

# Tổng hợp khoáng Wollastonite bằng phản ứng 2 giai đoạn thủy nhiệt và nung dùng nguyên liệu trấu và portlandite

Phạm Trung Kiên<sup>1,2\*</sup>, Nguyễn Huỳnh Minh Ngọc<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Khoa Công nghệ vật liệu, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

<sup>2</sup>Trung tâm Nghiên cứu vật liệu Polymer, Trường Đại học Bách khoa, Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh

Ngày nhận bài 9/8/2021; ngày chuyển phản biện 13/8/2021; ngày nhận phản biện 27/8/2021; ngày chấp nhận đăng 1/9/2021

## Tóm tắt:

Nghiên cứu này trình bày quy trình tổng hợp khoáng Wollastonite ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) bằng phản ứng 2 giai đoạn thủy nhiệt và nung dùng nguyên liệu trấu và portlandite. Mẫu tro trấu sau khi nung được trộn với  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  theo tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0, được hấp thủy nhiệt ở  $180^\circ\text{C}$  nhằm thu khoáng Xonotlite. Khoáng Xonotlite được xử lý nhiệt ở  $900^\circ\text{C}$  trong 5 giờ thu khoáng Wollastonite có hình sợi đan xen tạo lỗ xốp liên thông với kích thước  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , phù hợp cho các ứng dụng trong công nghiệp.

**Từ khóa:** phản ứng thủy nhiệt, trấu, Wollastonite.

**Chỉ số phân loại:** 2.5

## Synthesis of Wollastonite mineral by two stage reaction: hydrothermal and calcination reaction from rice hush and portlandite

Trung Kien Pham<sup>1,2\*</sup>, Huynh Minh Ngoc Nguyen<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Materials Technology,

Ho Chi Minh city University of Technology, VNU HCM

<sup>2</sup>Polymer Research Center,

Ho Chi Minh city University of Technology, VNU HCM

Received 9 August 2021; accepted 1 September 2021

## Abstract:

This research presents the synthesis process of Wollastonite mineral by two stage reaction, hydrothermal and calcination, using Vietnam rice hush and portlandite. The rice hush ash after burning was batch mixed with  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  with the Ca/Si molar ratio of 1.0, followed by hydrothermal treatment at  $180^\circ\text{C}$  to obtain Xonotlite mineral. The obtained Xonotlite mineral was calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 5 hours to form a Wollastonite owning fibre shape interlocked together to form an interconnected porous structure with a pore size of  $1\sim 2\ \mu\text{m}$ , which could be suitable for industrial application.

**Keywords:** hydrothermal reaction, rice hush, Wollastonite.

**Classification number:** 2.5

## Mở đầu

Khoáng Wollastonite có nhiều ứng dụng trong công nghiệp sản xuất nhựa, cao su, gốm, luyện kim, vật liệu xây dựng và các sản phẩm làm vật liệu ma sát, mài mòn... Đặc biệt trong lĩnh vực gốm sứ, Wollastonite là nguồn cung cấp CaO và SiO cho men, frit hay engobe giữa men và xương. Wollastonite là chất giúp ổn định men, tăng bề dày engobe, chống nứt hay bong men. Wollastonite còn được sử dụng nhiều trong lĩnh vực xây dựng như là chất trợ dung cho xi măng đóng rắn nhanh, cốt liệu cho vữa cường độ cao, chất độn cho các thành phần chống cháy, chất cách nhiệt, vật liệu chịu lửa, sơn silicate... [1-4]. Tuy nhiên, Việt Nam hiện bất lợi vì không có mỏ Wollastonite, việc nhập Wollastonite từ nước ngoài làm ảnh hưởng đến chất lượng sản phẩm. Trong các nghiên cứu trước, chúng tôi đã báo cáo việc tận dụng trấu, tro trấu cho các ứng dụng công nghiệp, nhưng vẫn chưa có việc tổng hợp khoáng Wollastonite [5-7] từ trấu. Trong nghiên cứu này, chúng tôi báo cáo việc tổng hợp Wollastonite từ trấu và  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  thông qua phản ứng thủy nhiệt tạo khoáng Xonotlite và xử lý nhiệt tạo khoáng Wollastonite, với nhiều ứng dụng trong công nghiệp.

## Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### Vật liệu nghiên cứu

Trấu tươi được cung cấp bởi Tập đoàn Lộc Trời (An Giang). Trấu tươi được nghiền mịn bằng máy nghiền siêu tốc (mã máy 3A, công suất 3 kW, Công ty Thiết bị nông nghiệp Tuấn Tú, Việt Nam), qua sàng 0,45 mm thu trấu mịn. Trấu mịn được phân tích nhiệt vi sai nhằm tìm nhiệt độ nung

\*Tác giả liên hệ: Email: phamtrungkien@hcmut.edu.vn

phù hợp. Trấu mịn được đốt ở 500°C, lưu trong 4 giờ (lò Nabertherm 1400, Đức) với tốc độ nâng nhiệt 10°C/phút, thu tro trấu cung cấp SiO<sub>2</sub>. Ca(OH)<sub>2</sub> thương mại được cung cấp bởi Công ty Hóa chất Xilong (Trung Quốc).

### Phương pháp nghiên cứu

**Tổng hợp khoáng Xonotlite bằng phản ứng thủy nhiệt:** tro trấu và Ca(OH)<sub>2</sub> được phối trộn theo tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0, thực hiện phản ứng thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ nhằm thu khoáng Xonotlite [7]. Hệ thống thủy nhiệt được đặt trong lò sấy ở 180°C (lò sấy GE300, dung tích 40 l).

**Tổng hợp khoáng Wollastonite từ Xonotlite:** các mẫu không thủy nhiệt, thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ được xử lý nhiệt lần lượt ở 700 và 900°C trong 5 giờ bằng lò nung Nabertherm 1400 nhằm khảo sát khả năng chuyển hóa của Xonotlite sang Wollastonite.

### Các phương pháp phân tích vi cấu trúc:

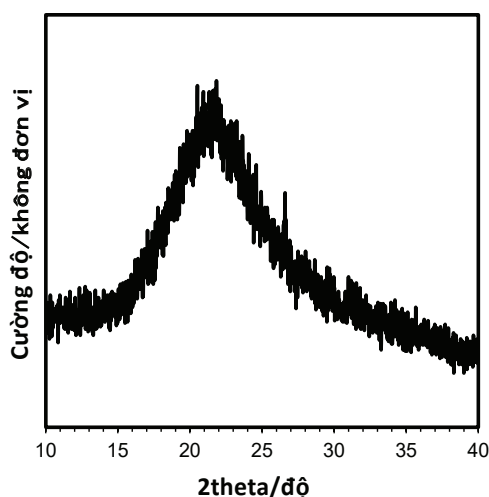
**Phân tích nhiễu xạ tia X (XRD):** mẫu được phân tích XRD theo phương pháp bột (Bruker, D8 Advance, Đức), góc quét 2 theta từ 5 đến 60°, vận hành ở 40 kV và 40 mA.

**Quan sát hình thái mẫu bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM):** mẫu bột được phủ trên đế kim loại đồng, phân tích SEM bằng máy Hitachi S-4800 (FE-SEM) ở 10 kV.

### Kết quả và bàn luận

#### Phân tích mẫu tro trấu sau khi đốt ở 500°C trong 4 giờ

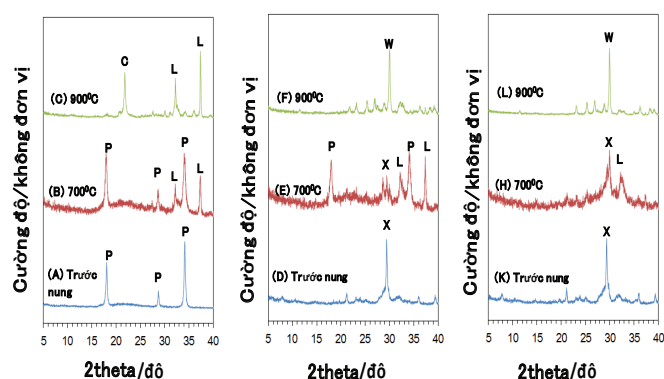
Hình 1 là giản đồ XRD mẫu trấu sau khi đốt ở 500°C trong 4 giờ. Kết quả XRD cho thấy mẫu tồn tại pha tinh thể của cristobalite (PDF#39-1425), với đỉnh nhiễu xạ ở 22° có bề rộng mẫu lớn, giúp mẫu tro có khả năng hoạt hóa cao khi trộn với Ca(OH)<sub>2</sub> cho phản ứng thủy nhiệt.



Hình 1. XRD mẫu trấu sau khi đốt ở 500°C trong 4 giờ.

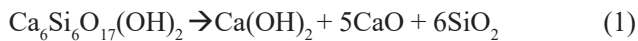
#### Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt lên thành phần pha khoáng Wollastonite tạo thành

Hình 2 thể hiện kết quả phân tích XRD các mẫu không thủy nhiệt, thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ lần lượt được xử lý nhiệt ở 700 và 900°C trong 5 giờ. Mẫu không hấp thủy nhiệt chỉ thể hiện đỉnh nhiễu xạ của portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> PDF#04-0733 với đỉnh nhiễu xạ 2 theta ở 18, 29 và 34° (hình 2A). Điều này do trấu khi đốt ở 500°C trong 4 giờ là cristobalite độ tinh thể thấp, nên phổ tổng hợp của mẫu không hấp chỉ thể hiện đỉnh nhiễu xạ của portlandite. Khi xử lý nhiệt mẫu ở 700°C sẽ thu được đá vôi (PDF#37-1497) do hiện tượng nhiệt phân của Ca(OH)<sub>2</sub> thành CaO và portlandite còn dư (hình 2B). Khi nâng nhiệt độ nhiệt phân lên 900°C sẽ xuất hiện tinh thể cristobalite PDF#39-1425 ở 2 theta 22° (hình 2C). Trái ngược với hiện tượng trên, ta thấy mẫu sau khi thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ là khoáng Xonotlite PDF#23-0125 (hình 2D và 2K). Khi nâng nhiệt độ lên 700°C đều thu được khoáng Xonotlite và CaO được phân hủy từ portlandite (hình 2E và 2H). Khi nâng nhiệt độ lên 900°C sẽ thu được Wollastonite PDF#27-0088 với góc nhiễu xạ 2 theta ở 30° (hình 2F và 2L). Điều này có thể giải thích là do tỷ lệ mol ban đầu của Ca/Si là 1,0, sau khi hấp thủy nhiệt sẽ tạo khoáng Xonotlite cũng có tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0. Khi xử lý nhiệt khoáng này ở 900°C sẽ thu được khoáng Wollastonite có tỷ lệ mol Ca/Si là 1,0.



Hình 2. XRD không thủy nhiệt (A); thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ (D) và 24 giờ (K). Các mẫu được nung ở 700 và 900°C trong 5 giờ, cụ thể: (B và C) Mẫu không thủy nhiệt nung 700 và 900°C; (E và F) Mẫu thủy nhiệt ở 180°C/12 giờ nung 700 và 900°C; (H và L) Mẫu thủy nhiệt ở 180°C/24 giờ nung 700 và 900°C. P: portlandite Ca(OH)<sub>2</sub> PDF#04-0733; X: Xonotlite PDF #23-0125; C: cristobalite SiO<sub>2</sub> PDF#39-1425; L: lime CaO PDF#37-1497; W: Wollastonite PDF#27-0088.

Đối với mẫu thủy nhiệt ở 180°C trong 12 giờ (hình 2D), gồm có thành phần pha là Xonotlite có công thức hóa học Ca<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>17</sub>(OH)<sub>2</sub> khi nâng nhiệt ở 700°C sẽ bị phân hủy thành Ca(OH)<sub>2</sub> (PDF#04-0733), CaO (PDF#37-1497) và SiO<sub>2</sub> vô định hình (không hiển thị trên XRD) theo phương trình phản ứng (1).



Khi nâng nhiệt lên 900°C, Ca(OH)<sub>2</sub> phân hủy thành CaO và hơi nước, sau đó CaO tiếp tục phản ứng với SiO<sub>2</sub> vô định hình để thu khoáng Wollastonite theo phương trình phản ứng (2) và (3):

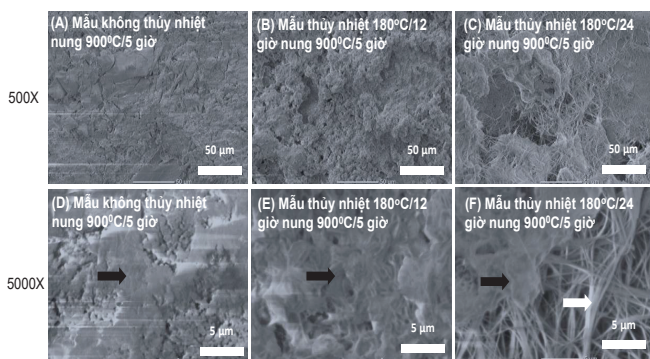


Trong trường hợp mẫu thủy nhiệt ở 180°C trong 24 giờ (hình 2K), do nhiệt độ thủy nhiệt cao hơn nên khoáng Xonotlite thu được có hoạt tính cao hơn, khi nung ở 700°C sẽ thu được sản phẩm là CaO thay vì Ca(OH)<sub>2</sub> (hình 2H) theo phản ứng (4). Tiếp theo, CaO tự do sẽ phản ứng với SiO<sub>2</sub> vô định hình để tạo khoáng Wollastonite như phản ứng (3).



### Ảnh hưởng của nhiệt độ hấp thủy nhiệt lên hình thái khoáng Wollastonite tạo thành

Hình 3D cho thấy, mẫu không hấp khi nung ở 900°C có dạng tấm của tinh thể portlandite (mũi tên đen), trong khi hình 3E và 3F cho thấy tinh thể Wollastonite tạo thành có dạng tấm (mũi tên đen) và sợi (mũi tên trắng). Dạng sợi của Wollastonite (mũi tên trắng) do trong quá trình hấp các tinh thể Ca(OH)<sub>2</sub> bị hòa tan và phản ứng với pha vô định hình cristobalite SiO<sub>2</sub>, sau đó tái kết tinh thu khoáng Xonotlite hình sợi. Khoáng Xonotlite này khi được xử lý nhiệt ở 900°C trong 5 giờ sẽ chuyển hóa thành khoáng Wollastonite dạng sợi. Do cấu trúc dạng sợi, tạo các lỗ xốp liên thông có kích thước 1~2 μm, khoáng Wollastonite này có khả năng ứng dụng trong công nghiệp sơn mang các chất tạo màu, công nghiệp cách nhiệt cách âm hoặc vật liệu chịu lửa trong ceramic.



**Hình 3.** SEM mẫu khoáng Wollastonite tạo thành ở độ phóng đại 500X và 5000X. (A và D) Mẫu không hấp nung ở 900°C; (B và E) Mẫu hấp ở 180°C trong 12 giờ và nung ở 900°C; (C và F) Mẫu hấp ở 180°C trong 24 giờ và nung ở 900°C.

Ý nghĩa của nghiên cứu cần được đặt trong bối cảnh điều kiện thí nghiệm. Với lượng trấu phế thải ngày càng tăng, cần nhiều nghiên cứu tận dụng silica từ tro trấu cho các ứng dụng kỹ thuật. Nghiên cứu này đã cho thấy, bằng phản ứng thủy nhiệt có thể tổng hợp khoáng Xonotlite từ nguyên liệu tro trấu và Ca(OH)<sub>2</sub>. Bằng cách nhiệt phân khoáng Xonotlie thu được ở 900°C trong 5 giờ, có thể thu khoáng Wollastonite có nhiều ứng dụng trong công nghiệp.

### Kết luận

Nhóm nghiên cứu đã tổng hợp thành công khoáng Wollastonite từ nguyên liệu tro trấu và Ca(OH)<sub>2</sub> bằng phản ứng thủy nhiệt ở 180°C trong 12 và 24 giờ. Khoáng Xonotlite thu được khi nhiệt phân ở 900°C trong 5 giờ sẽ chuyển hóa thành khoáng Wollastonite dưới dạng sợi với cấu trúc lỗ xốp liên thông, có nhiều ứng dụng trong công nghiệp. Các nghiên cứu khác về ứng dụng khoáng Wollastonite này đang được triển khai tiếp.

### LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh trong khuôn khổ đề tài mã số C2019-20-29 và sự hỗ trợ của Trường Đại học Bách khoa (Đại học Quốc gia TP Hồ Chí Minh). Chúng tôi xin trân trọng cảm ơn.

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] A. Soliman, N. Nehdi (2014), "Effects of shrinkage reducing admixture and wollastonite microfiber on early-age behavior of ultra-high performance concrete", *Cement & Concrete Composites*, **46**, pp.81-89.
- [2] M. Tiggemann, et al. (2013), "Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition", *Polymer Testing*, **32(8)**, pp.1373-1378.
- [3] S. Saadaldin, A. Rizkalla (2014), "Synthesis and characterization of wollastonite glass-ceramics for dental implant applications", *Dental. Materials*, **30**, pp.364-371.
- [4] Pham Trung Kien, et al. (2015), "Properties and microstructure of geopolymer from red mud, rice husk ash and diatomite", *Journal of Science and Technology*, **53**, pp.215-221.
- [5] T.K. Pham, et al. (2014), "Research on wasted glass as non-firing brick using hydrothermal method", *Journal of Science and Technology*, **52**, pp.198-204.
- [6] A. Michael, et al. (2016), "Optimizing ternary-blended geopolymers with multi-response surface analysis", *Waste and Biomass Valorization*, **7(29)**, pp.1-11.
- [7] Pham Trung Kien, et al. (2017), "A novel study on using Vietnam rice hush ash and culler as environmental materials", *MATEC Web of Conferences*, **97**, DOI: 10.1051/mateconf/20179701118.