



ẢNH HƯỞNG CỦA THẠCH CAO PHỐT PHO ĐẾN CÁC TÍNH CHẤT CƠ LÝ CỦA XI MĂNG POỐC LẮNG PC40

Văn Viết Thiên Ân^{1*}, Cao Chí Hào²

Tóm tắt: Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của chủng loại và hàm lượng thạch cao phốt pho của nhà máy DAP Đình Vũ đến các tính chất cơ lý của xi măng Poóc lăng PC40. Các kết quả nghiên cứu được so sánh tương ứng với xi măng sử dụng thạch cao tự nhiên. Kết quả nghiên cứu cho thấy lượng nước tiêu chuẩn giảm, thời gian đông kết và cường độ nén ở tuổi 3 ngày tăng lên khi tăng lượng dùng thạch cao trong mẫu xi măng. Lượng tạp chất P_2O_5 , F- hòa tan trong thạch cao phốt pho làm giảm lượng nước tiêu chuẩn, giảm cường độ nén ở tuổi sớm và kéo dài thời gian đông kết của xi măng. Có thể thay thế hoàn toàn thạch cao tự nhiên bằng thạch cao phốt pho đã được xử lý để sản xuất xi măng Poóc lăng PC40.

Từ khóa: Xi măng Poóc lăng PC40; thạch cao phốt pho; thạch cao tự nhiên.

Effect of phospho gypsum on properties of Portland cement PC40

Abstract: The present study assessed the effects of type and content of gypsum of Dinh Vu DAP factory on physico-mechanical properties of Portland cement PC40. The results of cements using phosphogypsum were compared to those of cement containing natural gypsum. The results showed that the lower standard consistency decreased, setting times and compressive strength on the third day increased when the quantity of gypsum in the cement was increased. Impurities such as soluble P_2O_5 and F- in phosphogypsum make cement sample have lower standard consistency, early age compressive strength and longer setting times. It is possible to replace natural gypsum by the refined phosphogypsum to produce Portland cement PC40.

Keywords: Portland cement PC40; phospho gypsum; natural gypsum.

Nhận ngày 9/01/2018; sửa xong 6/02/2018; chấp nhận đăng 28/02/2018

Received: January 9th, 2018; revised: February 6th, 2018; accepted: February 28th, 2018



1. Giới thiệu

Thạch cao phốt pho (PG) là chất thải rắn của quá trình sản xuất axit photphoric để phục vụ cho sản xuất phân bón cũng như vật tư hóa chất công nghiệp. Để sản xuất được mỗi tấn axit photphoric sẽ tạo ra khoảng 5 tấn PG phế thải. Ước tính trên thế giới mỗi năm sẽ thải ra khoảng 100 ÷ 280 triệu tấn PG nhưng chỉ 15% trong số đó được tái chế để sử dụng vào các mục đích khác nhau [1]. Thành phần chính trong chất thải rắn từ việc sản xuất phân bón hóa học (DAP) chủ yếu là $CaSO_4$, chiếm hơn 80%. Phần còn lại là nước, Al_2O_3 , SiO_2 và các axit như H_2SO_4 , H_3PO_4 , HF;... [2]. Tại các nước công nghiệp phát triển, nguồn bã thải này được sử dụng để sản xuất thạch cao thay thế thạch cao tự nhiên và đã được ứng dụng trong ngành sản xuất xi măng và xây dựng. Lượng PG còn lại không được xử lý sẽ chiếm một diện tích rất lớn và gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng [3]. Vì thế, việc xử lý chất thải rắn này là rất cần thiết.

Về bản chất, vai trò của thạch cao phốt pho trong xi măng giống với thạch cao tự nhiên. Tuy nhiên, do thạch cao phốt pho có chứa nhiều tạp chất khác nhau như H_2SO_4 ; P_2O_5 ; F-... sẽ ảnh hưởng đến tính chất của xi măng sử dụng thạch cao phốt pho. Ảnh hưởng của thạch cao phốt pho như là phụ gia điều chỉnh đông kết cho xi măng pooc lăng đã được nhiều nghiên cứu quan tâm [4-9]. Kết quả nghiên cứu của Sadiqul Islam và cộng sự [4] cho thấy khi tăng hàm lượng PG chưa xử lý (có hàm lượng tạp chất lớn) từ 2 đến 15% so với clanhke xi măng thì thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của mẫu xi măng đều kéo dài. Trong khi đó, nếu sử dụng PG đã được xử lý thì hàm lượng sử dụng PG càng lớn, thời gian đông kết của mẫu xi măng càng

¹ TS, Khoa Vật liệu xây dựng, Trường Đại học Xây dựng.

² ThS, Công ty CP Tập đoàn Xây dựng Hòa Bình.

* Tác giả chính. E-mail: thien.an.dhxd@gmail.com.

giảm so với mẫu có chứa 2% PG. Thời gian đông kết của mẫu xi măng có chứa 10% PG tương đương với mẫu đối chứng sử dụng thạch cao tự nhiên. Khi tăng hàm lượng PG trong xi măng thì tính công tác của vữa lúc đầu tăng lên nhưng sau đó giảm dần. Mức độ ảnh hưởng đến tính công tác của vữa đối với PG chưa xử lý lớn hơn so với PG đã được xử lý. Đối với cường độ nén ở tuổi 28 ngày, với hàm lượng 2 và 5% PG không xử lý thì không ảnh hưởng nhiều đến cường độ nén nhưng khi tăng hàm lượng lên quá 5% thì cường độ bắt đầu giảm mạnh. Trong khoảng 10% PG đã xử lý thì cường độ nén của mẫu càng tăng khi tăng hàm lượng thạch cao và bắt đầu giảm mạnh ở tỷ lệ 15% thạch cao [4].

Việt Nam không có mỏ đá thạch cao có trữ lượng lớn và chất lượng tốt. Để phục vụ cho ngành sản xuất xi măng, hàng năm nước ta vẫn đang phải nhập khẩu hàng triệu tấn thạch cao từ Lào, Thái Lan, Malaysia và Trung Quốc. Với nhu cầu xi măng tới năm 2020 là khoảng 93-95 triệu tấn/năm (theo quyết định số 1488/QĐ-TTg ngày 29/8/2011 của thủ tướng chính phủ phê duyệt Quy hoạch phát triển công nghiệp xi măng Việt Nam giai đoạn 2011-2020 và định hướng đến năm 2030), ước tính cần khoảng 4,5-5 triệu tấn thạch cao cho sản xuất xi măng. Việc nghiên cứu xử lý bã thải thạch cao thay thế thạch cao tự nhiên trong sản xuất xi măng sẽ là hướng đi đúng đắn, mang lại hiệu quả cao về kinh tế, tiết kiệm diện tích sản xuất, đồng thời cũng góp phần bảo vệ môi trường tránh khỏi ô nhiễm. Tại Việt Nam đã có một số đơn vị sản xuất xi măng tư nhân năng suất nhỏ đã thử nghiệm sử dụng loại thạch cao phốt pho này, tuy vậy hình thức cũng như kết quả thử nghiệm vẫn còn đang kiểm chứng. Công ty xi măng Nghi Sơn cũng đã bước đầu sử dụng sản phẩm thạch cao phốt pho cho các sản phẩm xi măng của mình. Trong Tổng Công ty công nghiệp xi măng, đơn vị Vicem Bút Sơn cũng đã nghiên cứu thử nghiệm sản xuất xi măng sử dụng thạch cao phốt pho được chế tạo từ nguồn thải GYP của Nhà máy sản xuất phân bón DAP-VINACHEM Đình Vũ tại Phòng thí nghiệm và sản xuất bán công nghiệp trên hai chủng loại sản phẩm MC25 và PCB30. Tuy nhiên, các sản phẩm này chỉ dừng lại ở mức thử nghiệm, các nhà máy chưa đưa ra sản phẩm thương mại. Mặt khác, các sản phẩm được nghiên cứu chỉ dừng lại ở các loại xi măng có mác thấp (MC25, PCB30), ảnh hưởng của loại thạch cao phốt pho này đến các tính chất của xi măng Poóc lăng có yêu cầu chất lượng cao hơn còn cần phải nghiên cứu và kiểm chứng.

Nghiên cứu này đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng và chủng loại thạch cao phốt pho đến lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết, độ ổn định thể tích và cường độ nén của xi măng PC40. Các tính chất này của xi măng sử dụng thạch cao phốt pho sẽ được so sánh tương ứng với các tính chất của mẫu xi măng sử dụng thạch cao tự nhiên.



2. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm

2.1 Vật liệu

Nguyên vật liệu sử dụng bao gồm clanke Hoàng Thạch, thạch cao tự nhiên (TCTN), thạch cao phốt pho loại 1 (PG1) và loại 2 (PG2) lấy từ nhà máy DAP Đình Vũ, cát ISO. PG1 là thành phẩm cuối cùng đã được xử lý với các phụ gia + vôi viên + ù để chuyển đổi các thành phần P_2O_5 , Cl-, F- thành các sản phẩm ở dạng không hòa tan nhằm hạn chế các tác động có hại đến xi măng. Trong khi đó, PG2 là bán sản phẩm của quá trình tái chế, được lấy trực tiếp ngay sau công đoạn lọc rửa và tách nước. Sản phẩm PG2 vẫn ở dạng bột mịn. Thành phần hóa của clanhke, các loại thạch cao được đưa ra ở Bảng 1 đến Bảng 4. Nhìn chung, thành phần hóa toàn phần của PG1 và PG2 không khác nhau nhiều vì chúng đều được lấy ở các công đoạn khác nhau sau khi đã qua công đoạn lọc rửa và tách nước để loại bỏ bớt các tạp chất. PG1 và PG2 có hàm lượng F- hòa tan tương ứng là 0,1% và 1,13%; hàm lượng P_2O_5 hòa tan tương ứng là 0,04% và 0,24%. Như vậy, PG2 có hàm lượng F- và P_2O_5 hòa tan cao hơn nhiều so với PG1.

Bảng 1. Thành phần hóa của clanhke

Thành phần hóa	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	MKN
Hàm lượng (%)	64,6	21,9	4,62	3,39	1,18	0,85

Bảng 2. Thành phần hóa của thạch cao tự nhiên (TCTN)

Thành phần hóa	CaO	SO ₃	H ₂ O	CKT
Hàm lượng (%)	31,92	45,49	18,99	1,52

Bảng 3. Thành phần hóa của thạch cao phốt pho loại 1 (PG1)

Thành phần hóa	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O _{ik}
Hàm lượng (%)	29,68	40,73	0,43	9,21	0,19	0,04	16,44
Thành phần hóa	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl-	F-	CKT	MKN
Hàm lượng (%)	0,02	0,03	0,31	10-4	0,006	10,22	18,93

Bảng 4. Thành phần hóa của thạch cao phốt pho loại 2 (PG2)

Thành phần hóa	CaO	SO ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	H ₂ O _{ik}
Hàm lượng (%)	29,40	39,35	0,46	9,16	0,22	0,40	16,47
Thành phần hóa	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Cl-	F-	CKT	MKN
Hàm lượng (%)	0,14	0,03	0,35	-	-	10,34	18,83

2.2 Chế tạo mẫu xi măng PC40

Các mẫu xi măng PC40 được chuẩn bị bằng cách nghiền hỗn hợp clanhke và thạch cao trong máy nghiền bi thí nghiệm với khối lượng vật liệu và thời gian nghiền không đổi giữa các mẻ nghiền. Tỷ lệ thạch cao pha vào đối với clanhke trong các mẫu xi măng được tính toán dựa trên hàm lượng SO₃. 15 mẫu xi măng được chế tạo tương ứng cho 3 loại thạch cao sử dụng được đưa ra trên Bảng 5. Độ mịn của các mẫu xi măng dao động trong khoảng 3010-3360 cm²/g.

Bảng 5. Hàm lượng SO₃ và thạch cao đưa vào trong mẫu xi măng và độ mịn

STT	Hàm lượng SO ₃ (%)	Hàm lượng thạch cao (%)			Tỷ diện tích bề mặt mẫu xi măng (cm ² /g)		
		TCTN	PG1	PG2	TCTN	PG1	PG2
1	1,32	2,9	3,24	3,35	3010	3160	3200
2	1,57	3,55	3,85	3,99	3180	3210	3360
3	1,82	4,0	4,47	4,6	3150	3210	3250
4	2,32	5,1	5,70	5,9	3200	3310	3150
5	2,82	6,2	6,90	7,2	3180	3220	3280

2.3 Phương pháp thí nghiệm

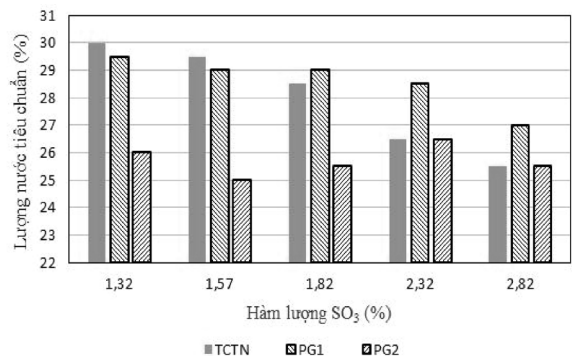
Nghiên cứu sử dụng các tiêu chuẩn TCVN 6017-2015 và TCVN 6016-2011 để thí nghiệm đánh giá các tính chất: độ dẻo tiêu chuẩn, thời gian đông kết, độ ổn định thể tích và cường độ nén của các mẫu xi măng.



3. Vật liệu và phương pháp thí nghiệm

3.1 Ảnh hưởng của thạch cao đến lượng nước tiêu chuẩn

Ảnh hưởng của TCTN, PG1 và PG2 với hàm lượng khác nhau đến lượng nước tiêu chuẩn của xi măng PC40 được đưa ra trên Bảng 6 và Hình 1. Kết quả cho thấy đối với TCTN và PG1 thì càng tăng hàm lượng thạch cao trong xi măng thì lượng nước tiêu chuẩn càng giảm. Mức độ ảnh hưởng của hàm lượng TCTN đến sự giảm lượng nước tiêu chuẩn của xi măng lớn hơn so với PG1. Trong khi đó, lượng nước tiêu chuẩn của xi măng sử dụng PG2 nhìn chung thấp hơn rõ rệt so với TCTN hoặc PG1. Khi thay đổi hàm lượng PG2 trong khoảng thí nghiệm thì lượng nước tiêu chuẩn của xi măng không thay đổi nhiều và không có qui luật rõ ràng (Bảng 6 và Hình 1).


Hình 1. Ảnh hưởng của thạch cao đến lượng nước tiêu chuẩn của PC40

Bảng 6. Lượng nước tiêu chuẩn của PC40 sử dụng các loại thạch cao khác nhau

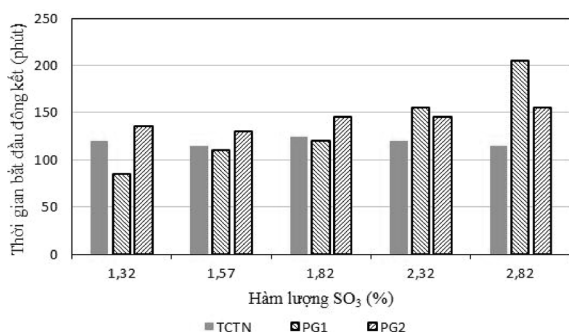
Hàm lượng thạch cao (%)			Hàm lượng SO ₃ (%)	Lượng nước tiêu chuẩn, N _{tc} (%)		
TCTN	PG1	PG2		TCTN	PG1	PG2
2,90	3,24	3,35	1,32	30,0	29,5	26,0
3,55	3,85	3,99	1,57	29,5	29,0	25,0
4,00	4,47	4,60	1,82	28,5	29,0	25,5
5,10	5,70	5,90	2,32	26,5	28,5	26,5
6,20	6,90	7,20	2,82	25,5	27,0	25,5

3.2 Ảnh hưởng của thạch cao đến thời gian đông kết

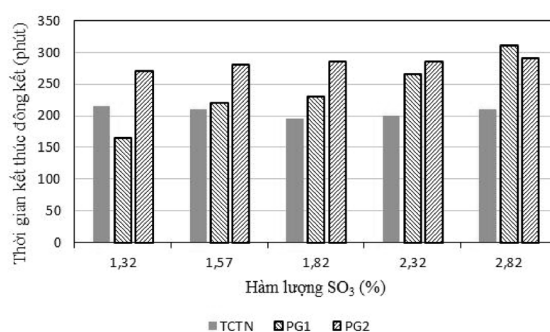
Kết quả thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của xi măng Poóc lăng PC40 với các loại thạch cao khác nhau được đưa ra trên Bảng 7, Hình 2 và 3. Kết quả nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của TCTN đến thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của xi măng là không đáng kể. Nhìn chung, khi tăng hàm lượng thạch cao phốt pho sẽ kéo dài thời gian đông kết của xi măng. Đối với PG1, khi lượng dùng thạch cao thấp (hàm lượng SO₃ = 1,32%), thời gian bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết của mẫu xi măng tương ứng là 85 và 165 phút, ngắn hơn nhiều so với xi măng sử dụng TCTN. Tuy nhiên, khi tăng hàm lượng PG1 thì thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết đều được kéo dài rõ rệt. Khi tăng hàm lượng PG1 đến 2,82% thì thời gian đông kết tương ứng của xi măng đạt đến 205 và 310 phút. Trong khi đó, thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của xi măng có chứa PG2 dài hơn so với mẫu có chứa TCTN hoặc PG1. Mức độ ảnh hưởng của việc thay đổi hàm lượng PG2 đến thời gian đông kết của xi măng không mạnh như đối với PG1 (Bảng 7, Hình 2 và 3).

Bảng 7. Thời gian đông kết của PC40 sử dụng các loại thạch cao khác nhau

Hàm lượng SO ₃ (%)	Thời gian bắt đầu đông kết (phút)			Thời gian kết thúc đông kết (phút)		
	TCTN	PG1	PG2	TCTN	PG1	PG2
1,32	120	85	135	215	165	270
1,57	115	110	130	210	220	280
1,82	125	120	145	195	230	285
2,32	120	155	145	200	265	285
2,82	115	205	155	210	310	290



Hình 2. Ảnh hưởng của thạch cao đến thời gian bắt đầu đông kết của PC40



Hình 3. Ảnh hưởng của thạch cao đến thời gian kết thúc đông kết của PC40

3.3 Ảnh hưởng của thạch cao đến độ ổn định thể tích

Kết quả độ ổn định thể tích của các mẫu xi măng trên Bảng 8 và Hình 4 cho thấy các mẫu xi măng đều có độ ổn định thể tích rất tốt, thấp hơn nhiều so với giá trị 10mm được qui định trong TCVN 2682-2009. Khi tăng hàm lượng sử dụng thạch cao trong xi măng thì độ ổn định thể tích các mẫu xi măng đều giảm. Độ ổn định thể tích của mẫu xi măng sử dụng PG1 tốt nhất trong khi mẫu xi măng sử dụng PG2 cho độ ổn định thể tích kém nhất.

Bảng 8. Độ ổn định thể tích của PC40 sử dụng các loại thạch cao khác nhau

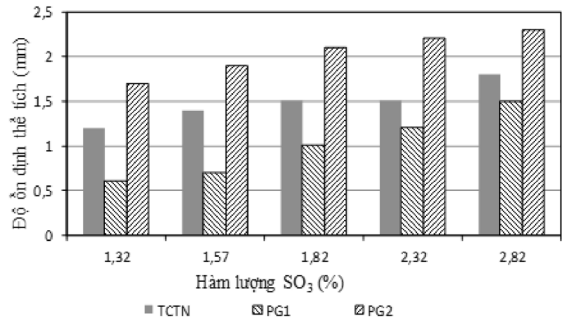
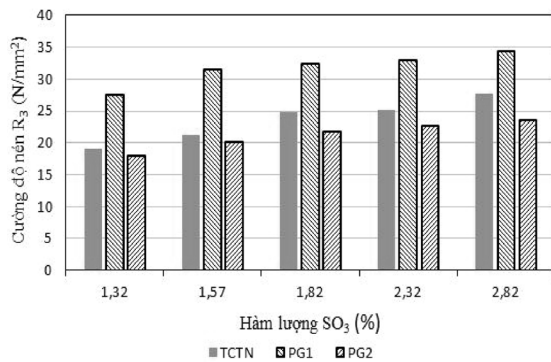
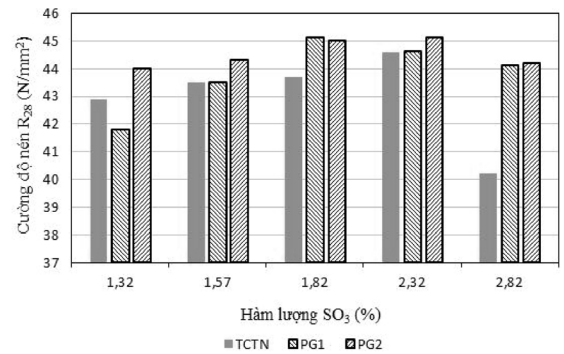
Hàm lượng thạch cao (%)			Hàm lượng SO ₃ (%)	Độ ổn định thể tích (mm)		
TCTN	PG1	PG2		TCTN	PG1	PG2
2,9	3,24	3,35	1,32	1,2	0,6	1,7
3,55	3,85	3,99	1,57	1,4	0,7	1,9
4,0	4,47	4,6	1,82	1,5	1,0	2,1
5,1	5,70	5,9	2,32	1,5	1,2	2,2
6,2	6,90	7,2	2,82	1,8	1,5	2,3

Bảng 9. Cường độ nén của PC40 sử dụng các loại thạch cao khác nhau

Hàm lượng SO ₃ (%)	Cường độ nén R3 (N/mm ²)			Cường độ nén R28 (N/mm ²)		
	TCTN	PG1	PG2	TCTN	PG1	PG2
1,32	19,0	27,6	18,0	42,9	41,8	44,0
1,57	21,3	31,6	20,2	43,5	43,5	44,3
1,82	24,9	32,5	21,8	43,7	45,1	45,0
2,32	25,2	33,0	22,6	44,6	44,6	45,1
2,82	27,7	34,4	23,5	40,2	44,1	44,2

3.4 Ảnh hưởng của thạch cao đến cường độ nén

Kết quả cường độ nén ở tuổi 3 và 28 ngày của xi măng Poóc lăng PC40 với lượng dùng và chủng loại thạch cao khác nhau được đưa ra trên Bảng 9, Hình 5 và 6. Kết quả nghiên cứu cho thấy chỉ riêng 2 mẫu xi măng sử dụng TCTN và PG2 ở mức sử dụng 1,32% SO₃ cho cường độ nén ở tuổi 3 ngày thấp hơn qui định của TCVN 2682-2009 cho xi măng Poóc lăng PC40 là 21 MPa. Ở tuổi sớm (3 ngày), cường độ nén của mẫu xi măng cho thấy khi tăng hàm lượng SO₃ thì tốc độ phát triển cường độ ở tuổi sớm càng tăng. Cường độ ở tuổi 3 ngày của mẫu xi măng sử dụng PG1 cao hơn so với mẫu xi măng sử dụng TCTN và PG2. Mẫu xi măng sử dụng PG2 cho cường độ nén ở tuổi 3 ngày thấp nhất (Bảng 9 và Hình 5). Trong khi đó, cường độ nén ở 28 ngày tuổi của các mẫu xi măng đều đạt trên 40 MPa và không chênh lệch nhiều giữa các mẫu xi măng (Bảng 9 và Hình 6).


Hình 4. Ảnh hưởng của thạch cao đến độ ổn định thể tích của PC40

Hình 5. Ảnh hưởng của thạch cao đến cường độ nén R3 của PC40

Hình 6. Ảnh hưởng của thạch cao đến cường độ nén R28 của PC40

4. Kết luận

Các kết luận có thể được rút ra từ các kết quả nghiên cứu như sau:

- Có thể thay thế hoàn toàn thạch cao tự nhiên bằng thạch cao phốt pho đã xử lý từ nhà máy DAP Đình Vũ với hàm lượng hợp lý trong chế tạo xi măng Poóc lăng PC40 cho các tính chất như lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết, độ ổn định thể tích và cường độ nén thỏa mãn yêu cầu của TCVN 2682-2009: Xi măng Poóc lăng - Yêu cầu kỹ thuật.

- Nhìn chung, khi tăng hàm lượng thạch cao trong xi măng thì lượng nước tiêu chuẩn giảm, thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết tăng, cường độ nén ở tuổi sớm tăng lên nhưng cường độ nén ở 28 ngày tuổi lại không thay đổi nhiều.

- Khi sử dụng thạch cao phốt pho có hàm lượng tạp chất P_2O_5 , F- hòa tan cao hơn sẽ làm giảm lượng nước tiêu chuẩn, kéo dài thời gian đông kết và làm giảm cường độ nén ở tuổi sớm.

- Kết quả nghiên cứu này là tiền đề để thực hiện các nghiên cứu ảnh hưởng của thạch cao phốt pho đến cường độ nén ở tuổi dài ngày và độ bền lâu của xi măng trong các môi trường xâm thực, làm cơ sở cho các cơ sở sản xuất xi măng đẩy mạnh quá trình ứng dụng thạch cao phốt pho thay thế thạch cao tự nhiên./.

Tài liệu tham khảo

1. Leškevičienė V., Nizevičienė D. (2010), "Anhydrite binder calcined from phosphogypsum", *Ceramics-Silikáty*, 54(2):152-159.
2. Nguyễn Hoàng Hào (2012), *Nghiên cứu công nghệ chế biến bã thải Phốt pho của nhà máy DAP Hải Phòng để sản xuất các vật liệu xây dựng*, Báo cáo tổng kết đề tài, Viện hoá học công nghiệp Việt Nam, Bộ Công thương.
3. Central pollution control board-Ministry of Environment & Forests- India (2012), *Guidelines for Management and Handling of Phosphogypsum Generated from Phosphoric Acid Plants*.
4. Islam G.M.S., et al. (2017), "Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement", *Procedia Engineering*, 171:744-751.
5. Mehta P.K., Brady J.R. (1977), "Utilization of phosphogypsum in portland cement industry", *Cement and Concrete Research*, 7(5):537-544.
6. Tabikh A.A., Miller J.R. (1971), "The nature of phosphogypsum impurities and their influence on cement hydration", *Cement and Concrete Research*, 1(6):663-678.
7. Ölmez H., Erdem E. (1989), "The effects of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of Portland cement and trass cement", *Cement and Concrete Research*, 19(3):377-384.
8. Chandara C., et al. (2009), "Use of waste gypsum to replace natural gypsum as set retarders in portland cement", *Waste Management*, 29(5):1675-1679.
9. Bhadauria S.S., Thakare R.B. (2006), "Utilisation of phospho gypsum in cement mortar and concrete", *in Conference on Our word in concrete & structure*, Singapore.