

## NGHIÊN CỨU CẤU TRÚC VÀ XỬ LÝ BIẾN ĐỔI BỀ MẶT TRO BAY TỪ NHÀ MÁY NHIỆT ĐIỆN PHẢ LẠI

Đến Tòa soạn 01-12-2009

NGÔ KẾ THẾ

Viện Khoa học Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

### ABSTRACT

*Purified fly ash (FA) are suitable as polymer filling materials because of their density, good dispersity and fluidity of globular particles. However, FA as a filler has not been widely used up to now on account of low whiteness values and low friction of untreated FA surface. In order to improve the FA quality, a surface treating methods by HCl, NaOH and Ca(OH)<sub>2</sub> solution are proposed in this paper. The results show that fly ash from Pha Lai power plant are good quality, smooth surface and strong, undestroyable in HCl solution. Chemical treatment by NaOH solution destroyed surface of fly ash and liberated smaller particle inside lead to rough surface. Specific surface area of modified fly ash increase 30 times and pore volume increase 40 times. Chemical treatment of fly ash with Ca(OH)<sub>2</sub> resulted in rough surface and covered by small particle about 1 μm include calcium silicate and aluminat. The fly ash products from chemical treatment above can used as filler for polymer composite materials or modify with silane coupling agents.*

### I - MỞ ĐẦU

Tro bay, giống như tro núi lửa, được tạo ra từ lò đốt của các nhà máy nhiệt điện sử dụng nhiên liệu than đá. Thành phần hóa học chủ yếu trong tro bay là oxit silic, oxit nhôm và các oxit của sắt hay canxi. Tro bay được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực, nhiều nhất là trong xây dựng. Ở nước ta tro bay mới được thu gom tách tuyển ở nhà máy Nhiệt điện Phả Lại, sản phẩm chủ yếu được sử dụng cho công trình thủy điện Sơn La.

Tro bay đã tuyển tách chứa tới 90% các hạt hình cầu có kích thước phân bố hợp lý, tỷ trọng thấp, phân tán tốt và tính linh động cao, rất phù hợp để làm vật liệu độn gia cường cho polyme [1, 2]. Tuy nhiên bề mặt tro bay có cấu trúc thủy tinh với thành phần Si và Al cao nên rắn chắc và trơn nhẵn làm giảm khả năng tương tác với các polyme nền. Các công nghệ xử lý bề mặt có hiệu quả phải kể đến phương pháp biến đổi hóa

học bằng tác nhân ghép nối như các hợp chất silan [3, 4]. Thay đổi hình thái bề mặt, tăng diện tích tiếp xúc và độ nhám cũng là biện pháp có hiệu quả để gia tăng tương tác pha trong vật liệu polyme compozit có chứa tro bay [5].

Công trình này trình bày các kết quả nghiên cứu xử lý bề mặt tro bay bằng axit HCl, kiềm NaOH và Ca(OH)<sub>2</sub> để làm cơ sở biến đổi hóa học với các hợp chất silan.

### II - THỰC NGHIỆM

#### 1. Nguyên vật liệu

Tro bay được cung cấp từ Công ty CP Sông Đà 12-Cao Cường.

Các hóa chất để xử lý bề mặt tro bay là của Việt Nam và Trung Quốc, có sẵn trên thị trường.

#### 2. Phương pháp nghiên cứu

a) Các phương pháp xử lý bề mặt tro bay

*Xử lý bằng axit:* Tro bay được xử lý bằng dung dịch axit HCl 2,5 M ở 90°C trong thời gian 24 giờ. Sản phẩm được lọc và rửa nhiều lần bằng nước cất cho đến khi pH = 7, sấy khô.

*Xử lý bằng kiềm:* Tro bay được xử lý trong dung dịch NaOH 3,5 M, gia nhiệt đến 95°C trong thời gian 5 giờ. Khi phản ứng kết thúc, sản phẩm được rửa nhiều lần bằng nước cất đến khi pH = 7, sấy khô.

*Xử lý bằng Ca(OH)<sub>2</sub>:* Phản ứng thực hiện trong bình cầu ở 7 giờ và 95°C. Lượng Ca(OH)<sub>2</sub> cần thiết là 25% trong môi trường nước với tỷ lệ chất lỏng/chất rắn = 20/1. Phản ứng kết thúc, dung dịch được làm lạnh và trung hòa Ca(OH)<sub>2</sub> dư, sau đó sản phẩm được lọc rửa và sấy khô.

*b) Các phương pháp khảo sát và phân tích*

*Xác định phân bố kích thước hạt:* Kích thước và độ phân bố hạt tro bay được xác định qua tán xạ laser trên thiết bị Horiba LA-300 (USA) tại

Viện nghiên cứu sành sứ thủy tinh công nghiệp.

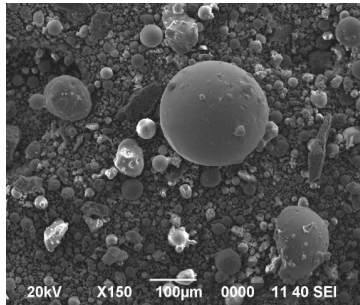
*Xác định diện tích bề mặt:* Xác định diện tích bề mặt tro bay bằng phương pháp BET tại Trường Đại học Bách khoa Hà Nội

*Khảo sát cấu trúc hình thái:* Cấu trúc hình thái của vật liệu được nghiên cứu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM), trên thiết bị JSM-6490 (JEOL-Nhật Bản) tại Trung tâm đánh giá hư hỏng vật liệu, Viện Khoa học vật liệu.

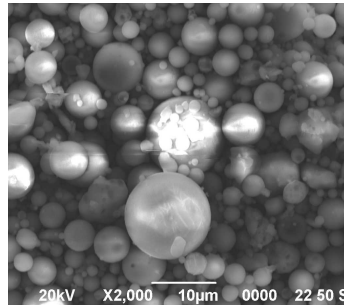
### III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 1. Cấu trúc hình thái tro bay

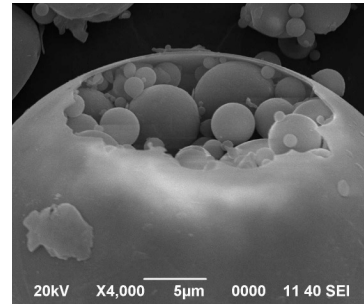
Tro bay từ nhà máy Nhiệt điện Phả Lại đã được Công ty CP Sông Đà 12-Cao Cường thu hồi và tuyển chọn trong vài năm gần đây để phục vụ chủ yếu cho xây dựng, chủ yếu là công trình thủy điện Sơn La. Cấu trúc hình thái của loại sản phẩm này được khảo sát bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) thể hiện trên hình 1.



Hình 1: Ảnh SEM mẫu tro bay thô chưa tinh chế



Hình 2: Ảnh SEM mẫu tro bay đã được tinh chế



Hình 3: Ảnh SEM cấu trúc bên trong hạt cầu tro bay

Các hạt tro bay có dạng hình cầu với kích thước rất đa dạng và còn lẫn nhiều tạp chất, chủ yếu là các phần than đen chưa cháy hết. Đường kính các hạt tro có độ phân bố rộng, từ một vài µm đến hàng trăm µm.

Cấu trúc bên trong của các hạt tro bay được nhìn thấy rõ từ các hạt cầu bị vỡ phần vỏ bọc bên ngoài, nó là tập hợp của các hạt vi cầu (hình 3). Các hạt vi cầu bên trong có kích thước nhỏ hơn nhiều so với các hạt ban đầu.

Để có thể sử dụng làm phụ gia cho các vật liệu polyme và cao su, tro bay đã được tuyển

tách phân đoạn. Sau quá trình tuyển tinh, kích thước của các hạt đã đều đặn hơn và phân thô đã được loại bỏ (hình 2). Kết quả này được kiểm tra bằng cách xác định cỡ hạt và độ phân bố của nó. Sau khi tinh chế, kích thước trung bình của tro bay đã giảm đi từ 28 µm xuống còn 7,1 - 7,4 µm với độ phân bố thu hẹp đáng kể (bảng 1 và hình 4, 5).

#### 2. Xử lý bề mặt tro bay

##### a) Xử lý bằng axit

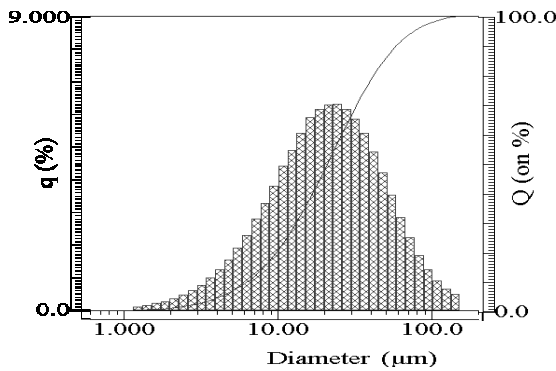
Các hạt tro bay có hình cầu với bề mặt tron

nhấn sẽ bám dính kém với các polyme nền trong các vật liệu composit. Để tăng khả năng tương tác pha, bề mặt tro bay cần được xử lý bằng

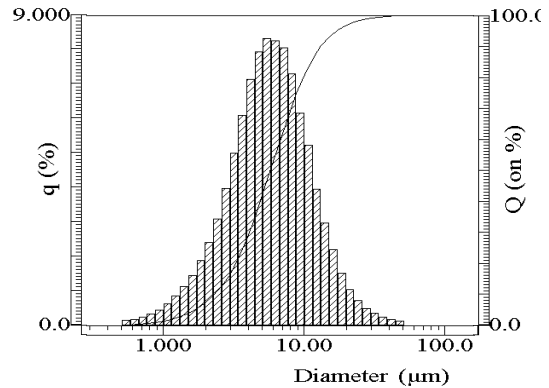
cách tạo các nhóm hoạt tính hoặc tăng độ nhám và diện tích bề mặt riêng. Với mục đích này, tro bay đã được xử lý trước hết bằng axit HCl.

Bảng 1: Kết quả phân tích cỡ hạt và độ phân bố của tro bay trước và sau khi tinh chế

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Tro bay Sông Đà 12-Cao Cường		
			Thô	Tinh chế 1	Tinh chế 2
1	Kích thước trung bình ( <i>Mean</i> )	$\mu\text{m}$	28,1228	7,3742	7,1160
1	Kích thước giữa ( <i>Median</i> )	$\mu\text{m}$	21,0208	5,8975	5,7527
3	Kích thước trội ( <i>Mode</i> )	$\mu\text{m}$	24,3642	5,5032	5,4970
4	Độ phân bố: $D_{40}$	$\mu\text{m}$	16,8495	5,0202	4,8758
	$D_{70}$	$\mu\text{m}$	32,6786	8,2066	8,0591
	$D_{90}$	$\mu\text{m}$	58,9768	13,4779	13,1710
	$D_{95}$	$\mu\text{m}$	77,1697	17,6411	17,0165



Hình 4: Phân bố kích thước hạt tro bay thô



Hình 5: Phân bố kích thước hạt tro bay tinh chế

Hình 6 là ảnh SEM của tro bay được xử lý bằng HCl trong 24 giờ, bề mặt các hạt tro bay hầu như không bị thay đổi, chúng vẫn trơn nhẵn như ban đầu. Trong khi đó Z. Sarbak [6] thông báo rằng, dung dịch HCl đã làm tăng diện tích bề mặt của tro bay nhiều nhất so với các tác nhân dùng để xử lý là NaOH, hỗn hợp NaOH/NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> và EDTA.

Tro bay từ nhà máy Nhiệt điện Phả Lại đã không bị biến đổi bề mặt trong quá trình xử lý bằng dung dịch HCl. Điều này có thể được giải thích rằng, thành phần của nó khác với tro bay của tác giả Z. Sarbak nghiên cứu. Thực tế hàm lượng các thành phần không bền với axit như

CaO, MgO trong tro bay của đề tài nghiên cứu là rất thấp, thuộc nhóm F.

Như vậy, tro bay tinh chế từ nhà máy Nhiệt điện Phả Lại có kích thước nhỏ, đều, bền với môi trường axit, rất có giá trị để làm chất độn gia cường cho các vật liệu polyme

### 3. Xử lý bằng kiềm

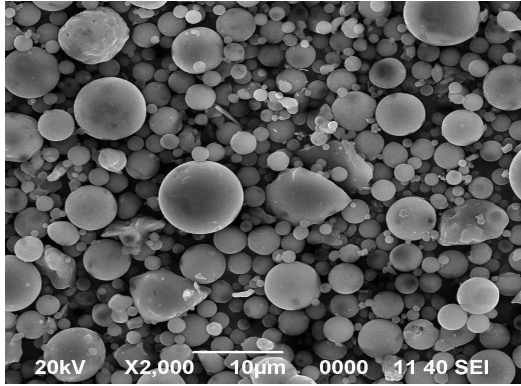
Hình thái bề mặt của các hạt tro bay xử lý bằng kiềm được thể hiện trên hình 7. Kết quả cho thấy, dung dịch NaOH đã ăn mòn đáng kể bề mặt của tro bay, làm phá vỡ cấu trúc của hạt. Hầu như tất cả các hạt hình cầu đã bị biến dạng, làm cho bề mặt của nó xù xì hơn và diện tích bề mặt được tăng lên đáng kể. Điều này rất có giá trị trong nỗ lực làm tăng khả năng tiếp xúc và

liên kết pha với các vật liệu polyme.

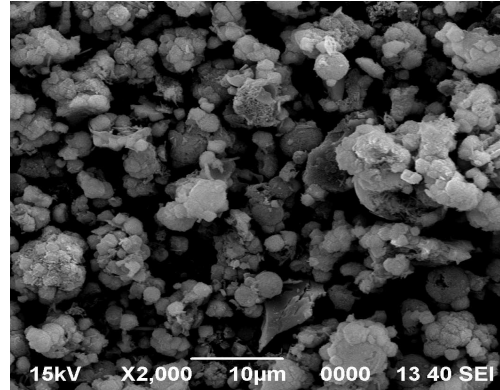
Dung dịch NaOH đã ăn mòn, làm phá vỡ lớp vỏ bọc ngoài của các hạt tro bay, giải phóng tập hợp các hạt vi cầu bên trong. Bảng 2 và hình 8, 9 cho thấy diện tích bề mặt tro bay sau khi xử lý bằng kiềm đã được tăng lên đáng kể, gấp khoảng 30 lần, thể tích lỗ xốp tăng lên gần 40

lần.

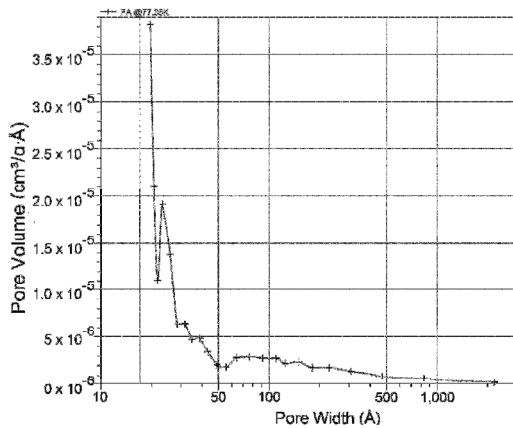
Cùng với sự ăn mòn lớp bề mặt thủy tinh bên ngoài, các phân hoạt tính bên trong cũng bị phá hủy [7]. Ở đây bán kính lỗ xốp và độ xốp tăng lên nhiều có nghĩa là đã không xuất hiện đáng kể các vi lỗ xốp.



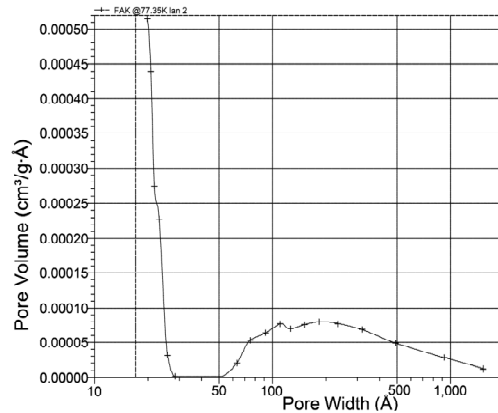
Hình 6: Ảnh SEM tro bay sau khi xử lý bằng HCl



Hình 7: Ảnh SEM tro bay sau khi xử lý bằng NaOH



Hình 8: Phân bố thể tích lỗ xốp theo bán kính lỗ xốp của tro bay chưa xử lý



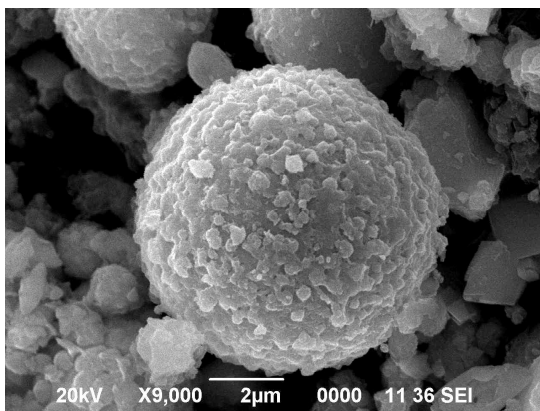
Hình 9: Phân bố thể tích lỗ xốp theo bán kính lỗ xốp của tro bay xử lý bằng dd NaOH

Bảng 2: Diện tích bề mặt của tro bay trước và sau khi xử lý bằng NaOH 3,5 M

Mẫu tro bay	Diện tích bề mặt BET, m <sup>2</sup> /g	Bán kính lỗ xốp trung bình, Å	Thể tích lỗ xốp, cm <sup>3</sup> /g
Chưa xử lý	1,2906	127,277	0,001958
Xử lý bằng NaOH 3,5 M	37,4354	273,129	0,077444

### 3. Xử lý bằng $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Hình thái bề mặt của tro bay được xử lý bằng dung dịch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  trong 7 giờ ở nhiệt độ  $95^\circ\text{C}$  được thể hiện trên hình 10. Kết quả của phép xử lý là rất khả quan, hầu như trên tất cả bề mặt các hạt tro bay đều có khá nhiều những hạt nhỏ kết dính. Các hạt được bao phủ ở trên bề mặt của hạt tro bay có kích thước nhỏ hơn  $1\ \mu\text{m}$ .



Hình 10: Bề mặt tro bay xử lý bằng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Bản thân tro bay chưa xử lý bề mặt có hoạt tính thấp [5]. Lớp bề mặt thủy tinh của hạt tro bay là rắn chắc và bền hóa chất. Lớp bề mặt này bảo vệ các thành phần bên trong, xốp và vô định hình với hoạt tính cao hơn. Chuỗi thủy tinh silica-alumina của lớp bề mặt có thành phần Si, Al cao nên bền vững. Chuỗi này phải bị phân huỷ để tăng cường hoạt tính hoá học cho tro bay.

Dung dịch hoạt hóa  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  có độ bazơ cao nên lớp bên ngoài của tro bay dễ bị ăn mòn [8]. Nếu như nồng độ nhóm  $\text{OH}^-$  đủ lớn như trường hợp của NaOH ở trên, chuỗi thủy tinh silica-alumina sẽ nhanh chóng bị phá vỡ và sẽ sinh ra 1 lượng lớn các nhóm hoạt tính.

Tro bay được hoạt hoá hoá học, các silica và alumina phản ứng với dung dịch  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  để tạo thành những sản phẩm silicate và aluminat khác nhau, lắng đọng tạo mầm và phát triển trên bề mặt hạt tro bay. Những chất phản ứng này phủ lên bề mặt hạt tro bay không những làm thay đổi hình thái bề mặt mà còn làm tăng độ trắng của nó.

### IV - KẾT LUẬN

Tro bay của Công ty CP Sông Đà 12-Cao Cường từ Nhà máy Nhiệt điện Phả Lại có chất lượng cao, bề mặt nhẵn bóng và bền vững, không bị phá hủy bằng dung dịch HCl như một số thông báo của nước ngoài. Tro bay sau khi được tinh chế có kích thước hạt và độ phân bố thấp, rất phù hợp để làm chất độn gia cường cho các vật liệu polyme.

Dung dịch NaOH đã làm phá hủy bề mặt các hạt tro bay, giải phóng tập hợp các hạt vi cầu bên trong làm cho bề mặt các hạt tro bay thô nhám hơn và kích thước trung bình giảm đi. Diện tích bề mặt riêng của tro bay qua xử lý đã tăng lên gần 30 lần, thể tích lỗ xốp của nó tăng lên gần 40 lần.

Tro bay được xử lý bằng nước vôi tôi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  đã có bề mặt thô ráp hơn và được bao phủ bằng các hạt nhỏ cỡ  $1\ \mu\text{m}$  có thành phần là aluminat và silicat Ca. Đây là phương pháp đơn giản, thân thiện môi trường và còn có tác dụng cải thiện độ trắng của tro bay.

Tro bay được xử lý bằng các phương pháp trên có thể được sử dụng trực tiếp làm chất độn cho cho một số vật liệu polyme compozit hoặc biến đổi tiếp với các hợp chất silan để tăng khả năng gia cường, bám dính với pha nền.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Horiuchi, M. Kawaguchi, K. Yasuhara. Effective use of fly ash slurry as fill material, *J. Hazard. Mater.*, **76**(2+3), 301 - 333 (2000).
2. H. F. Yang, Q. Zhang. Reuse and Recycle of Solid Waste, Chemical Industry Press, Beijing, 165 (2003).
3. Y. Y. Zheng. *J. Fuzhou Univ.*, (Nat. Sci.), **26**, 2, 87 - 90 (1998).
4. J. Ma. The development of special polypropylene filled with superfine fly ash, *Fly Ash Compr. Util.*, 4, 17 - 20 (2001).
5. Y. M. Fan, S. H. Yin, Z. Y. Wen, J. Y. Zhong. *Cem. Concr. Res.*, 29, 467 - 472 (1999).
6. Z. Sarbak, M. Kramer-Wachowiak. Porous

- structure of Waste fly ashes and their chemical modifications, Powder Technology, 123, 53 - 58 (2002).
7. S. Yan, A. L. Cai, F. X. Yu, C. H. Jaing. J. Nanjing Univ. Technol., **25**, 3, 17 - 22 (2003).
  8. S. Goni, A. Macias, A. Guerrero, M. P. Luxan. Cem. Concr. Res., **33**, 9, 1399 - 1405 (2003).