nhưng khi tăng thêm 70 °C đã có thể tạo ra viên mẫu đạt cấp BII_b, tức là tăng ba cấp chất lượng. Những thay đổi này có ý nghĩa rất lớn về kinh tế và môi trường.

Từ Bảng 3 có thể thấy rằng Về thành phần hóa học, hai bài phối liệu không giống nhau tuyệt đối mà có sự chênh lệch nhỏ. Tổng lượng các oxit Fe₂O₃, CaO, MgO, K₂O và Na₂O ở bài phối liệu chứa tro bay nhiều hơn 1,01 % so với bài đối chứng. Chúng đều là các oxit tham gia biến tính mạng lưới thủy tinh và tạo ra pha lỏng nóng chảy ở nhiệt độ nung thấp. Đây có thể là một trong những yếu tố khiến pha lỏng được tạo ra nhiều hơn và dẫn tới thiêu kết tốt hơn ở bài phối liệu chứa tro bay.

Mặc dù có sự chênh lệch về thành phần hóa học giữa các bài phối liệu nhưng không quá lớn nên có thể không phải là yếu tố chi phối tuyệt đối đến sự cải thiện chất lượng khi nung ở cùng nhiệt độ. Ở đây, có lẽ sự khác biệt về thành phần khoáng mới là yếu tố chi phối lớn nhất. Tro bay được đặc trưng bởi lượng pha vô định hình lớn nên khi nung sẽ nóng chảy sớm hơn các pha tinh thể silicat và xúc tiến thiêu kết có mặt pha

lông. Vì vậy, phối liệu chứa tro bay được thiêu kết sớm hơn và do đó lâu hơn so với phối liệu đối chứng, dẫn tới thiêu kết tốt hơn.

Mặt khác, do tro bay có cấu trúc xốp, nên khi thiêu kết có mặt pha lông thì bản thân tro bay sẽ co ngót nhiều hơn so với các cấu tử khác. Điều này khiến độ co nung lên tới 10,58% khi nung ở 1170 °C. Vấn đề này cần được lưu ý khi triển khai sản xuất trong công nghiệp vì hai lý do. Thứ nhất, độ co nung lớn thường kèm theo rủi ro cong vênh. Đây là điều tối kỵ đối với gạch ốp lát. Thứ hai, cần tăng kích thước khuôn ép mẫu để đạt được sản phẩm có kích thước tiêu chuẩn sau nung.

Kết luận

Do có thành phần hóa học khá tương đồng với đất sét và cao lanh nên tro bay có thể được sử dụng để thay thế một phần đất sét và cao lanh trong phối liệu gạch ốp lát. Ngoài ra, với hàm lượng kiềm và kiềm thổ lên tới trên 5 %, tro bay cũng phù hợp để thay thế một phần feldspar trong phối liệu.

Việc thay thế 16 % cao lanh và feldspar trong bài phối liệu đối chứng đã nâng cấp viên mẫu gạch ốp từ không đạt yêu cầu lên cấp BII_a và viên mẫu gạch lát từ cấp BIII lên cấp BI_b. Những thay đổi này có ý nghĩa lớn về kinh tế và môi trường. Tuy nhiên, do độ co nung của viên gạch khá cao nên cần có những điều chỉnh phù hợp nếu ứng dụng vào sản xuất công nghiệp.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo thông qua đề tài nghiên cứu khoa học mã số B2020-BKA-17.

Tài liệu tham khảo

1. A.N. Scott, M.D.A. Thomas, *ACI Materials J. Am. Concr. Inst.* 104 (2007) 62-69.
2. W.J. Halstead, *National Cooperative Highway Research Program.* 127 (1986).
3. N.T. Katarina Mirkovic, Goran Mladenovic, *Adv. Civ. Eng.* 2019 (2019). <https://doi.org/10.1155/2019/8107264>
4. Z. Nalbantoglu, *Constr. Build. Mater.* 18 (2004) 377-381. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.03.011>
5. N.T. Liêm, Nghiên cứu tận dụng tro xỉ than nhiệt điện và cốt liệu thủy tinh để sản xuất gạch không nung, Trường Đại học Bách khoa-Đại học Đà Nẵng, 2018.
6. S.A. Lianyang Zhang, Jinhong Zhang, *Constr. Build. Mater.* 25 (2011) 3773-3781. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.005>
7. J.X. Xing-hua Qin, Yu Feng, Arash Tahmasebi, Jiang-long Yu, *Adv. Mat. Res.* 1010-1012 (2014) 943-946. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1010-1012.943>
8. M. Sutcu, E. Erdogan, O. Gencil, A. Gholampour, E. Atan, T. Ozbakkaloglu, *J. Clean. Prod.* 233 (2019) 753-764. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.017>
9. M.-I.M. Chou, V. Patel, C.J. Laird, K.K. Ho, *Energy Sources* 23 (2001) 665-673. <https://doi.org/10.1080/00908310119850>
10. G. Cultrone, E. Sebastián, *Constr. Build. Mater.* 23 (2009) 1178-1184. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.07.001>
11. H.T. Trang, Nghiên cứu khả năng sử dụng tro bay nhiệt điện trong sản xuất gạch gốm ốp lát, Trường đại học Xây dựng, 2017.
12. A. Zimmer, C. Bergmann, *Waste Manag.* 27 (2007) 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.01.009>
13. Y. Luo, S. Ma, S. Zheng, C. Liu, D. Han, X. Wang, *J. Alloys Compd.* 732 (2018) 828-837. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.09.179>
14. A. Sarabia, J. Sanchez, R. Ramirez, *J. Phys. Conf. Ser.* 1388 (2019) 012017. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1388/1/012017>
15. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công Nghệ (2002).
16. H.Đ. Minh, N.T. Đông, Công nghệ gốm sứ Nhà xuất bản Khoa học và Kỹ thuật, 2009.
17. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công Nghệ (2005).
18. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công Nghệ (2005).
19. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công Nghệ (2005).
20. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công Nghệ (2005).
21. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công Nghệ (2005).
22. Tiêu chuẩn Việt Nam, Bộ Khoa Học Công nghệ (2007).