NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CHẤT KẾT DÍNH TRÊN CƠ SỞ BENTONITE BẰNG PHƯƠNG PHÁP HOẠT HOÁ KIỀM ĐỂ ĐÓNG RẮN XỈ THẢI TỪ QUÁ TRÌNH SẢN XUẤT PHOTPHO VÀNG LÀO CAI

STUDY ON CREATING ANY CHEMICALS ON BENTONITE FACILITIES BY CHARACTERISTICS METHOD FOR SOLID DRAGING OF WASTE FROM THE LAO CAI GOLD PHOTPHO PRODUCTION PROCESS

Trương Minh Kiểm[1], Giang Thị Hương[1], Trần Thị Huyền[1], Phạm Thị Mai Hương[2,*]

TÓM TẮT

Bentonite là loại sét khoáng có tính trương nở và có độ nhớt cao chủ yếu được hình thành bởi sét montmorillonite. Do cấu tạo đặc biệt và hàm lượng silic oxit cao nên có khả năng hấp thu độc tố, diệt nấm mốc cao làm tăng hiệu quả sử dụng của thức ăn chăn nuôi. Bentonite được các nước phát triển trên thế giới sử dụng làm chất độn, chất kết dính (binding). Chính vì có tính chất trương nở và trao đổi ion hơn nữa chứa hàm lượng lơn silic oxit, nhôm oxit nên có thể sử dụng để chế tạo chất kết dính dựa trên cơ sở công nghệ *Geopolymer*. Việc sử dụng kiềm hoặc kiềm vôi để hoạt hoá tạo nên chất kết dính là phương pháp dễ tiến hành. Tuy nhiên việc kiểm soát hàm lượng kiềm cũng như việc cảm soát hàm lượng bentonite so với xỉ thải là vấn đề các nghiên cứu cần quan tâm.

Từ khoá: *Bentonite, Geopolymer, xỉ thải.*

ABSTRACT

Bentonite is a highly expanded and viscous mineral clay mainly formed by montmorillonite clay. Due to its special structure and high content of silicon oxide, it has the ability to absorb toxins, kill mold, increase the efficiency of animal feed. Bentonite is used by developed countries in the world as fillers and binders (binding). Because of its more swell and ion exchange properties, it contains a large amount of silicon oxide and aluminum oxide, so it can be used to make binders based on Geopolymer technology. The use of alkali or alkaline lime to activate the making of a binder is an easy method. However, the control of alkali content as well as the control of bentonite content compared to waste slag are issues that every research topic must be concerned.

Keywords: *Bentonite, Geopolymer, Waste slag.*

[1]Lớp CNH1 - K12, Khoa Công nghệ Hoá, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
[2]Khoa Công nghệ Hoá, Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội
[*]Email: phamthimaihuong76@yahoo.com.vn

CHỮ VIẾT TẮT

TCVN Tiêu chuẩn Việt Nam
MKN Phần trăm khối lượng mất khi nung
MMT Khoáng montmorilonit có trong bentonite

1. GIỚI THIỆU

Công nghệ Geopolymer trên thế giới được ứng dụng rất nhiều trong sản xuất xi măng và bê tông và trong nghiên cứu này sử dụng công nghệ geopolymer để sản xuất gạch không nung. Sự tổng hợp geopolymer gồm 4 giai đoạn trước tiên tiến hành hòa tách Si và Al từ vật liệu rắn chứa aluminosilicate trong dung dịch kiềm mạnh. Sau khi các ion Si^{4+} và Al^{3+} tách ra đi vào dung dịch tạo thành các phức của ion hydroxyl và bắt đầu hình thành các oligomer của Si hoặc Si-Al trong pha lỏng tạo thành oligomer là tiền thân của geopolymer bao gồm dạng liên kết cao phân tử Si-O-Si và Si-O-Al. Sau khi các liên kết được hình thành tiến hành trùng ngưng polymer hóa của các oligomer để tạo thành một khung ba chiều aluminosilicate cuối cùng gắn kết của các hạt rắn vào khung geopolymer và đông cứng toàn bộ hệ thống vào một cấu trúc cao phân tử cuối cùng [3,4].

Trữ lượng bentonite ở Việt Nam được dự đoán rất lớn lên đến hàng triệu tấn, tập trung chủ yếu ở các tỉnh như Lâm Đồng, Bình Thuận, Thanh Hoá với hàm lượng khoáng montmorilonit từ 40 - 50%. Trong đó, bentonite Thanh Hoá đã được sử dụng để nghiên cứu.

Xỉ thải trong sản xuất photpho đang là vấn đề lớn của các nhà máy chính vì vậy cần phải có giải pháp để xử lý lượng xỉ thải trên [1]. Trong nghiên cứu này, nhóm tác giả sử dụng xỉ thải trong sản xuất photpho vàng Lào Cai. Xỉ thải được ứng dụng đóng rắn xỉ thải làm gạch không nung dựa trên công nghệ Geopolymer.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Nguyên liệu

Bảng 1. Thành phần Bentonite Thanh Hoá

Thành phần	MKN	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	TiO_2
%	11,35	48,26	21,71	6,21	0,09
Thành phần	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	
%	1,68	9,17	0,41	0,15	

Bentonite Thanh Hoá có thành phần hóa học nhu bảng 1. Mẫu xỉ để sản xuất gạch không nung là xỉ thải trong sản

xuất phốt pho vàng Lào Cai có thành phần hóa học như bảng 2.

Bảng 2. Thành phần hoá học của mẫu xỉ

Thành phần	MNK	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO
%	2,28	38,58	3,31	46,6	3,22
Thành phần	K_2O	Fe_2O_3	Na_2O	TiO_2	P (P_2O_5)
%	1,08	0,29	0,00	0,15	1,4
Thành phần	S (SO_3)	F	Cl	MnO	
%	0,39	2,41	0,00	0,15	

2.2. Quá trình khảo sát

Để chế tạo chất kết dính từ bentonite, nhóm nghiên cứu đã thực hiện hoạt hóa 300g bentonit bằng NaOH hoặc bằng vôi bột với lượng kiềm bằng 5%, 10%, 20%, 30%, 40% được thể hiện ở bảng 3.

Bảng 3. Phối trộn chế tạo chất kết dính từ bentonit

Kí hiệu mẫu	**Bentonite (g)**	**% Kiềm so với Bentonit**	**Kiềm (g)**
BX05	300	5	15
BX10	300	10	30
BX20	300	20	60
BX30	300	30	90
BX40	300	40	120
BV10	300	10	30
BV20	300	20	60
BV30	300	30	90
BV40	300	40	120

Để khảo sát sự thay đổi tính chất cơ lý của chất kết dính từ bentonit, nhóm nghiên cứu đã kết hợp một lượng $Al(OH)_3$ với bentonit sao cho tỷ lệ Si/Al trong hỗn hợp bentonit và $Al(OH)_3$ lần lượt bằng 2,5; 3; 3,5; 4, sau đó hoạt hóa hỗn hợp này bằng NaOH với lượng kiềm bằng 5% so với tổng khối lượng của bentonit và $Al(OH)_3$ (bảng 4).

Bảng 4. Phối trộn chế tạo chất kết dính từ bentonit và nhôm hydroxyt

Kí hiệu mẫu	**Tỷ lệ**	**Bentonite (g)**	**$Al(OH)_3$ (g)**	**% Kiềm so với (Bentonite + $Al(OH)_3$)**	**Kiềm (g)**
BX05		300		5	15
BX05SA2.5	2,5	300	61,1	5	18,05
BX05SA03	3	300	48,54	5	17,47
BX05SA3.5	3,5	300	39,58	5	16,97
BX05SA04	4	300	32,86	5	16,64

Phương pháp xác định tính chất cơ lý của chất kết dính từ bentonite được hoạt hoá bằng kiềm và nhôm hydroxyt được thực hiện theo TCVN 6202:2008 (thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết)

Sử dụng chất kết dính từ bentonite hoạt hóa bằng kiềm hoặc kiềm vôi để đóng rắn xỉ thải photpho với tỷ lệ lượng bentonit trong chất kết dính bằng 10%, 20%, 30%, 40%, 50% so với lượng xỉ và chất kết dính có lượng kiềm bằng 10%, 20%, 30%, 40%, 50% so với bentonite.

Bảng 5. Phối trộn chất kết dính từ bentonite hoạt hoá bằng vôi bột với xỉ thải photpho

Mẫu	**Xỉ (g)**	**Chất kết dính**				**H_2O (ml)**
		% Bentonite so với xỉ	**Bentonite (g)**	**% Vôi so với bentonit**	**Vôi (g)**	
Khoáng sét 10% so với xỉ						
BV101	500	10	50	10	5	55,5
BV102	500	10	50	20	10	56
BV103	500	10	50	30	15	56,5
BV104	500	10	50	40	20	57
BV105	500	10	50	50	25	57,5
Khoáng sét 20% so với xỉ						
BV201	500	20	100	10	10	61
BV202	500	20	100	20	20	62
BV203	500	20	100	30	30	63
BV204	500	20	100	40	40	64
BV205	500	20	100	50	50	65
Khoáng sét 30% so với xỉ						
BV301	500	30	150	10	15	66,5
BV302	500	30	150	20	30	68
BV303	500	30	150	30	45	69,5
BV304	500	30	150	40	60	71
BV305	500	30	150	50	75	71,5
Khoáng sét 40% so với xỉ						
BV401	500	40	200	10	20	72
BV402	500	40	200	20	40	74
BV403	500	40	200	30	60	76

Tính chất cơ lý (cường độ nén) của mẫu gạch chế tạo từ bentonite hoạt hóa bằng kiềm phối trộn với xỉ được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 3118:1993.

Quá trình khảo sát khả năng đóng rắn của chất kết dính được thực hiện tại phòng thực nghiệm của Khoa Công nghệ Hoá, trường Đại học Công nghiệp Hà Nội. Mỗi mẫu sẽ được khuấy trộn theo định lượng khác nhau. Mẫu đóng rắn sau 28 ngày được mang đi ngâm và do cường độ chịu nén. Mẫu được ngâm với nước mưa theo tỷ lệ 1/10 (g/ml).

2.3. phân tích hàm lượng photpho và flo trong môi trường thứ cấp sau khi ngâm mẫu 24h

Hàm lượng photpho trong dung dịch được xác định theo tiêu chuẩn TCVN 6202:2008 Chất lượng nước - xác định phốt pho - phương pháp đo phổ dùng amoni molipdat.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất cơ lý của chất kết dính

Sau khi khảo sát tính cơ lý (thời gian đông kết) của chất kết dính từ bentonit được hoạt hóa bằng kiềm, ta thu được kế quả khảo sát như bảng 6.

Bảng 6. Các chỉ tiêu cơ lí của chất kết dính bentonite - kiềm

	BX10	BX20	BX30	BX40
Thời gian bắt đầu đông kết (phút)	52	51	52	53
Thời gian kết thúc đông kết (phút)	485	680	900	1160
	BV10	BV20	BV30	BV40
Thời gian bắt đầu đông kết (phút)	295	297	296	298
Thời gian kết thúc đông kết (phút)	520	570	650	750

Từ kết quả trên cho thấy khi tăng hàm lượng kiềm, kể cả kiềm NaOH hoặc vôi thì chất kết dính tạo được có thời gian đông kết tăng. Trong đó, thời gian bắt đầu đông kết thay đổi không đáng kể, còn thời gian kết thúc đông kết tăng nhanh hơn khi tăng lượng kiềm trong chất kết dính. Với chất kết dính là bentonit - NaOH thời gian bắt đầu đông kết nhỏ hơn so với chất kết dính là bentonit được hoạt hóa bằng bằng vôi.

Để cải thiện tính chất cơ lí thì nhóm nghiên cứu đã thử nghiệm cho thêm nhôm hydroxide vào trong các mẫu. Kết quả cho thấy khi hàm lượng nhôm hydroxide cho càng nhiều thì thời gian đông kết càng giảm (bảng 7).

Bảng 7. Khảo sát tính chất cơ lý của chất kết dính

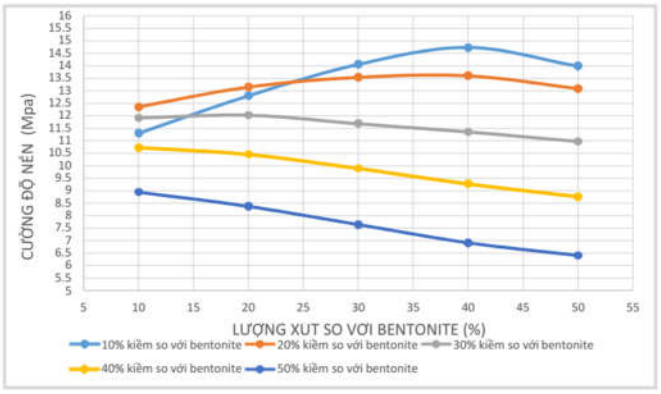
Ký hiệu mẫu	Thời gian bắt đầu đông kết (giờ)	Thời gian kết thúc xông kết (giờ)	Lượng nước tiêu chuẩn (ml)
BX05	>44,3	>52,15	
BX05SA04	44,3	52,15	220
BX05SA03	29,05	50,9	245
BX05SA2.5	9,48	24,57	190

3.2. Tính chất cơ lý của mẫu đã đóng rắn

Cường độ nén cảu mẫu đóng rắn xỉ thả sử dụng chất kết dính được hoạt hóa bằng xút được trình bày trong bảng 8.

Bảng 8. Cường độ nén của mẫu đóng rắn sử dụng chất kết dính được hoạt hóa bằng xút

Mẫu	Lực phá vỡ mẫu (tấn lực)	Cường độ chịu nén (MPa)
BX101	2,01	11,30
BX102	2,29	12,87
BX103	2,50	14,06
BX104	2,62	14,72
BX105	2.49	13,99
BX201	2,20	12,36
BX201	2,34	13,15
BX203	2,41	13,54
BX204	2,42	13,60
BX205	2,32	13,09
BX301	2,12	11,91
BX302	2,14	12,02
BX303	2,08	11,68
BX304	2,02	11,35
BX305	1,95	10,97
BX401	1,91	10,73
BX402	1,86	10,45
BX403	1,76	9,89
BX404	1,65	9,27
BX405	1,56	8,76
BX501	1,59	8,94
BX502	1,49	8,37
BX503	1,36	7,64
BX504	1,23	6,91
BX505	1,14	6,40



Hình 1. Mối quan hệ giữa cường độ nén và tỉ lệ phối trộn xỉ thải + bentonite + kiềm

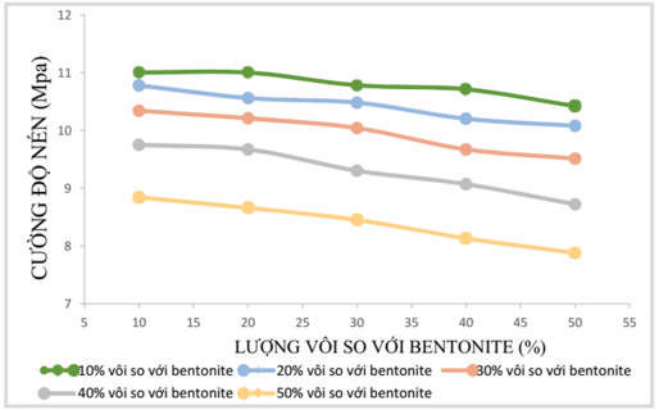
Kết quả thình 1 cho thấy, sử dụng một lượng chất kết dính từ bentonite hoạt hóa bằng NaOH để đóng rắn xỉ thải photpho, sao cho lượng bentonit 10 - 50% so với xỉ, cường độ nén của hầu hết các mẫu đóng rắn khảo sát nằm trong khoảng 6,40 - 14,72MPa. Với mẫu đóng rắn có hàm lượng bentonite 30 - 50% so với xỉ, cường độ nén thấp và cường độ nén giảm nếu hàm lượng kiềm trong chất kết dính tăng. Các mẫu có cường độ nén cao nhất là BX103, BX104, BX105 hoàn toàn đáp ứng yêu cầu Các giá trị cường độ nén này được lấy làm mác của xỉ thải đóng rắn trên cơ sở bentonite hoạt hoá bằng kiềm .

Cường độ nén của mẫu đóng rắn xỉ thải sử dụng chất kết dính được hoạt hóa bằng xút được đưa ra ở bảng 9.

Bảng 9. Cường độ nén của mẫu đóng rắn sử dụng chất kết dính hoạt hóa bằng vôi bột

Mẫu	Lực phá vỡ mẫu (tấn lực)	Cường độ chịu nén (MPa)
BV101	1,96	11,00
BV102	1,96	11,00
BV103	1,92	10,78
BV104	1,91	10,71
BV105	1,86	10,42
BV201	1,92	10,78

BV202	1,89	10,56
BV203	1,86	10,48
BV204	1,82	10,20
BV205	1,79	10,08
BV301	1,84	10,34
BV302	1,82	10,21
BV303	1,79	10,04
BV304	1,72	9,67
BV305	1,69	9,51
BV401	1,74	9,75
BV402	1,72	9,67
BV403	1,66	9,30
BV404	1,62	9,07
BV405	1,55	8,72
BV501	1,57	8,84
BV502	1,54	8,66
BV503	1,50	8,45
BV504	1,45	8,13
BV505	1,40	7,88



Hình 2. Mối quan hệ giữa cường độ nén và tỉ lệ phối trộn xỉ thải + bentonit + vôi

Kết quả hình 2 cho thấy, sử dụng một lượng bentonite được hoạt hoá bằng vôi để đóng rắn xỉ thải photpho, sao cho lượng bentonite 10 - 50% so với xỉ, cường độ nén của hầu hết các mẫu đóng rắn khảo sát nằm trong khoảng 7,88 - 11MPa. Khi hàm lượng vôi trong bentonite tăng thì cường độ nén giảm dần. Các mẫu có cường độ nén tốt nhất là mẫu có hàm lượng vôi 10% so với bentonite. Từ giá trị cường độ nén trên nhóm nghiên cứu đã lấy mẫu BV101 là mẫu có cường độ nén cao sử dụng ít bentonite và vôi.

3.3. Kết quả phân tích môi trường thứ cấp

Từ các giá trị cường độ nén nhóm nghiên cứu đã chọn mẫu BX104 là mẫu có cường độ nén cao để đem đi phân tích hàm lượng flo trong mẫu nước ngâm để đánh giá khả năng gây ô nhiễm môi trường của chúng trong môi trường thứ cấp.

Bảng 10. Kết quả phân tích hàm lượng flo và photpho trong mẫu đã đóng rắn trong 24h với tỷ lệ rắn:lỏng = 1:10

Mẫu	Xỉ	Hàm lượng P		Hàm lượng Cl	
		A	C (mg/l)	A	C (mg/l)
BX104	500	0,139	0,457	-0,234	2,494
Xỉ	500	0,019	0,121	-0,262	2,804

Từ bảng 10 cho thấy, hàm lượng photpho trong môi trường thứ cấp của mẫu đóng rắn BX104 cao hơn so với hàm lượng photpho trong môi trường thứ cấp của xỉ nguyên mẫu từ nhà máy sản xuất. Và hàm lượng flo trong môi trường thứ cấp của mẫu đóng rắn BX104 nhỏ hơn so với hàm lượng flo trong môi trường thứ cấp của xỉ nguyên mẫu từ nhà máy sản xuất.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chế tạo được chất kết dính từ bentonite bằng cách hoạt hoá kiềm hoặc kiềm vôi và đánh giá được tính chất cơ lý của chất kết dính chế tạo được chất kết dính có thời gian đông kết lớn. Đã thử nghiệm đóng rắn xỉ thải photpho bằng chất kết dính chế tạo được và đánh giá tính chất cơ lý của mẫu đóng rắn, mẫu đóng rắn có cường độ nén lớn nhất bằng 14,72MPa khi lượng bentonite bằng 10% so với xỉ, lượng NaOH bằng 40% so với bentonite. Đánh giá khả năng gây ô nhiễm môi trường thứ cấp của mẫu đóng rắn cho thấy có nguy cơ gây ô nhiễm môi trường thứ cấp.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. Báo công nghiệp môi trường, 2019. *Giải pháp sử dụng xỉ thải từ hoạt động sản xuất photpho vàng.* Hà Nội.

[2]. Quyết định số 1696/QĐ-TTg ngày 23/9/2019 của Thủ tướng Chính phủ về Một số giải pháp xử lý tro, xỉ, thạch cao của các nhà máy nhiệt điện, nhà máy hóa chất phân bón để làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng.

[3]. J. Davidovits, 1994. *Properties of Geopolymer cement*. Proceding first.

[4]. L. Krishnan, 2014. *Công thức của vật liệu Geopolymer, đặc tính của Geopolymer và cách thức tiến hành thí nghiệm.*