

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO CHẤT KẾT DÍNH THẠCH CAO CHỊU NƯỚC, CƯỜNG ĐỘ CAO TỪ THẠCH CAO PHOSPHO

Trần Đức Trung^{a,*}, Tống Tôn Kiên^a

^a*Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội,
55 đường Giải Phóng, quận Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 10/4/2023, Sửa xong 15/5/2023, Chấp nhận đăng 19/5/2023

Tóm tắt

Tương tự như chất kết dính thạch cao được chế tạo từ đá thạch cao tự nhiên, chất kết dính thạch cao phospho (PGB) được chế tạo từ thạch cao phospho (Phosphogypsum - PG) có nhược điểm lớn là không bền nước và có cường độ thấp. Thành phần của PG chủ yếu chứa canxi sunphat dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) với hàm lượng có thể lớn hơn 75%, đồng thời chứa hàm lượng tạp chất nhất định (từ 2÷6%). Các tạp chất thường là hợp chất chứa Flo, P_2O_5 , axit dư. Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu sử dụng thạch cao PG tại Đình Vũ kết hợp với xi măng poóc lăng, meta cao lanh và phụ gia siêu dẻo để chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp có khả năng chịu nước, cường độ cao. Mẫu thạch cao chế tạo có cường độ nén đạt 33,16 MPa, hệ số hoá mềm đạt 0,9.

Từ khoá: thạch cao tự nhiên; thạch cao phospho; thạch cao chịu nước; thạch cao cường độ cao; chất kết dính thạch cao hỗn hợp.

RESEARCH FOR THE PRODUCTION OF WATER-RESISTANT, HIGH-STRENGTH GYPSUM BINDER FROM PHOSPHORUS GYPSUM

Abstract

Similar to gypsum binder made from natural gypsum stone, phosphorus gypsum binder (PGB) made from gypsum phosphorus (Phosphogypsum - PG) is not water resistant and has low strength. The composition of PG mainly contains calcium sulfate dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) with a content possibly greater than 75% and contains certain impurities (from 2÷6%). These impurities are fluorine compounds, P_2O_5 , and residual acids. This paper presents some research results on using PG gypsum in Đình Vũ in combination with Portland cement, meta kaolin, and superplasticizers to make a high-strength and water-resistant mixed gypsum binder. The gypsum sample has a compressive strength of 33.2 MPa and a softening coefficient of 0.9.

Keywords: natural gypsum; phosphorus gypsum; water-resistant gypsum; high strength gypsum; mixed gypsum binder.

[https://doi.org/10.31814/stce.huce2023-17\(2V\)-13](https://doi.org/10.31814/stce.huce2023-17(2V)-13) © 2023 Trường Đại học Xây dựng Hà Nội (ĐHXDHN)

1. Giới thiệu

Thạch cao phospho (Phosphogypsum - PG) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất axit phosphoric từ quặng phosphat (hay quặng apatit) chủ yếu bằng phương pháp ướt trong công nghiệp sản xuất phân bón [1, 2]. Theo J.H. Potgieter và cộng sự [3], quặng phosphat có thành phần khoáng chính bao gồm: goethite và quartz, fluorapatite [$\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot \text{CaCO}_3$]. Chúng chứa một hàm lượng nhỏ gồm Al-phosphates, anatase, magnetite, monazite, barite, một số kim loại nặng, nguyên tố vết như cadmium (Cd), nickel (Ni) và một số nguyên tố phóng xạ như ^{238}U và ^{232}Th . Thành phần của bã thải PG rất

*Tác giả đại diện. Địa chỉ e-mail: trungtd@huce.edu.vn (Trung, T. Đ.)

đa dạng, phụ thuộc vào nguồn quặng và quá trình công nghệ sản xuất axit phosphoric [4]. Thành phần chính của bã thải PG là thạch cao CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, chúng có kích thước hạt trong khoảng $0 \div 100 \mu\text{m}$ trong đó khoảng 30% hạt có kích thước $< 40 \mu\text{m}$, một lượng nhỏ còn lại là H_2SO_4 ; HF ; H_3PO_4 ; SiO_2 . Vì vậy, bã thải PG nếu không được xử lý trước khi đưa ra bãi chứa sẽ gây ra những tác hại nghiêm trọng về môi trường đất, nước và không khí.

Theo thống kê, để sản xuất được 1 tấn axit photphoric sẽ có khoảng 4÷6 tấn PG được tạo ra. Hiện nay, sản lượng axit phosphoric trên thế giới trung bình hằng năm là 40 triệu tấn, do đó tổng lượng PG thải ra trên toàn thế giới ước tính khoảng 100÷280 triệu tấn mỗi năm mà chỉ khoảng 15% trong số đó được tái sử dụng, phần còn lại được đưa ra các bãi thải [5]. Hiện nay nước ta có 3 nhà máy phát sinh PG lớn bao gồm: nhà máy DAP của Công Ty Cổ phần DAP Vinachem - Đình Vũ tại Hải Phòng, Công ty Cổ phần DAP số 2 tại Lào Cai và Công ty Cổ phần Hóa chất và phân bón Đức Giang. Tổng lượng phế thải PG phát sinh hàng năm khoảng 1,96 triệu tấn. Tính đến hết năm 2022 cả nước sẽ có trên 12,7 triệu tấn PG còn tồn đọng. Chỉ tính riêng nhà máy DAP - Đình Vũ hàng năm phát sinh phế thải PG khoảng 450.000 tấn với lượng tồn đọng tại bãi chứa của nhà máy lên đến 3,5 triệu tấn [6]. Do đó việc nghiên cứu và xử lý nhằm tái sử dụng lượng lớn PG ở nước ta không những giúp giảm thiểu ô nhiễm môi trường mà còn tạo ra các sản phẩm có tính ứng dụng cao, mang lại hiệu quả kinh tế lớn.

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu nhằm xử lý và tái sử dụng bã thải PG. Sau khi xử lý, sản phẩm PG có thể được sử dụng dưới dạng canxi sunphat dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) để làm vật liệu lọc muối cho đất bị nhiễm mặn, giảm giá trị pH cho đất, nâng cao năng suất cây trồng [7, 8], sử dụng trong công nghiệp sản xuất xi măng [5]. PG cũng có thể được nung ở các điều kiện nhiệt độ khác nhau để tạo thành chất kết dính dưới dạng hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) và anhydrite (CaSO_4) hoặc kết hợp với xi măng chế tạo chất kết dính hỗn hợp [9, 10], chất kết dính cường độ cao [7, 11] hay sản xuất vữa và tấm thạch cao làm vách ngăn, có tính cách âm, cách nhiệt và chống cháy [4].

Tuy nhiên thạch cao là chất kết dính rắn chắc trong không khí nên có độ bền nước thấp. Để tăng độ bền nước của thạch cao có thể sử dụng phụ gia dạng polymer có tác dụng bao bọc quanh các sản phẩm thủy hoá của thạch cao, ngăn cản sự tiếp xúc của chúng với nước hoặc sử dụng xi măng poóc lăng dưới dạng phụ gia. Hỗn hợp chất kết dính thạch cao với xi măng poóc lăng sẽ tạo ra tác dụng tương hỗ làm chúng vừa có tính chất của chất kết dính thạch cao là rắn chắc nhanh vừa có tính chất của xi măng là bền nước. Tuy nhiên hỗn hợp chất kết dính thạch cao với xi măng trong quá trình rắn chắc có đặc điểm là không ổn định. Khi trộn với nước, ở thời gian đầu hỗn hợp này đông kết, rắn chắc nhanh, nhưng sau hai đến ba tháng hoặc có thể muộn hơn, sẽ xuất hiện ứng suất trong hệ chất kết dính làm cho cường độ không những bị suy giảm mà hệ còn có thể bị phá huỷ. Hiện tượng này là do sự hình thành ettringite từ sản phẩm thủy hoá của xi măng và canxi sulfat.

Volzhensky và cộng sự [12] đã phát hiện thấy nếu cho thêm một lượng phụ gia puzolan thích hợp vào hỗn hợp chất kết dính thạch cao với xi măng poóc lăng thì có thể đạt được sự ổn định của hệ chất kết dính và sự gia tăng cường độ trong suốt quá trình rắn chắc trong môi trường không khí cũng như môi trường nước mà không xuất hiện ứng suất phá huỷ. Bên cạnh đó chất kết dính thạch cao có tỷ lệ N/CKD lớn (60÷75%) nên có cường độ tương đối thấp. Sử dụng PGSD nhằm giảm tỷ lệ N/CKD là một biện pháp cải thiện cường độ của chúng.

PG tại Việt Nam có các tính chất vật lý tương tự như các nguồn khác trên thế giới nhưng chúng lại chứa hàm lượng các chất phóng xạ thấp hơn đáng kể [13], đồng thời các thành phần nguy hại vô cơ trong PG đều thấp hơn so với ngưỡng chất thải nguy hại theo QCVN 07:2009/BTNMT. Tại Việt Nam đã có một số tác giả nghiên cứu quy trình xử lý, tái sử dụng PG. Cụ thể, phế thải PG của nhà máy DAP Đình Vũ - Hải Phòng đã được nghiên cứu sử dụng kết hợp với ammonium flouride để tổng hợp ammonium sulphat làm phân bón [14], sử dụng PG đã qua xử lý để nghiên cứu ảnh hưởng của

chúng đến các tính chất của xi măng poóc lăng [15–17], nghiên cứu quy trình công nghệ xử lý PG để làm vật liệu xây dựng [18], làm vật liệu san nền [19], chế tạo chất kết dính anhydrite [6], kết hợp với xi lò cao để chế tạo chất kết dính có hàm lượng sun phát cao [20], chúng cũng được nghiên cứu xử lý và tái sử dụng làm nguyên liệu để sản xuất tấm thạch cao thông thường [21]. Sau khi xử lý, thành phần hoá và đặc tính cơ lý của PG được cải thiện phần nào, nhưng chúng vẫn chưa đáp ứng được yêu cầu kỹ thuật để sản xuất tấm thạch cao.

Nghiên cứu này sử dụng chất kết dính PGB được chế tạo từ PG có nguồn gốc tại nhà máy DAP Đình Vũ - Hải Phòng kết hợp xi măng poóc lăng và meta cao lanh với vai trò là phụ gia để chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp có khả năng chịu nước, cường độ cao. Cụ thể mẫu đá thạch cao sau khi rắn chắc có hệ số hoá mềm lớn hơn 0,75 và cường độ nén lớn hơn 30 MPa. Phụ gia siêu dẻo cũng có thể được sử dụng nhằm giảm lượng nước sử dụng, từ đó giúp cải thiện cường độ nén và phần nào cải thiện được khả năng chịu nước của chất kết dính hỗn hợp này.

2. Nguyên vật liệu sử dụng và phương pháp nghiên cứu

2.1. Vật liệu sử dụng

Thạch cao phospho (PG) được lấy tại Công ty Cổ phần thạch cao Đình Vũ. Chúng là bán sản phẩm của quá trình xử lý, tái chế, được lấy trực tiếp ngay sau công đoạn lọc rửa, tách nước và sấy khô. Ngoài ra nghiên cứu còn sử dụng xi măng Poóc lăng PC40 Bút Sơn (XM), meta cao lanh (MK) làm phụ gia, thạch cao tự nhiên (TN) có nguồn gốc từ Lào được sử dụng trong nghiên cứu đối chứng.

Thành phần hoá, lượng mất khi nung (MKN) của nguyên liệu PG, XM, MK, TN được thống kê tại Bảng 1. Các tính chất cơ lý của XM và MK được thể hiện tại Bảng 2. Tính chất của XM thỏa mãn theo yêu cầu của TCVN 2682-2020 [22]. MK thỏa mãn yêu cầu đối với phụ gia khoáng hoạt tính cao theo TCVN 8827:2020 [23]. Phụ gia siêu dẻo (PGSD) được sử dụng trong nghiên cứu có tên thương phẩm là PCE. Đây là loại PGSD dạng bột màu trắng, có gốc polycarboxylate. Nước (N) sử dụng trong nghiên cứu là nước máy, thỏa mãn các yêu cầu kỹ thuật của tiêu chuẩn TCVN 4506:2012 [24] đối với nước trộn vữa và bê tông.

Bảng 1. Thành phần hoá của nguyên vật liệu sử dụng trong nghiên cứu

Nguyên vật liệu	Hàm lượng (%) các oxyt										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MKN
PG	8,14	0,81	0,28	28,71	0,13	-	-	0,22	0,79	40,82	19,27
TN	0,97	0,12	0,11	32,12	0,25	0,07	-	0,06	-	44,36	21,86
XM	22,56	5,29	3,47	63,21	2,26	0,61	0,14	-	-	1,62	0,81
MK	54,92	40,88	1,74	0,23	0,47	0,41	0,05	-	-	0,28	0,87

Kết quả nghiên cứu cho thấy PG có chứa thành phần tương tự như TN, tuy nhiên chúng có hàm lượng SiO₂ cao hơn, trong khi hàm lượng CaO và SO₃ lại thấp hơn so với TN. Như vậy sơ bộ về thành phần hoá có thể đánh giá PG có chất lượng kém hơn so với TN. Hiện nay ở Việt Nam mới chỉ có tiêu chuẩn về PG làm phụ gia cho xi măng (TCVN 11833:2017 [28]). Trong khi chưa có tiêu chuẩn đối với PG làm nguyên liệu sản xuất tấm thạch cao. Tuy nhiên đối chiếu với yêu cầu của Tập đoàn Saint - Gobain, đối với thạch cao nhân tạo sử dụng làm tấm thạch cao, thì PG tại Đình Vũ có hàm lượng Flo (F) hoà tan, hàm lượng P₂O₅... đều đạt yêu cầu nhưng hàm lượng SiO₂ vượt ngưỡng cho phép, hàm lượng CaSO₄.2H₂O tính theo hàm lượng SO₃ thấp hơn yêu cầu. Điều này ảnh hưởng đến chất

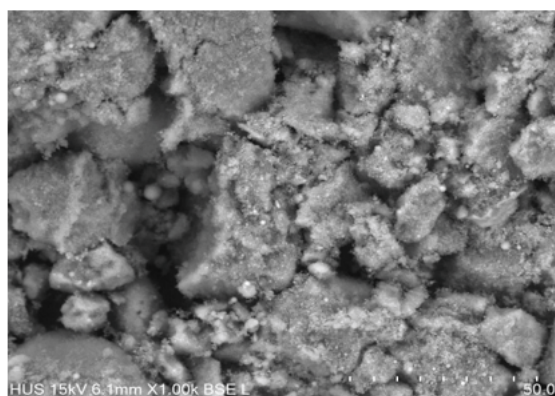
Bảng 2. Tính chất cơ lý của XM và MK

STT	Chỉ tiêu thí nghiệm	Đơn vị	XM	MK	Phương pháp thí nghiệm
1	Khối lượng riêng	g/cm^3	3,07	2,48	TCVN 4030:2003 [25]
2	- Lượng sót sàng 45 μm	%	-	14,84	TCVN 4030:2003 [25]
3	- Độ mịn Blaine	cm^2/g	3450	-	TCVN 4030:2003 [25]
4	Độ dẻo tiêu chuẩn	%	29,0	-	TCVN 6017:2015 [26]
5	- Thời gian bắt đầu đông kết - Thời gian kết thúc đông kết	Phút Phút	130 215		-TCVN 6017:2015 [26]
6	Độ ổn định thể tích (Le Chatelier)	mm	2,5	-	TCVN 6017:2015 [26]
7	Kích thước hạt trung bình	μm	17,52	13,34	Phương pháp lazer
8	- Cường độ nén ở tuổi 3 ngày - Cường độ nén ở tuổi 28 ngày	MPa MPa	26,7 47,5	-	TCVN 6016:2011 [27]
9	Chỉ số hoạt tính với xi măng	%	-	105	TCVN 8827:2020 [23]

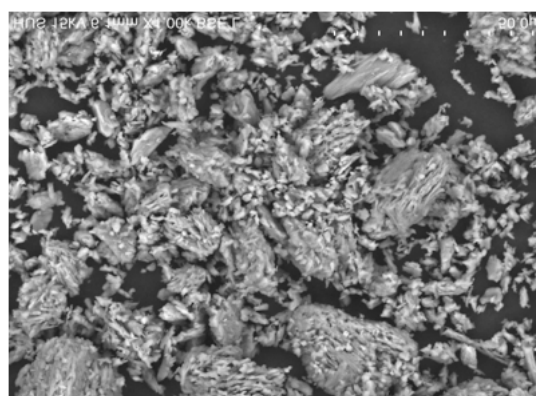
lượng của chất kết dính cũng như khả năng chế tạo tấm thạch cao. Tuy nhiên khi thạch cao được phối hợp sử dụng cùng XM và MK thì nhược điểm này có thể được giải quyết do SiO_2 khi đó được coi như là phụ gia khoáng trợ đối với xi măng, đồng thời hỗn hợp XM - MK có thể giúp cải thiện đáng kể cường độ của chất kết dính thạch cao từ việc suy giảm cường độ do hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ không đạt yêu cầu.

Cấu trúc bề mặt hạt của PG và TN được chụp bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) với độ phóng đại 1000 lần thể hiện tại Hình 1 và Hình 2. Kích thước hạt của PG, TN, XM và MK được xác định bằng thiết bị tán xạ lazer thể hiện Hình 3.

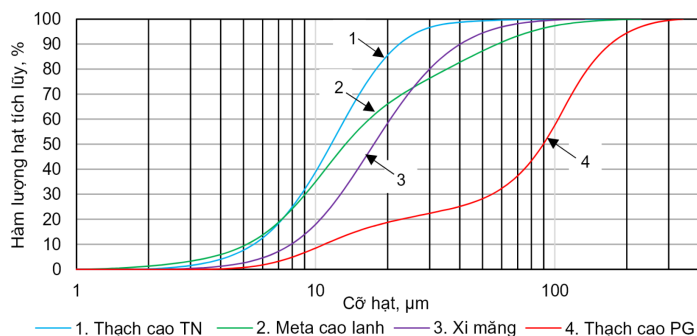
Kết quả chụp ảnh SEM cho thấy: PG có bề mặt xuất hiện nhiều vết nứt gãy, gồ ghề, kích thước hạt lớn hơn nhiều so với TN. Trong khi TN có dạng hình sợi, hình kim, bề mặt nhám ráp và tích tụ với nhau thành các chùm có kích cỡ khoảng từ 50 μm –100 μm . Điểm khác biệt này cũng có thể là một trong những nhân tố ảnh hưởng đến tính chất của chất kết dính thạch cao trong quá trình nghiên cứu.



Hình 1. Bề mặt hạt thạch cao PG



Hình 2. Bề mặt hạt thạch cao TN



Hình 3. Sự phân bố kích thước hạt vật liệu được xác định bằng máy tán xạ laser

Kết quả đo kích thước hạt cho thấy PG có kích thước trung bình là 89,48 μm , phần lớn tập trung ở cỡ hạt từ 100 μm ÷ 150 μm , kích thước trung bình của TN là 11,62 μm và đa số nhỏ hơn 20 μm , kích thước trung bình của XM là 17,52 μm và của MK là 13,34 μm . Kết quả này hoàn toàn phù hợp với kết quả chụp SEM bề mặt hạt của PG và TN với cùng độ phóng đại 1000 lần.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Nghiên cứu đã sử dụng các phương pháp thí nghiệm tiêu chuẩn và phi tiêu chuẩn. Các phương pháp thí nghiệm dựa trên hệ thống tiêu chuẩn của Việt Nam gồm các thí nghiệm xác định các tính chất cơ lý của xi măng (TCVN 4030:2003 [25], TCVN 6017:2015 [26], TCVN 6016:2011 [27]), phụ gia khoáng (TCVN 4030:2003 [25], TCVN 8827:2011 [23]), hàm lượng nước liên kết, hàm lượng SO_3 của thạch cao (TCVN 8654:2011 [29])... Phương pháp thí nghiệm theo tiêu chuẩn BS EN 13279-2:2014 [30] gồm các thí nghiệm xác định tính chất của hồ thạch cao, các tính chất cơ lý của thạch cao đóng rắn... Ngoài ra phương pháp thí nghiệm phi tiêu chuẩn được sử dụng để xác định sự phân bố kích thước hạt của thạch cao, xi măng, phụ gia khoáng (phương pháp tán xạ laser), phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) để xác định cấu trúc bề mặt hạt thạch cao, phương pháp nhiệt vi sai trọng lượng (DTA/TG) để xác định khoảng nhiệt độ mất nước liên kết của đá thạch cao.

Theo tiêu chuẩn BS EN 13279-1:2008 [31], độ chảy của hồ thạch cao được coi là đạt yêu cầu khi có độ chảy xoè đạt 150 ÷ 210 mm. Thời gian đông kết của thạch cao được xác định bằng phương pháp dao vạch. Để xác định cường độ nén, cường độ uốn và hệ số hoá mềm, mẫu được đúc trong khuôn hình lăng trụ có kích thước 40 × 40 × 160 mm và được thí nghiệm ở tuổi 7 ngày với điều kiện bảo dưỡng trong môi trường không khí của phòng thí nghiệm và mẫu được ngâm trong nước đến trạng thái bão hoà. Hệ số hoá mềm của mẫu thạch cao được xác định bằng tỷ số giữa cường độ nén ở trạng thái khô và trạng thái bão hoà.

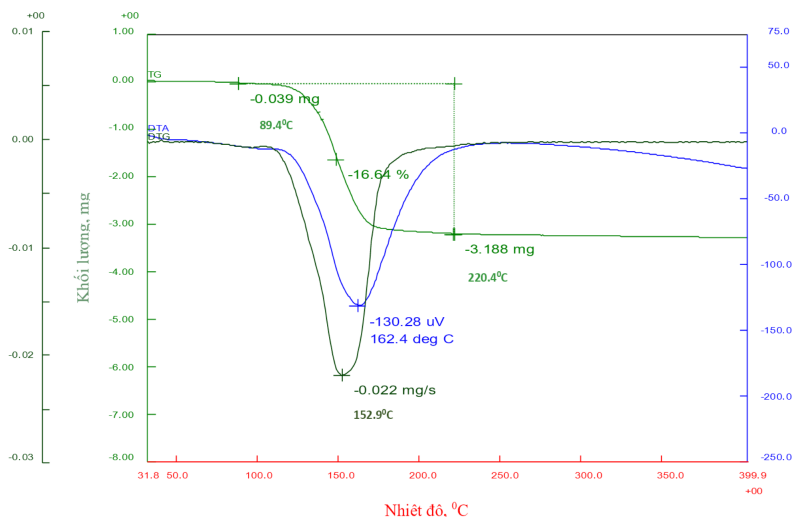
3. Kết quả nghiên cứu và bàn luận

3.1. Chế độ gia công nhiệt để chế tạo chất kết dính thạch cao phospho

Thạch cao PG lấy về từ Công ty Cổ phần thạch cao Đình Vũ dưới dạng canxi sunphat dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Do vậy để chế tạo thành chất kết dính thạch cao dạng hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) cần thiết phải có chế độ nung phù hợp. Nhiệt độ nung và thời gian nung hợp lý không những làm tăng hiệu quả phân giải thạch cao mà còn giúp tiết kiệm đáng kể năng lượng nhiệt trong quá trình nung.

- Thạch cao PG lấy về được sấy khô ở nhiệt độ 40 ÷ 50 $^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi, được đập bằng máy Los Angeles. Dùng sàng 0,09 mm để sàng loại bỏ các hạt thạch cao có kích thước lớn.

- Thực hiện phân tích nhiệt vi sai trọng lượng (DTA/TG) nhằm xác định được khoảng nhiệt độ mất khối lượng chủ yếu (quá trình mất nước hoá học của đá thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ thành chất kết dính thạch cao $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) và mức độ mất khối lượng trong quá trình gia công nhiệt (Hình 4).



Hình 4. Kết quả phân tích DTA/TG mẫu PG với tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút

Với tốc độ gia nhiệt 20°C/phút, từ nhiệt độ 89 °C đến 220 °C trên đường TG, lượng mất khối lượng là 16,64% tương ứng với pic thu nhiệt ở 162 °C trên đường DTA. Đây là quá trình mất nước liên kết của $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ thành $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Như vậy dựa vào kết quả phân tích DTA/TG có thể lựa chọn nhiệt độ nung PG phù hợp là 160 °C. Để xác định thời gian nung hằng nhiệt, nghiên cứu đã tiến hành nung mẫu thạch cao ở nhiệt độ 160 °C trong 1 giờ, 2 giờ và 3 giờ, sau đó xác định lượng mất khối lượng sau khi nung, từ đó tính hàm lượng thạch cao trong mẫu (Bảng 3).

Bảng 3. Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong PG thông qua hàm lượng nước liên kết

Hằng nhiệt (giờ)	Mất khi nung (%)	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (%)
1	16,21	77,45	66,74
2	16,83	80,41	67,79
3	16,90	80,75	68,07
Theo DTA/TG	16,64	79,51	67,02

Như vậy có thể thấy thời gian nung hằng nhiệt 2 giờ và 3 giờ không có sự khác biệt nhiều về lượng mất khi nung nhưng lại có sự khác biệt rõ ràng với thời gian nung hằng nhiệt 1 giờ. Do đó nhóm nghiên cứu lựa chọn chế độ nung PG hợp lý là ở nhiệt độ 160 °C trong 2 giờ hằng nhiệt để chế tạo PGB.

3.2. Tính chất của chất kết dính thạch cao phospho và thạch cao tự nhiên

Dựa vào kết quả phân tích hàm lượng SO_3 thể hiện tại Bảng 4, nếu coi toàn bộ hàm lượng SO_3 là thành phần có trong đá thạch cao thì có thể tính được hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong mẫu thạch cao.

Bảng 4. Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong PG và TN thông qua hàm lượng SO_3

Chỉ tiêu đánh giá	PG	TN	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)		Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (%)	
			PG	TN	PG	TN
Hàm lượng SO_3	40,82	44,36	87,76	95,38	73,99	80,41

Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tính toán theo hàm lượng SO_3 lớn hơn so với khi tính toán thông qua lượng nước liên kết bằng thí nghiệm DTA/TG. Nguyên nhân có thể là do khi nung ở nhiệt độ 160 °C trong 2 giờ chưa làm mất hoàn toàn được lượng nước liên kết trong $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Kết quả cũng cho thấy hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong mẫu TN lớn hơn khá nhiều so với mẫu PG. Điều này là hoàn toàn phù hợp với lý thuyết và các nghiên cứu trước đây [6, 21].

Kết quả thí nghiệm lượng nước yêu cầu, thời gian đông kết, cường độ nén và cường độ uốn ở tuổi 7 ngày của chất kết dính thạch cao phospho (PGB) và chất kết dính thạch cao tự nhiên (TNC) thể hiện ở Bảng 5.

Bảng 5. Tổng hợp tính chất cơ lý của thạch cao

Loại mẫu	Lượng nước yêu cầu (%)	Thời gian đông kết (phút - giây)	Cường độ nén (MPa)	Cường độ uốn (MPa)
PGB	73	5-50	4,24	0,61
TNC	68	4-20	5,38	0,73

Kết quả cho thấy: TNC có lượng nước yêu cầu thấp hơn PGB trong khi chúng có kích thước hạt nhỏ hơn. Điều này có thể được lý giải là do đặc tính cấu trúc của PG có nhiều vết nứt, gãy, bề mặt gồ ghề hơn so với TN nên chúng làm gia tăng tỷ diện tích và nội ma sát bề mặt, làm giảm khả năng linh động của hỗn hợp hồ. Bên cạnh đó, TNC có cường độ uốn và cường độ nén cao hơn, thời gian đông kết nhanh hơn so với PGB. Nguyên nhân là do TNC có hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ cao hơn, kích thước hạt nhỏ hơn và lượng nước yêu cầu thấp hơn so với PGB.

3.3. Chế tạo chất kết dính thạch cao chịu nước, cường độ cao

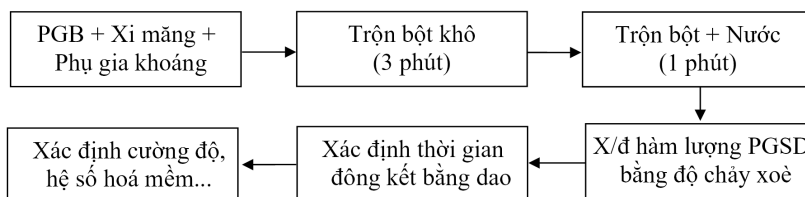
a. Lựa chọn tỷ lệ nguyên vật liệu

- Theo tiêu chuẩn BS EN 13279-1:2008 [31], chất kết dính thạch cao là chất kết dính có chứa ít nhất 50% khối lượng là Canxi sulfat đóng vai trò là thành phần chất kết dính. Do đó nghiên cứu sử dụng thạch cao hỗn hợp có chứa 50%; 60%; 70% và 80% chất kết dính thạch cao dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$. Do đó để nghiên cứu ảnh hưởng của XM đến tính chất của chất kết dính thạch cao hỗn hợp, nghiên cứu đã sử dụng lượng XM tương ứng sẽ là 50%; 40%; 30% và 20%.

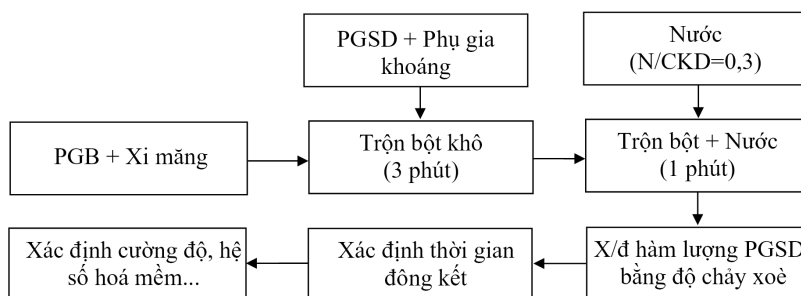
- Để nghiên cứu ảnh hưởng của MK đến tính chất của thạch cao, MK được sử dụng chiếm 5%, 10% và 15% trong hệ chất kết dính thạch cao - meta cao lanh.

b. Quy trình chế tạo và thí nghiệm mẫu

Quy trình chế tạo mẫu và thực hiện các thí nghiệm được thể hiện tại Hình 5 (với mẫu không sử dụng PGSD) và Hình 6 (với mẫu sử dụng PGSD dạng bột).



Hình 5. Quy trình chế tạo và thí nghiệm hồ chất kết dính thạch cao



Hình 6. Quy trình chế tạo và thí nghiệm chất kết dính thạch cao sử dụng PGSD

c. Vai trò của MK và XM đối với chất kết dính thạch cao hỗn hợp

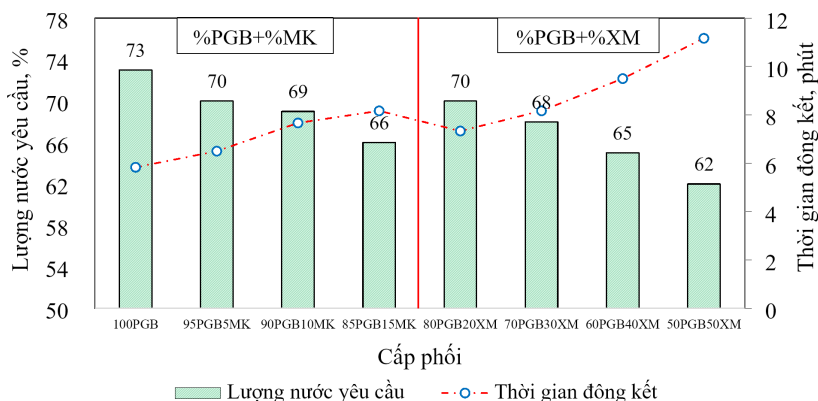
Trên cơ sở các tỷ lệ nguyên vật liệu lựa chọn, thiết lập các cấp phối nhằm đánh giá vai trò ảnh hưởng của MK và XM đến các tính chất của hồ chất kết dính thạch cao và mẫu đá thạch cao sau khi rắn chắc. Các cấp phối sử dụng và kết quả nghiên cứu được thể hiện tại Bảng 6, Hình 7 và Hình 8.

Bảng 6. Cấp phối và kết quả nghiên cứu vai trò ảnh hưởng của MK và XM đến tính chất của chất kết dính thạch cao hỗn hợp

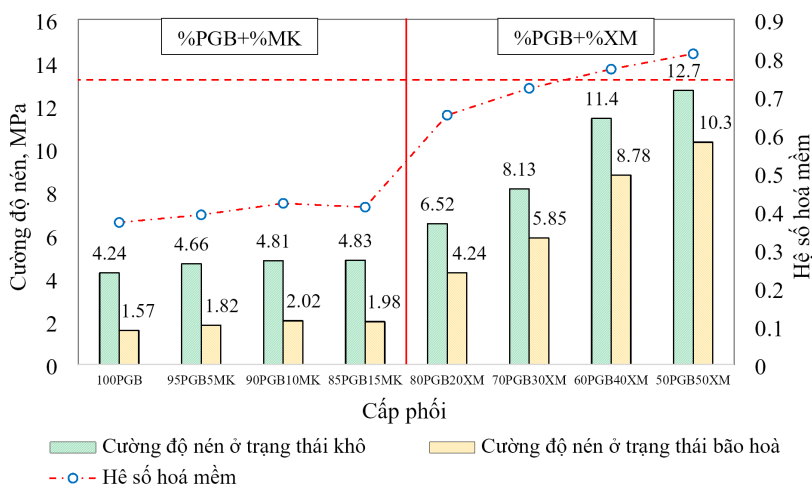
TT	Kí hiệu	PGB (%)	XM (%)	MK (%)	Lượng nước yêu cầu (%)	Thời gian đông kết (phút-giây)	Cường độ (MPa)			Hệ số hóa mềm
							Nén ở trạng thái khô	Uốn ở trạng thái khô	Nén ở trạng thái bão hòa	
1	CP1	100	0	0	73	5-50	4,24	0,61	1,57	0,37
2	CP2	95	0	5	70	6-30	4,66	0,59	1,82	0,39
3	CP3	90	0	10	69	7-40	4,81	0,66	2,02	0,42
4	CP4	85	0	15	66	8-10	4,83	0,71	1,98	0,41
5	CP5	80	20	0	70	7-20	6,52	0,96	4,24	0,65
6	CP6	70	30	0	68	8-10	8,13	1,15	5,85	0,72
7	CP7	60	40	0	65	9-30	11,4	1,56	8,78	0,77
8	CP8	50	50	0	62	11-10	12,7	1,67	10,3	0,81

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

MK làm giảm lượng nước yêu cầu, tăng thời gian đông kết của hồ PGB, đồng thời làm tăng không đáng kể cường độ nén, cường độ uốn và hệ số hoá mềm của thạch cao. Cụ thể khi sử dụng 10% MK thì cường độ nén tăng khoảng 14% so với mẫu không sử dụng MK và gần như không tăng khi lượng



Hình 7. Vai trò của MK và XM đối với lượng nước yêu cầu và thời gian đông kết của PGB



Hình 8. Vai trò của MK và XM đối với cường độ và hệ số hoá mềm của PGB

MK sử dụng lên đến 15%. Điều này có thể được lý giải là do MK có kích thước hạt nhỏ hơn đáng kể so với PG nên có thể sẽ có sự bổ sung và sắp xếp lại cấp phối hạt, từ đó làm tăng mật độ, dẫn đến việc làm tăng cường độ của đá thạch cao. Như vậy có thể khẳng định MK không có vai trò hoặc thể hiện vai trò không đáng kể của phụ gia khoáng hoạt tính với chất kết dính thạch cao. Bên cạnh đó kết quả cũng cho thấy các mẫu có hệ số hoá mềm nhỏ hơn 0,75 nên chúng không có khả năng chịu nước.

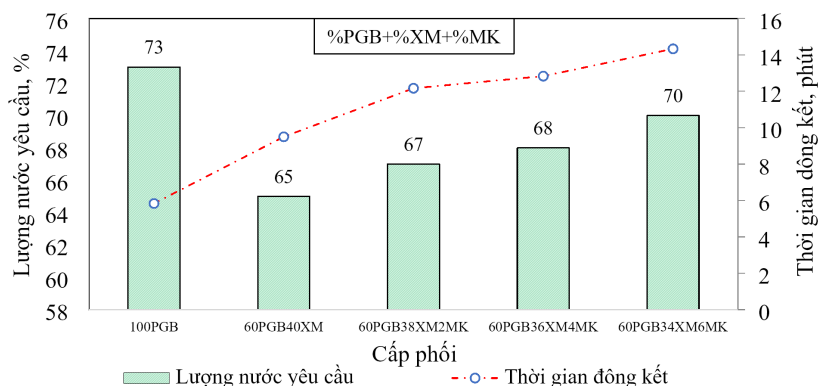
Sử dụng XM trong thành phần chất kết dính thạch cao hỗn hợp làm giảm đáng kể lượng nước yêu cầu, tăng thời gian đông kết, đặc biệt làm cho cường độ nén, cường độ uốn và hệ số hóa mềm của các mẫu tăng rất lớn. Cụ thể cường độ nén ở trạng thái khô của mẫu đá thạch cao hỗn hợp tăng từ 50÷200% tương ứng với lượng XM thay thế thạch cao từ 20÷50%. Hệ số hoá mềm của các mẫu đều tăng lên rõ rệt, đặc biệt mẫu đá thạch cao hỗn hợp có khả năng chịu nước khi hàm lượng XM sử dụng thay thế thạch cao từ 40÷50% (hệ số hoá mềm lớn hơn 0,75). Kết quả nghiên cứu có thể được lý giải là do lượng nước yêu cầu của XM rất thấp, (từ 24÷32%) [32] làm cho lượng nước yêu cầu của hỗn hợp chất kết dính thạch cao giảm xuống, đồng thời thời gian đông kết của XM cũng lớn hơn nhiều so với thời gian đông kết của chất kết dính thạch cao vì vậy khi tăng hàm lượng của XM trong hệ chất kết dính thạch cao hỗn hợp thì thời gian đông kết của nó tăng lên. Đồng thời hỗn hợp chất kết dính thạch cao - xi măng sẽ tạo ra tác dụng tương hỗ làm chúng vừa có tính chất của chất kết dính thạch

cao là rắn chắc nhanh vừa có tính chất của XM là bền nước. Kết quả nghiên cứu tương đối phù hợp với những giả thiết khoa học mà nghiên cứu đã đưa ra.

Sử dụng 20% và 30% XM thay thế thạch cao cho cường độ nén, cường độ uốn của mẫu đá thạch cao hỗn hợp thấp hơn đáng kể so với khi sử dụng hàm lượng XM thay thế thạch cao là 40% và 50%, đồng thời mẫu không có khả năng chịu nước. Tuy nhiên với lượng dùng XM thay thế 50% thạch cao cho cường độ nén, cường độ uốn và hệ số hoá mềm của mẫu đá thạch cao hỗn hợp cao hơn không nhiều so với khi sử dụng 40% XM, trong khi hiệu quả kinh tế, môi trường... mang lại từ việc sử dụng hàm lượng lớn PG lại không cao. Mặt khác mẫu đá thạch cao hỗn hợp sử dụng 40% và 50% XM đều có khả năng chịu nước. Từ những phân tích đó nghiên cứu đã sử dụng tổng hàm lượng của XM và MK thay thế 40% thạch cao theo khối lượng để nghiên cứu ảnh hưởng của hỗn hợp XM và MK đến tính chất của chất kết dính thạch cao hỗn hợp. Hàm lượng MK sử dụng trong nghiên cứu chiếm 0%, 5%, 10% và 15% so với tổng khối lượng của XM và MK. Các cấp phối và kết quả nghiên cứu được thể hiện tại Bảng 7, Hình 9 và Hình 10.

Bảng 7. Cấp phối và kết quả nghiên cứu vai trò của hỗn hợp MK và XM đến tính chất của chất kết dính thạch cao hỗn hợp

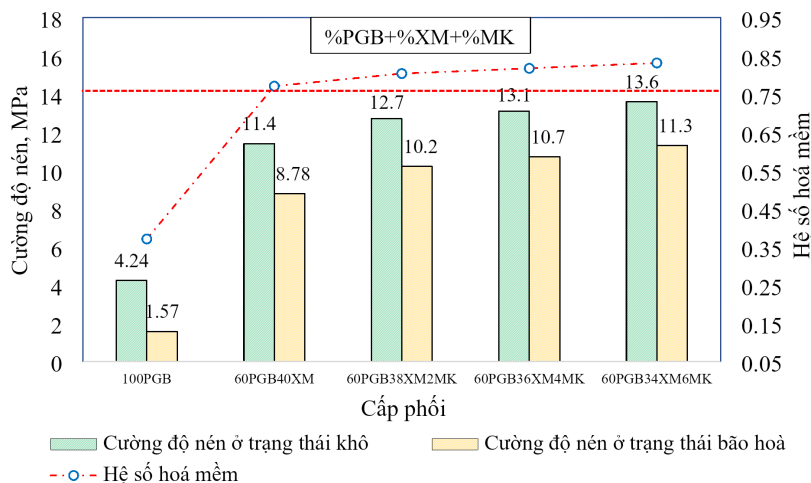
TT	Kí hiệu	PGB (%)	XM (%)	MK (%)	Lượng nước yêu cầu (%)	Thời gian đông kết (phút-giây)	Cường độ (MPa)			
							Nén ở trạng thái khô	Uốn ở trạng thái khô	Nén ở trạng thái bão hòa	Hệ số hóa mềm
1	CP1	100	0	0	73	5-50	4,24	0,61	1,57	0,37
2	CP7	60	40	0	65	9-30	11,4	1,56	8,78	0,77
3	CP9	60	38	2	67	12-10	12,7	1,85	10,2	0,80
4	CP10	60	36	4	68	12-50	13,1	2,26	10,7	0,82
5	CP11	60	34	6	70	14-20	13,6	2,31	11,3	0,83



Hình 9. Vai trò của hỗn hợp MK và XM đối với lượng nước yêu cầu và thời gian đông kết của PGB

Kết quả nghiên cứu cho thấy:

XM và MK đều làm giảm lượng nước yêu cầu của chất kết dính thạch cao hỗn hợp, tuy nhiên mức giảm của MK thấp hơn so với XM. Sử dụng hàm lượng gồm 40%(XM+MK), trong đó MK/(XM+MK) chiếm 0÷15% làm tăng thời gian đông kết so với mẫu sử dụng 100% thạch cao. Nguyên nhân là do



Hình 10. Vai trò của hỗn hợp MK và XM đối với cường độ và hệ số hoá mềm của PGB

bản thân XM và MK đều làm tăng thời gian đông kết của chất kết dính thạch cao hỗn hợp nên hỗn hợp của chúng cũng làm tăng thời gian đông kết. Bên cạnh đó chúng còn làm tăng cường độ nén của mẫu đá thạch cao hỗn hợp ở trạng thái khô từ 10÷20% so với mẫu sử dụng 40%XM+60%PGB và tăng từ 195÷220% so với mẫu sử dụng 100%PGB. Điều này được lý giải là ngoài nguyên nhân tăng cường độ do tương tác vật lý của MK với thạch cao, tác dụng tương hỗ giữa XM với PGB thì còn có vai trò phụ gia khoáng hoạt tính của MK với XM. Sử dụng 40%(XM+MK) còn làm tăng hệ số hoá mềm so với việc chỉ sử dụng 40%XM (từ 0,77 lên 0,83). Đặc biệt hệ số hoá mềm tăng rất mạnh so với mẫu sử dụng 100%PGB (từ 0,37 lên 0,83). Điều này đã giúp cho mẫu đá thạch cao có khả năng chịu nước. Nguyên nhân là do tác dụng tương hỗ của XM và thạch cao đã làm tăng hệ số hoá mềm, đồng thời với vai trò là phụ gia khoáng hoạt tính, MK đã cải thiện cấu trúc của đá XM và đá thạch cao, giảm nồng độ CH từ đó làm tăng độ bền cho đá thạch cao.

d. Vai trò của phụ gia siêu dẻo đối với chất kết dính thạch cao hỗn hợp

Kết quả nghiên cứu thống kê tại Bảng 7 cho thấy: CP10 có thành phần gồm 60% PGB, 36%XM và 4%MK cho cường độ nén, cường độ uốn và hệ số hoá mềm gần tương đương với CP11 gồm 60%PGB, 34%XM và 6%MK nhưng lại có lượng dùng MK thấp hơn. Do đó CP10 được lựa chọn để thực hiện nghiên cứu này.

Để cải thiện độ đặc chắc, từ đó nâng cao cường độ và hệ số hoá mềm cho đá thạch cao, nghiên cứu sử dụng PGSD để hạ tỷ lệ N/CKD nhào trộn trong khi vẫn đảm bảo độ chảy xòe của hồ. Tỷ lệ N/CKD = 0,3 được lựa chọn sử dụng. TNC được dùng để đối chứng. Kết quả nghiên cứu thể hiện ở Bảng 8, Hình 11, Hình 12.

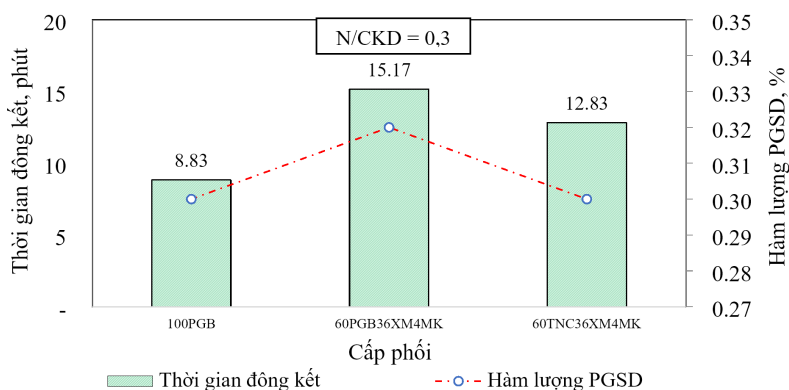
Kết quả nghiên cứu cho thấy:

Sử dụng PGSD nhằm giảm tỷ lệ N/CKD = 0,3 làm tăng mạnh cường độ và hệ số hoá mềm của đá thạch cao. Cụ thể so với mẫu sử dụng 100%PGB thì mẫu sử dụng gồm 36%XM+4%MK thay thế thạch cao làm tăng cường độ thêm 270%, hệ số hoá mềm tăng thêm 0,37.

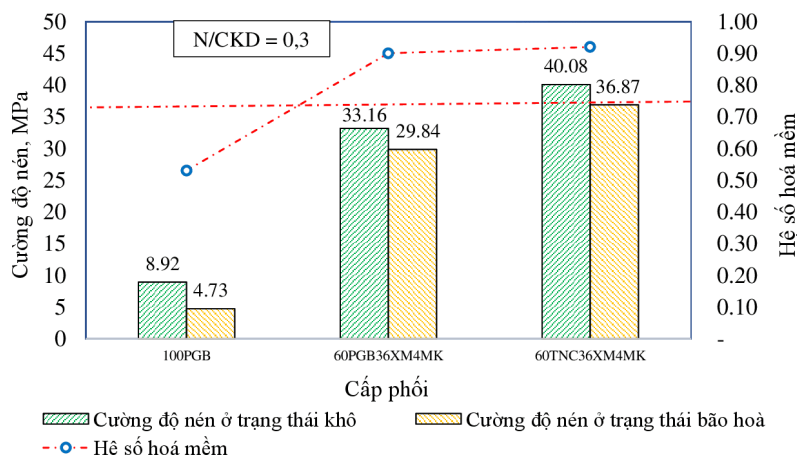
Hỗn hợp chất kết dính sử dụng TNC cần lượng PGSD ít hơn khoảng 7% so với hỗn hợp sử dụng PGB và tương đương với mẫu sử dụng 100%PGB. Kết quả này có quy luật khá phù hợp với kết quả thí nghiệm lượng nước yêu cầu của TNC và PGB. PGSD có xu hướng kéo hơn thời gian đông kết của hồ chất kết dính.

Bảng 8. Cấp phối và kết quả nghiên cứu PGB chịu nước, cường độ cao

TT	Kí hiệu	PGB (%)	XM (%)	MK (%)	Tỷ lệ N/CKD	PGSD (%)	Thời gian đông kết (phút-giây)	Cường độ (MPa)			
								Nén ở trạng thái khô	Uốn ở trạng thái khô	Nén ở trạng thái bão hòa	Hệ số hóa mềm
1	CP1	100	0	0	0,3	0,30	8-50	8,92	1,41	4,73	0,53
2	CP10	60	36	4	0,3	0,32	15-10	33,16	5,21	29,84	0,90
3	CP11	60	36	4	0,3	0,30	12-50	40,08	5,92	36,87	0,92



Hình 11. Vai trò của PGSD đối với thời gian đông kết của PGB



Hình 12. Vai trò của PGSD đối với cường độ và hệ số hoá mềm của PGB

Mẫu đá sử dụng PGB có cường độ nén thấp hơn mẫu sử dụng TNC khoảng 20% và cao hơn rất nhiều so với mẫu sử dụng 100%PGB (khoảng 70%). Mẫu sử dụng PGB có hệ số hoá mềm thấp hơn chút ít so với mẫu sử dụng TNC (0,90 và 0,92) nhưng cao hơn rất nhiều so với mẫu sử dụng 100%PGB (0,53). Như vậy việc sử dụng PGSD để hạ lượng dùng N/CKD đã cải thiện đáng kể cường độ nén và hệ số hoá mềm của mẫu đá thạch cao. Mẫu đá thạch cao hỗn hợp sử dụng 60%PGB, 36%XM và 4%MK chế tạo có cường độ cao, đồng thời có khả năng chịu nước tốt, trong khi mẫu sử dụng 100%PGB không có khả năng chịu nước.

4. Kết luận

- Quá trình nung PG thành chất kết dính thạch cao dạng $\beta\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ được xác định là phù hợp và hiệu quả ở nhiệt độ 160 °C và hằng nhiệt trong 2 giờ.

- Hoàn toàn có thể chế tạo được chất kết dính thạch cao hỗn hợp có khả năng chịu nước, cường độ cao từ hỗn hợp gồm PGB - XM - MK và PGSD. Tỷ lệ thành phần của chất kết dính thạch cao hỗn hợp gồm 60%PGB, 36%XM và 4%MK được coi là hợp lý. Mẫu đá thạch cao hỗn hợp chế tạo có cường độ nén đạt đến 33,16 MPa, hệ số hoá mềm đạt 0,90.

- Sử dụng MK làm tăng không nhiều cường độ (khoảng 10÷15%) và hệ số hoá mềm (khoảng 0,02÷0,05) của PGB. Tuy nhiên XM và hỗn hợp XM-MK làm tăng rõ rệt cường độ nén (có thể đến 200÷22%) và hệ số hoá mềm (khoảng 0,38÷0,45) của mẫu đá thạch cao hỗn hợp, đặc biệt là khi sử dụng thêm PGSD có thể làm cường độ và hệ số hoá mềm tăng mạnh.

- Cường độ nén ở tuổi 7 ngày của mẫu đá thạch cao hỗn hợp chứa PGB thấp hơn khoảng 20%, hệ số hoá mềm thấp hơn không đáng kể so với mẫu đá thạch cao hỗn hợp chứa TNC.

Tài liệu tham khảo

- [1] Tayibi, H., Choura, M., López, F. A., Alguacil, F. J., López-Delgado, A. (2009). [Environmental impact and management of phosphogypsum](#). *Journal of Environmental Management*, 90(8):2377–2386.
- [2] Conklin, C. (1992). *Potential use phosphogypsum and associated risks*. US Environmental Protection Agency.
- [3] Potgieter, J. H., Potgieter, S. S., McCrindle, R. I., Strydom, C. A. (2003). [An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South African phosphogypsum to render it suitable as a set retarder for cement](#). *Cement and Concrete Research*, 33(8):1223–1227.
- [4] Rajkovic, M., Toskovic, D. (2002). [Investigation of the possibilities of phosphogypsum application for building partitioning Walls - elements of a prefabricated house](#). *Acta Periodica Technologica*, (33):71–92.
- [5] Alaa, M. R. (2017). *Phosphogypsum as a construction material*. Building Materials Research and Quality Control Institute. Housing & Building National Research.
- [6] Hân, N. T. (2019). *Nghiên cứu chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp cường độ cao và chịu nước trên cơ sở phế thải photphogypsum*. Luận văn cao học, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội.
- [7] Singh, M., Garg, M., Verma, C. L., Handa, S. K., Kumar, R. (1996). [An improved process for the purification of phosphogypsum](#). *Construction and Building Materials*, 10(8):597–600.
- [8] Al-Oudat, M., Baydoun, S. A., Mohammad, A. (1998). [Effects of enhanced UV-B on growth and yield of two Syrian crops wheat \(*Triticum durum* var. Horani\) and broad beans \(*Vicia faba*\) under field conditions](#). *Environmental and Experimental Botany*, 40(1):11–16.
- [9] Degirmenci, N., Okucu, A., Turabi, A. (2007). [Application of phosphogypsum in soil stabilization](#). *Building and Environment*, 42(9):3393–3398.
- [10] Sindhuja, M., Chandrasekhar, E. V., Rajasekhar, K. (2016). Investigation on Permeability Characteristics of Phosphogypsum Based Concrete. *Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE)*, 13(6): 191–193.
- [11] Zielinski, M., Cyrkiewicz, M. (1994). *Utilization of phosphogypsum in the aspect of environmental protection*.
- [12] A. V. Volzhensky, Y. M. B., Kolokolnikov, B. T. (1973). *Mineral binders*. Moscow, Stroyizdat.
- [13] Quyết định số 393/QĐ-BXD (2019). *Sử dụng thạch cao phospho và thạch cao FGD làm nguyên liệu sản xuất tấm thạch cao*. Chỉ dẫn kỹ thuật.
- [14] Quang, N. V. (2016). *Nghiên cứu chế biến phế thải phosphogypsum làm phân bón và phụ gia cho xi măng*. Luận án tiến sĩ, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
- [15] Ngọc, N. M. (2016). *Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ xử lý chất thải GYP nhà máy DAP để sản xuất thạch cao dùng trong xây dựng*. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Bộ Xây dựng, Trường Đại học Kiến trúc Hà Nội.

- [16] Tuấn, V. Đ., Tiển, T. V., Tú, T. H. (2017). *Báo cáo kết quả xử lý bã thải PG của nhà máy DAP Đình Vũ làm thạch cao điều chỉnh thời gian đông kết cho xi măng pooc lăng*. Hội thảo Viện Vật liệu xây dựng.
- [17] Ân, V. V. T. (2019). *Nghiên cứu ảnh hưởng của thạch cao Phospho từ nhà máy sản xuất phân bón DAP thay thế thạch cao tự nhiên đến các tính chất của xi măng và bê tông*. Đề tài Bộ Giáo dục và Đào tạo, mã số B2017-XDA-14.
- [18] Thuý, T. N. (2018). *Nghiên cứu xử lý bã thải GYPS của nhà máy DAP làm vật liệu xây dựng*. Luận văn cao học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội.
- [19] Châm, T. T., Luân, T. V., Giang, K. T. (2017). *Nghiên cứu sử dụng PG của công ty DAP Đình Vũ làm vật liệu san nền*. Hội thảo Viện Vật liệu xây dựng.
- [20] Lê, V. P., Lâm, N. N., Long, N. T., Bách, N. X., Đạt, V. T., Dũng, T. T. (2021). *Ảnh hưởng của hàm lượng Na_2CO_3 đến cường độ của chất kết dính siêu sun phát sử dụng xi lò cao và thạch cao photpho*. *Tạp chí Khoa học Công nghệ Xây dựng (KHCN XD) - ĐHXDHN*, 15(6V):83–93.
- [21] Châm, T. T., và cs. (2019). *Nghiên cứu sử dụng thạch cao từ nhà máy phân bón DAP và thạch cao FGD làm nguyên liệu sản xuất tấm thạch cao thông thường*. Báo cáo tổng kết đề tài Bộ xây dựng, mã số RD 117-16TX.
- [22] 2682-2020, T. *Xi măng poóc lăng*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [23] TCVN 8827:2020. *Phụ gia khoáng hoạt tính cao dùng cho bê tông và vữa*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [24] TCVN 4506:2012. *Nước cho bê tông và vữa - Yêu cầu kỹ thuật*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [25] TCVN 4030:2003. *Xi măng - Phương pháp xác định độ mịn*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [26] TCVN 6017:2015. *Xi măng - Phương pháp xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [27] TCVN 6016:2011. *Xi măng - Phương pháp thử - Xác định cường độ*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [28] TCVN 11833:2017. *Thạch cao Phospho dùng để sản xuất xi măng*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [29] TCVN 8654:2011. *Phương pháp xác định hàm lượng nước liên kết và hàm lượng sunfua trioxit tổng số*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [30] BS EN 13279-2 (2014). *Gypsum binders and gypsum plasters - Part 2 Test methods*.
- [31] BS EN 13279-1 (2008). *Gypsum binders and gypsum plasters - Part 1 Definitions and Requirements*.
- [32] Đấu, V. Đ., Đại, B. D. (2006). *Giáo trình công nghệ chất kết dính vô cơ*. Nhà xây dựng Xây Dựng, Hà Nội.