

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

---



**ĐẶNG NGỌC PHƯỢNG**

**NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BÃ THẢI THẠCH CAO  
PHÓTPHO VÀ BƯỚC ĐẦU ỨNG DỤNG ĐỂ LÀM  
PHỤ GIA XI MĂNG**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC**

**Hà Nội- 2023**

BỘ GIÁO DỤC  
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

**Đặng Ngọc Phượng**

**NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH XỬ LÝ BÃ THẢI THẠCH  
CAO PHÓSPHO VÀ BƯỚC ĐẦU ỨNG DỤNG ĐỂ LÀM PHỤ  
GIA XI MĂNG**

**LUẬN ÁN TIÊN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC**

**Mã số: 9. 52. 03. 01**

Xác nhận của Học viện  
Khoa học và Công nghệ



**Nguyễn Thị Trung**

Người hướng dẫn 1  
(Ký, ghi rõ họ tên)

**PGS.TS. Ngô Kim Chi**

Người hướng dẫn 2  
(Ký, ghi rõ họ tên)

**GS.TS. Trần Đại Lâm**

*Hà Nội, 2023*

**LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan đây là công trình nghiên cứu của tôi dưới sự hướng dẫn khoa học của PGS.TS. Ngô Kim Chi và GS.TS. Trần Đại Lâm. Các kết quả nghiên cứu trong luận án là trung thực và chưa được công bố trong bất kỳ công trình khoa học nào khác.

*Hà Nội, ngày 14 tháng 5 năm 2023*

*Tác giả luận án*



**Đặng Ngọc Phương**

## LỜI CẢM ƠN

Tôi xin trân trọng bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc đến PGS. TS. Ngô Kim Chi và GS.TS. Trần Đại Lâm là những người thầy đã tận tình hướng dẫn và tạo mọi điều kiện giúp đỡ tôi trong suốt quá trình hoàn nghiên cứu cũng như hoàn thiện luận án. Tôi xin trân trọng cảm ơn nguồn kinh phí hỗ trợ nghiên cứu sinh từ đề tài nghiên cứu mã số TD 20-17 do PGS. TS. Ngô Kim Chi làm chủ nhiệm và học bổng VALLET năm 2020, năm 2021.

Tôi xin chân thành cảm ơn sự quan tâm, giúp đỡ của Ban Lãnh đạo và tập thể cán bộ, đồng nghiệp tại Viện Hóa học các Hợp chất thiên nhiên đã truyền đạt kiến thức và tạo điều kiện cho tôi trong suốt thời gian học tập.

Tôi xin trân trọng cảm ơn sự giúp đỡ và tạo điều kiện thuận lợi của Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam trong suốt thời gian tôi thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn lãnh đạo và các anh, chị, em công tác tại Phòng Công nghệ Khai thác chế biến tài nguyên thiên nhiên đã luôn nhiệt tình giúp đỡ, động viên, và tạo mọi điều kiện thuận lợi trong suốt quá trình tôi học tập và nghiên cứu.

Đặc biệt, tôi xin được bày tỏ lòng biết ơn chân thành và sâu sắc nhất tới toàn thể những người thân trong gia đình, bạn bè đã động viên để tôi có thể hoàn thiện được luận án này.

Tôi xin trân trọng cảm ơn!

*Hà Nội, ngày 11 tháng 5 năm 2023*

**Tác giả luận án**



**Đặng Ngọc Phượng**

## MỤC LỤC

<b>DANH MỤC CÁC BẢNG.....</b>	<b>viii</b>
<b>MỞ ĐẦU.....</b>	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN.....</b>	<b>4</b>
1.1. Công nghệ sản xuất axit photphoric và phát thải bã thải PG .....	4
1.1.1. Công nghệ sản xuất axit photphoric.....	4
1.1.2. Tính chất của bã thải PG .....	7
1.1.3. Hiện trạng phát thải PG.....	8
1.1.4. Thách thức của vấn đề chất thải thạch cao photpho .....	9
1.2. Vai trò của thạch cao, nghiên cứu ứng dụng PG vào vật liệu xây dựng.....	10
1.3. Các nghiên cứu về loại bỏ tạp chất trong bã thải PG .....	13
1.4. Yêu cầu quy định thạch cao nhân tạo và giới hạn quy định photpho .....	17
1.5. Dạng tồn tại và ảnh hưởng của photpho trong PG tới xi măng.....	18
1.6. Nghiên cứu trong nước về ứng dụng và xử lý PG .....	20
1.7. Cacbonat hóa PG thu nhận nano, micro CaCO <sub>3</sub> .....	21
1.7.1. Tính chất của CaCO <sub>3</sub> và các nghiên cứu tổng hợp nano, micro CaCO <sub>3</sub> .....	21
1.7.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tổng hợp nano, micro CaCO <sub>3</sub> .....	25
1.7.3. Tiềm năng ứng dụng CaCO <sub>3</sub> vào các ngành công nghiệp, xây dựng .....	26
1.7.4. Vai trò của CaCO <sub>3</sub> các chất hóa học trong vữa xi măng, bê tông.....	27
1.7.5. Tiềm năng dùng PG thu giữ CO <sub>2</sub> .....	29
<b>CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU.....</b>	<b>33</b>
2.1. Đối tượng .....	33
2.1.1. Đối tượng nghiên cứu .....	33
2.1.2. Địa điểm lấy mẫu .....	34
2.1.3. Hóa chất thiết bị nghiên cứu .....	34
2.2. Phương pháp nghiên cứu.....	35
2.2.1. Phương pháp xác định hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hòa tan.....	35
2.2.2. Phương pháp xác định hàm lượng P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng số.....	36
2.2.3. Phương pháp xác định hàm ẩm.....	37
2.2.4. Phương pháp xác định hàm lượng nước liên kết .....	37
2.2.5. Phương pháp xác định hàm lượng SO <sub>3</sub> tổng số .....	37
2.2.6. Phương pháp xác định tổng chất hữu cơ TOC.....	38
Tổng chất hữu cơ của mẫu xác định theo TCVN 8941:2011 [107].....	38
2.2.7. Phương pháp xác định hàm lượng kim loại vết trên ICP-OES.....	39
2.2.8. Phương pháp huỳnh quang tia X (XRF) .....	39

2.2.9. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X .....	39
2.2.10. Phương pháp xác định hàm lượng F <sup>-</sup> .....	39
2.2.11. Xác định thành phần nguyên tố C, H, N, S.....	40
2.2.12. Phương pháp hiển vi điện tử quét xạ trường FESEM.....	40
2.2.13. Phương pháp xác định độ an toàn phóng xạ .....	40
2.2.14. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm.....	40
2.2.15. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD).....	42
2.2.16. Phương pháp xác định phân bố kích thước hạt trên thiết bị Zetasizer .....	42
2.2.17. Phương pháp nghiên cứu định tính CaCO <sub>3</sub> trên UV.....	42
2.2.18. Phương pháp kiểm tra thử nghiệm mẫu vật liệu xây dựng .....	42
2.2.19. Phương pháp phân tích và xử lý số liệu .....	43
2.3. Phương pháp thực nghiệm .....	43
2.3.1. Phương pháp nghiên cứu quá trình xử lý P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> và tạp chất.....	45
2.3.2. Quy hoạch thực nghiệm xử lý P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> trong PG làm vật liệu xây dựng.....	47
2.3.3. Phương pháp thu nhận CaCO <sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet.....	47
2.3.4. Phương pháp đồng thời tách tạp và cacbonat hóa bã PG <sub>mới</sub> .....	49
2.3.5. Phương pháp nghiên cứu thử nghiệm trên vữa xi măng.....	51
<b>CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN .....</b>	<b>53</b>
3.1. Kết quả phân tích thành phần hóa học bã thải thạch cao .....	53
3.1.1. Thành phần hóa học bã thải thạch cao nhà máy DAP1 và DAP2.....	53
3.1.2. Các dạng photpho đồng kết tủa.....	56
3.1.3. Thành phần nguy hại trong bã thải PG .....	59
3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ tạp chất với axit sunphuric.....	60
3.2.1. Nghiên cứu loại bỏ photpho.....	60
3.2.2. Nghiên cứu quá trình và kỹ thuật rửa bã thải thạch cao .....	65
3.2.3. So sánh khả năng loại bỏ oxit kim loại của các kỹ thuật rửa.....	66
3.2.4. Khảo sát hiệu quả loại bỏ tạp khác .....	68
3.2.5. Các dạng tồn tại của thạch cao.....	69
3.2.6. Đánh giá hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG.....	75
3.2.7. Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình loại bỏ P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	75
3.3. Nghiên cứu thu nhận CaCO <sub>3</sub> kích thước hạt nanomet, micromet .....	82
3.3.1. Theo dõi quá trình phản ứng.....	82
3.3.2. Quan sát các mẫu CaCO <sub>3</sub> trên máy so quang .....	84
3.3.3. Nhận diện CaCO <sub>3</sub> trên nhiễu xạ tia X.....	85
3.3.4. Kích thước hạt CaCO <sub>3</sub> trên DLS.....	87

3.3.5. Kết quả đo SEM.....	88
3.3.6. Hiệu suất thu nhận $\text{CaCO}_3$ và tiềm năng giữ $\text{CO}_2$ của bã thải PG.....	89
3.4. Cacbonat hóa $\text{PG}_{\text{mới}}$ đồng thời tách tạp chất.....	92
3.4.1. Thành phần hóa học của $\text{PG}_{\text{mới}}$ trước và sau xử lý.....	92
3.4.2. So sánh mẫu sau xử lý có cacbonat hóa và không cacbonat hóa $\text{PG}_{\text{mới}}$ .....	93
3.4.3. Các phản ứng xảy ra khi cacbonat hóa $\text{PG}_{\text{mới}}$ có mặt $\text{NaOH}$ , $\text{CO}_2$ .....	96
3.4.4. Bước đầu nghiên cứu thủy hóa vữa xi măng.....	98
3.5. Thử nghiệm thạch cao sau xử lý trên vữa xi măng.....	104
<b>KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>109</b>
<b>1. KẾT LUẬN.....</b>	<b>109</b>
<b>2. KIẾN NGHỊ.....</b>	<b>110</b>
<b>NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN.....</b>	<b>111</b>
<b>PHỤ LỤC.....</b>	<b>124</b>

## DANH MỤC CÁC CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu	TIẾNG ANH	TIẾNG VIỆT
Afm	Monosulfoaluminate	Hydro canximonosulfo aluminat
Aft	Ettringite	Ettringit
AH	Anhydrite calcium sulfat	CaSO <sub>4</sub> – Anhydrit
BAT	Best Availble Technology	Công nghệ sẵn có tốt nhất
CH/Ca(OH) <sub>2</sub>	Calcium hydroxide	Canxi hydroxit
CaSO <sub>4</sub>	Calcium sulfat	Canxi sunphat
CaCO <sub>3</sub>	Calcium carbonate	Canxi cacbonat
C <sub>3</sub> A	Tricalcium aluminate	Tricanxi aluminat
C-S-H	Calcium silicate hydrate	Hydro silicat canxi
DAP	Diammonium phosphate plant	Nhà máy diammonium photphat
DH	Dihydrate calcium sulfat	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O – Dihydrat
EDX	Energy-dispersive X-rays	Tán xạ năng lượng tia X
HDH	Hemi-dihydrate	Hemi-dihydrat
HH	Hemihydrate calcium sulfat	CaSO <sub>4</sub> .0.5 H <sub>2</sub> O- Hemihydrat
HNO <sub>3</sub>	Nitric acid	Axit nitric
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Orthophosphoric acid	Axit photphoric
HRC	Hemihydrate recrystalliation	Quá trình tái kết tinh
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfuric acid	Axit sunphuric
ICP	Inductively coupled plasma	Quang phổ phát xạ plasma
L/R	Liquid/Solid	Lỏng/rắn
MCPM	Monocalcium phosphate monohydrate	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
MCPA	Monocalcium phosphate anhydrous	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
NPs/MPs CaCO <sub>3</sub>	Nano, micro CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet
PC	Portland cement	Xi măng poóc lăng



$P_2O_{5ts}$	Total phosphorus pentoxide	Photpho tổng số
P	Phosphorus	Photpho
$P_2O_{5ht}$	Dissolve phosphorus pentoxide	Photpho hòa tan
PG	Phosphogypsum waste	Bã thải PG Bã thải thạch cao photpho
TGA	Thermogravimetric analysis	Phân tích nhiệt khối lượng

## DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1. 1. So sánh các công nghệ sản xuất axit phosphoric bằng quá trình ướt [10].....	6
Bảng 1. 2. Phát thải PG một số nước trên thế giới .....	8
Bảng 1.3. Thông số và ngưỡng quy định đối với PG .....	17
Bảng 1. 4. Dạng tồn tại và độ tan của một số dạng muối photphat [64, 65].....	19
Bảng 1. 5. Các tính chất vật lý, hóa lý của canxit.....	22
Bảng 2.1. Các mẫu thí nghiệm với PG <sub>mới</sub> DAP1 sau xử lý .....	50
Bảng 3. 1. Thành phần hóa học trong bã thải PG nhà máy phân bón DAP1, DAP2.....	53
Bảng 3. 2.a Thành phần photpho trong PG Việt Nam và so sánh quốc tế [129,73].....	57
Bảng 3.2 b. Cường độ nhiễu xạ các dạng photpho quan sát trên XRD.....	57
Bảng 3.2 c. Cường độ nhiễu xạ các dạng photpho quan sát trên XRD.....	58
Bảng 3.3. Khảo sát số lần rửa nước .....	65
Bảng 3.4. Ảnh hưởng của lượng Ca(OH) <sub>2</sub> .....	66
Bảng 3. 5. Kết quả phân tích photpho sau trung hòa .....	66
Bảng 3. 6. Hiệu quả xử lý tạp chất SiO <sub>2</sub> trên XRD .....	69
Bảng 3. 7. Hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG sau xử lý .....	75
Bảng 3. 8. Các mức thí nghiệm của các biến công nghệ .....	75
Bảng 3.9. Bố trí thí nghiệm theo giá trị mã hóa của quá trình loại bỏ P .....	76
Bảng 3. 10. Hệ số hồi quy mô hình đa thức bậc hai với hiệu suất loại bỏ photpho .....	77
Bảng 3.11. Giá trị các hàm mục tiêu tại điều kiện lý thuyết và thực tế.....	81
Bảng 3.12. So sánh kết quả nghiên cứu và tổng hợp peaks CaCO <sub>3</sub> trên UV .....	85
Bảng 3.13. Hiệu suất thu nhận Ca(OH) <sub>2</sub> từ PG <sub>xử lý</sub> .....	90
Bảng 3.14. Thành phần hóa học PG <sub>mới</sub> và PG sau thử nghiệm tại DAP1.....	92
Bảng 3.15. Cường độ nhiễu xạ tia X của CaCO <sub>3</sub> các mẫu PG <sub>mới</sub> sau xử lý.....	93
Bảng 3.16. Tín hiệu phổ XRD của PG <sub>mới</sub> và sau xử lý M1, M2, M3 .....	94
Bảng 3.17. Tỷ lệ [OH <sup>-</sup> ]/[Ca <sup>2+</sup> ] trong thực nghiệm cacbonat hóa PG.....	96
Bảng 3.18. Cường độ tín hiệu AFt vữa xi măng .....	100
Bảng 3.19. Cường độ tín hiệu nhiễu xạ của CaCO <sub>3</sub> và cường độ nén vữa xi măng .....	100
Bảng 3.20. So sánh cường độ nén của mẫu vữa xi măng sử dụng PG sau xử lý .....	101
Bảng 3.21. Kết quả thành phần hóa học thạch cao sau xử lý .....	104
Bảng 3.22. Thử nghiệm xi măng tại công ty cổ phần Thạch Cao Đình Vũ.....	105
Bảng 3.23. Kết quả thời gian đông kết và chênh lệch thời gian đông kết .....	105
Bảng 3.24. Cường độ nén và độ giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng.....	106
Bảng 3.25. Kết quả thí nghiệm trên mẫu xi măng tại Viện vật liệu xây dựng.....	107
Bảng 3. 26. Thử nghiệm PTN và nghiên cứu Vật liệu xây dựng LAS-115.....	108

## DANH MỤC CÁC HÌNH

Hình 1. 1. Quá trình công nghệ dihydrat .....	5
Hình 1. 2. Xu hướng công nghệ nghiên cứu PG làm phụ gia xi măng [41] .....	11
Hình 1. 3. Ảnh SEM của một số dạng tinh thể $\text{CaCO}_3$ .....	22
Hình 1. 4. Xu hướng công nghệ điều chế nano $\text{CaCO}_3$ từ bã thải PG.....	23
Hình 2. 1.a Ảnh bãi chôn lấp, PG <sub>mới</sub> , PG <sub>cũ</sub> nhà máy DAP1 .....	33
Hình 2.1b. Sơ đồ nghiên cứu chung của luận án .....	34
Hình 2. 2. Phương trình đường chuẩn phân tích photpho (mg/l).....	36
Hình 2. 3a. Sơ đồ nghiên cứu xử lý PG với tác nhân axit sunphuric.....	43
Hình 2.3b. Sơ đồ nghiên cứu xử lý PG với nước.....	44
Hình 2. 4. Sơ đồ thực nghiệm loại $\text{P}_2\text{O}_5$ và tạp chất khác trong PG.....	45
Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp $\text{CaCO}_3$ kích thước nanomet, micromet .....	48
Hình 3. 1. Phổ EDX ảnh SEM của mẫu bã thải PG <sub>cũ</sub> DAP1 trước xử lý .....	55
Hình 3. 2. Phổ XRD của bã thải PG <sub>cũ</sub> DAP1 trước xử lý.....	55
Hình 3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) đến loại bỏ photpho .....	61
Hình 3. 4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy đến loại bỏ photpho.....	62
Hình 3. 5. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến khả năng loại bỏ photpho.....	62
Hình 3. 6. Ảnh hưởng của nồng độ axit sunphuric đến hiệu quả loại bỏ photpho .....	63
Hình 3.7. Hiệu quả loại bỏ photpho của axit sunphuric theo nhiệt độ và nồng độ .....	64
Hình 3.8. Độ tan của $\text{CaSO}_4$ trong $\text{H}_2\text{SO}_4$ theo nhiệt độ và nồng độ .....	65
Hình 3.9. So sánh khả năng loại bỏ tạp chất giữa các kỹ thuật rửa.....	67
Hình 3.10. Hiệu quả loại bỏ các tạp chất khác trong quá trình xử lý PG .....	68
Hình 3.11. Phổ XRD của mẫu C1.....	70
Hình 3.12. XRD của C1a và C1b.....	70
Hình 3. 13. Phổ XRD của PG <sub>cũ</sub> , C1, C1c .....	71
Hình 3. 14. Phổ XRD của PG <sub>mới</sub> sau xử lý (tỷ lệ HH 42,36%, DH 56,6%) .....	72
Hình 3.15. XRD của mẫu sau xử lý chứa AH 97,18 % -99 %, HH 0 - 2,76 % .....	74
Hình 3.16. Biểu đồ thực nghiệm và dự đoán, phân bố ngẫu nhiên của Y .....	78
Hình 3.17. Bề mặt đáp ứng của các cặp yếu tố công nghệ lên hàm mục tiêu.....	80
Hình 3. 18. Điều kiện tối ưu .....	81
Hình 3.19. Biến thiên pH theo thời gian ( $\text{Ca(OH)}_2$ 0,3 M, 90 ml $\text{CO}_2$ /phút).....	83
Hình 3.20. Biến thiên pH theo thời gian ( $\text{Ca(OH)}_2$ 0,3 M, 44°C) .....	83
Hình 3.21. Biến thiên pH quá trình sục khí (44°C, 90 ml $\text{CO}_2$ /phút) .....	83
Hình 3. 22. Phổ hấp thụ UV $\text{CaCO}_3$ thương mại.....	84
Hình 3. 23. Phổ hấp thụ UV của $\text{CaCO}_3$ theo nhiệt độ tại nồng độ $\text{Ca(OH)}_2$ ban đầu 0,3 M, tốc độ sục khí 60 ml $\text{CO}_2$ /phút .....	84
Hình 3.24. Phổ hấp thụ UV của $\text{CaCO}_3$ tại nồng độ $\text{Ca(OH)}_2$ ban đầu 0,3 M, 44°C .....	85
Hình 3.25. Phổ XRD của PG, $\text{Ca(OH)}_2$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	86
Hình 3.26. Phổ XRD của $\text{CaCO}_3$ thu nhận.....	86
Hình 3. 27. Kích thước $\text{CaCO}_3$ tại $\text{Ca(OH)}_2$ (a) 0,1 M, (b) 0,3 M, (c) 0,5 M.....	88
Hình 3. 28. Ảnh SEM $\text{CaCO}_3$ thu nhận tại nồng độ $\text{Ca(OH)}_2$ khác nhau.....	89
Hình 3.29. Ảnh SEM của PG <sub>mới</sub> trước xử lý.....	92
Hình 3.30. Phổ nhiễu xạ tia X của PG <sub>mới</sub> .....	93

Hình 3. 31. Tín hiệu $\text{CaCO}_3$ mẫu PG sau xử lý (M1, M2, M3).....	94
Hình 3.32a. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu PG <sub>mới</sub> sau xử lý (M1, M2, M3) .....	95
Hình 3.32b. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu PG <sub>mới</sub> sau xử lý (M2, M21, M22) .....	95
Hình 3. 33. Ảnh SEM của PG sau xử lý (a)M1, (b)M2, (c)M3, (d)M21, (e)M22.....	97
Hình 3. 34. Ảnh SEM (a) M1V, (b) M2V nhận dạng rõ AFt (c) M3V .....	102
Hình 3. 35. Phổ XRD vữa xi măng MoV, M1V, M2V, M3V .....	102
Hình 3. 36. Phổ DTA-TG của vữa xi măng M1V .....	103
Hình 3. 37. Phổ DTA-TG của vữa M2V .....	103

## MỞ ĐẦU

Cùng với tốc độ phát triển kinh tế ngày càng nhanh, sự tiêu thụ các nguồn tài nguyên thiên nhiên ngày một cạn kiệt để đáp ứng nhu cầu của con người ngày càng tăng. Khi dân số và tốc độ đô thị hóa tăng lên thì nguồn vật liệu xi măng cần dùng phục vụ đời sống con người càng nhiều. Với mục tiêu phát triển bền vững, cần giảm thiểu nguồn bã thải thạch cao photpho (PG) và tăng cường tái chế chất thải làm nguyên liệu đầu vào trong ngành xây dựng, là nhiệm vụ được quan tâm bởi nhiều học giả toàn cầu. Việc đưa bã thải PG vào sản xuất xi măng được xem là một trong những giải pháp tiềm năng để giải quyết vấn đề chất thải này.

Bã thải PG là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất axit  $H_3PO_4$ . Lượng PG tồn đọng ngày càng nhiều tại các bãi thải làm giảm diện tích của các nhà máy và có khả năng gây sự cố môi trường do tràn bãi thải, xử lý bã thải PG vẫn là vấn đề nóng ở Việt Nam và thế giới [1]. Tại Việt Nam hơn 10 triệu tấn PG tại bãi chứa, và mỗi năm Việt Nam có khoảng gần 3 triệu tấn PG thải ra từ quá trình sản xuất phân bón hóa chất của các nhà máy phân bón DAP Đình Vũ, DAP Lào Cai và Bắc Giang.

Tuy nhiên, do sự có mặt của các tạp chất, việc tận dụng PG trong sản xuất xi măng bị hạn chế nên phương pháp tiên xử lý để loại bỏ tạp chất là cần thiết. PG chứa hàm lượng tạp chất như axit  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  tự do, muối photphat, muối florid và các chất hữu cơ gắn trên bề mặt tinh thể PG. PG có hàm lượng canxi sunphat cao nên thường đưa vào tái sử dụng cho mục đích xây dựng, tuy nhiên do sự tồn tại của tạp chất trong bã thải PG làm ảnh hưởng đến quá trình sử dụng nên hiện nay tỉ lệ tái sử dụng chỉ chiếm dưới 15% trên toàn thế giới [2], nên cần nghiên cứu xử lý các tạp chất trong PG trước khi đưa vào ứng dụng.

Do đó, các nhà khoa học đã tiến hành nhiều nghiên cứu để loại bỏ tạp chất trong PG. Việc loại bỏ các tạp chất photpho và photpho đồng kết tủa trong quá trình tiên xử lý có ý nghĩa quan trọng đến tận dụng PG vào xi măng. Hàm lượng photpho cao trong PG làm kéo dài thời gian đông kết khi sử dụng PG làm chất chậm đông. Theo yêu cầu của quy chuẩn Việt Nam về phụ gia dùng cho sản xuất xi măng thì hàm lượng photpho hòa tan và photpho tổng số trong PG phải nhỏ hơn 0,1 % và 0,7 % tương ứng, theo tiêu chuẩn Ấn Độ thì tổng photpho cần tối thiểu là 0,4 %. Do các tác nhân axit có khả năng phá vỡ liên kết của tạp chất và thạch cao, đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ tạp chất photpho, tuy nhiên axit dư sau xử lý sẽ làm chậm

quá trình thủy hóa xi măng, ảnh hưởng đến việc sử dụng thạch cao sau xử lý vào công nghiệp xi măng [3]. Do đó, cần phát triển một phương pháp để loại bỏ photpho, photpho đồng kết tủa và các tạp chất hữu cơ (TOC) đạt yêu cầu với nguyên liệu sẵn có và không ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất vữa xi măng. Trong đó axit sunphuric là một tác nhân sẵn có tại nhà máy DAP Đình Vũ dùng trong quá trình sản xuất  $H_3PO_4$ . Bã PG sau khi được xử lý với axit tiếp tục trung hòa với CaO thu nhận  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  hoặc cacbonat hóa với NaOH sục khí  $CO_2$  để chuyển hóa PG sang  $CaCO_3$  kích thước nanomet, micromet định hướng ứng dụng làm phụ gia xi măng với mục đích cải thiện tính chất cơ lý của xi măng.

Nghiên cứu xử lý và tăng cường khả năng tái chế PG trong lĩnh vực xây dựng và tổng hợp, tái chế vật liệu vẫn luôn thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới và tại Việt Nam [2, 4-7] nhưng việc xử lý và tận dụng bã thải PG tại các nhà máy phân bón trên thế giới và tại Việt Nam vẫn gặp nhiều khó khăn, do vậy cần tiếp tục nghiên cứu cơ sở khoa học quá trình xử lý bã thải PG và tận dụng PG nhà máy phân bón tại Việt Nam vào làm vật liệu xây dựng.

Từ những vấn đề trên, để tăng cường cơ sở khoa học trong việc đưa bã thải PG vào ứng dụng làm phụ gia xi măng nói riêng, vật liệu xây dựng nói chung chúng tôi lựa chọn đề tài luận án “Nghiên cứu quá trình xử lý bã thải thạch cao photpho và bước đầu ứng dụng để làm phụ gia xi măng”. Luận án có ý nghĩa và tạo cơ sở khoa học để tận dụng tài nguyên thiên nhiên từ bã thải PG vào tái sử dụng và tổng hợp vật liệu định hướng cho ngành xây dựng .

***Mục tiêu nghiên cứu:***

+ Nghiên cứu quá trình loại bỏ photpho và tạp chất trong bã thải PG - sản phẩm phụ của nhà máy phân bón đạt tiêu chuẩn làm phụ gia xi măng theo TCVN 11833:2017

+ Nghiên cứu quá trình cacbonat hóa bã thải PG sau khi đã loại bỏ tạp chất để thu nhận nano, micro  $CaCO_3$  định hướng làm phụ gia xi măng, vật liệu xây dựng

+ Nghiên cứu bước đầu ứng dụng thạch cao đã loại bỏ tạp chất định hướng làm phụ gia xi măng.

***Nội dung nghiên cứu của Luận án gồm:***

(1) Nghiên cứu đặc điểm, thành phần hóa học bã thải PG cũ lấy trên bãi chôn lấp (PG<sub>cũ</sub>) và bã thải PG mới phát sinh trên dây chuyền (PG<sub>mới</sub>) của nhà máy phân bón DAP1 và DAP2;

(2) Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình loại bỏ photpho trong bã thải PG lấy trên bãi của nhà máy DAP1 (PG<sub>cũ</sub>) làm phụ gia xi măng đáp ứng theo TCVN 11833:2017;

(3) Nghiên cứu thu nhận CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet từ PG trên bãi sau khi loại bỏ tạp chất (PG<sub>cũ</sub> sau loại bỏ tạp chất);

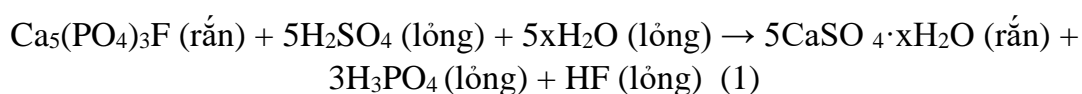
(4) Nghiên cứu xử lý bã thải mới (PG<sub>mới</sub>), bước đầu nghiên cứu ứng dụng bã thải PG mới sau xử lý trên vữa xi măng;

## CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

### 1.1. Công nghệ sản xuất axit photphoric và phát thải bã thải PG

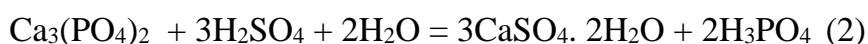
#### 1.1.1. Công nghệ sản xuất axit photphoric

Phương pháp sản xuất axit photphoric được sản xuất trong công nghiệp theo quá trình ướt hoặc quá trình khô, trong đó phương pháp ướt là chủ yếu. Axit photphoric được sản xuất theo phương pháp ướt là sản phẩm chính của quá trình phản ứng giữa quặng apatit và axit sunphuric. Quá trình này được sử dụng rộng rãi để sản xuất axit photphoric và canxi sunphat tồn tại chủ yếu là dạng thạch cao ngậm hai nước ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (DH). Cơ chế sản xuất axit photphoric trong quá trình sản xuất ướt theo phản ứng số 1 [8, 9].

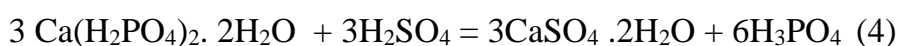


Canxi sunphat là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất axit photphoric [8, 9] tùy thuộc vào điều kiện nhiệt độ và nồng độ  $\text{P}_2\text{O}_5$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  của quá trình công nghệ sản xuất  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mà thạch cao tồn tại dạng thạch cao khan (Anhydrit- $\text{CaSO}_4$ ,  $x=0$ ) (AH), thạch cao ngậm nửa phân tử nước (Hemihydrat-  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ ) (HH), thạch cao ngậm hai phân tử nước (Dihydrat -  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) hoặc là kết hợp của các dạng kết tinh ở một điều kiện cụ thể.

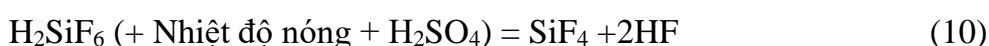
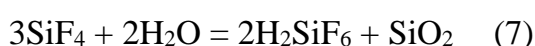
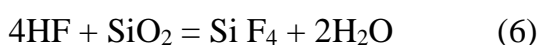
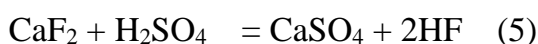
*Nguyên lý hóa học cơ bản trong quá trình sản xuất là quá trình phân hủy quặng apatit với axit sunphuric tạo axit photphoric và bã thải PG*



Phản ứng này diễn ra theo hai bước:

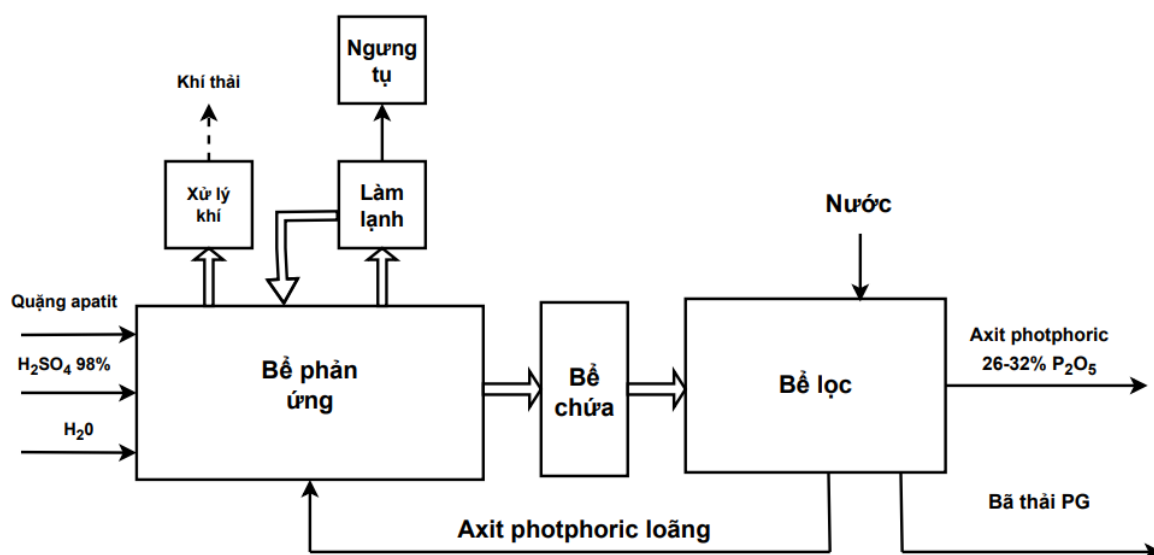


Ngoài phản ứng chính này, còn có một số phản ứng phụ diễn ra, quan trọng nhất là:





Hiệu quả thu  $P_2O_5$  từ quặng cho thấy tính năng kỹ thuật của quy trình công nghệ sản xuất khi  $P_2O_5$  bị mất do tồn dư photpho trong bã thải PG nhiều, do không thu hồi được, do đồng kết tủa, do quặng photphat không phản ứng hết, do tiếp xúc giữa quặng photphat và axit sunphuric chưa hợp lý. Hình thức hao hụt do photpho trong bã thải PG tồn tại ở dạng kết tinh trong thạch cao. Khi thạch cao kết tinh, không giống như canxi sunphat tinh khiết, một lượng  $HPO_4^{2-}$  (ion photphat) nhất định thay thế cho  $SO_4^{2-}$  (ion sunphat) trong mạng lưới tinh thể. Dicanxi photphat kết tinh theo cùng canxi photphat và có đặc tính kết tinh gần giống nhau. Sự hao hụt photpho này càng lớn khi sử dụng dung dịch có nồng độ CaO cao và nồng độ  $H_2SO_4$  thấp trong phân huỷ quặng. Hình 1.1 mô tả quy trình công nghệ Dihydrat.



Hình 1. 1. Quá trình công nghệ dihydrat

Quá trình hình thành bã thải thạch cao trải qua 4 giai đoạn trong quy trình ươm sản xuất  $H_3PO_4$  từ quặng apatit gồm nghiền quặng tạo bùn, phản ứng phân huỷ, lọc và cô đặc  $H_3PO_4$ .

*Lượng bã thải PG:* Bã thải PG hình thành với khối lượng rất lớn, trung bình mỗi tấn  $P_2O_5$  sản xuất ra sẽ sinh ra 4- 5 tấn bã thải PG. Chất thải này hiện lưu chứa trong bãi chứa và có tiềm năng sử dụng thay thế thạch cao tự nhiên.

Tại Việt Nam, hai nhà máy sản xuất phân bón DAP đều sử dụng công nghệ Dihydrat sản xuất axit  $H_3PO_4$  theo công nghệ ươm kèm theo lượng bã thải thạch cao lớn và hiệu suất thu hồi  $P_2O_5$  thấp và cần các biện pháp xử lý bã thải PG để sử dụng cho sản xuất vật liệu xây dựng.

Bảng 1. 1. So sánh các công nghệ sản xuất axit phosphoric bằng quá trình ướt [10]

Các hệ số	Quá trình Dihydrat	Quá trình Hemihydrat	Quá trình tái kết tinh	Quá trình Dihydrat/Hemihidrat	Quá trình Hemi/Dihydrat
Đá photphat	40% 100 Mesh	Khô, 100% 1 mm	Khô, mịn hơn DH	Khô, 100% 0,5 mm	Khô, 100% 1 mm
Hiệu quả bánh lọc	95-97%	90-94%	98-99%	99%	98-99%
Mất mát khác	0,5-1%	1-3%	0,5-1%	0,5-1%	0,5-1%
Thu hồi P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	93,5- 96,5%	88-93%	95-97%	98-99%	98%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tạo thành	2,5-3 tấn	3-3,5 tấn	2,5-3 tấn	2,3-2,7 tấn	2,4-2,8 tấn
Sử dụng H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> loãng	Có	90-95% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	60% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	70-80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Có
Nhiệt độ phản ứng (°C)	70-85	85-100	85-100	65-70	90-100
Nhiệt độ kết tinh (°C)	-	-	50-60	90-100	50-65
Mức độ dễ vận hành	Dễ	Lưu ý quá trình lọc	Dễ	Có thể cần kết tinh axit	Cần kiểm soát
Chất lượng sản phẩm		1,5% SO <sub>3</sub> ,40-48 % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub> cao, 40-45% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub> thấp, chất hữu cơ thấp, 35-38% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,5% SO <sub>3</sub> , 40-45% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Chất lượng gypsum	Chất lượng thấp	Không sạch	Sạch	Sạch	Sạch

Hai quy trình chính riêng biệt để sản xuất axit photphoric, đó là quy trình dihydrat và quy trình hemi-hydrat. Sự kết hợp của quá trình dihydrat và hemi-hydrat cũng được sử dụng để sản xuất axit photphoric nhằm đạt được mức độ thu hồi  $P_2O_5$  cao hơn. Quá trình DH vẫn phổ biến nhất bởi vì quá trình này dễ vận hành và phù hợp với nhiều loại quặng photphat, 80% PG tạo ra trong quá trình DH [9, 11, 12] công nghệ hemi-hydrat (HH) sản xuất  $H_3PO_4$  hạn chế do điều kiện vận hành khắc khe, khó hơn, nhược điểm của quá trình DH là tạo ra photpho đồng kết tủa trong  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , do đó làm mất 4-6 %  $P_2O_5$  và chất lượng  $P_2O_5$  sản phẩm thấp chiếm 28-32%, tạp chất trong PG cao (bảng 1.1).

### **1.1.2. Tính chất của bã thải PG**

Tính chất của bã thải PG phụ thuộc bản chất loại quặng tự nhiên và công nghệ được áp dụng, hiệu quả hoạt động của nhà máy, phương pháp xử lý và thời gian xử lý, vị trí mẫu và độ sâu của bãi chôn lấp PG [13].

PG là vật liệu dạng bột, hầu như không có khả năng tạo hình, thành phần chính là  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , hàm lượng thạch cao trên thế giới cao ( $> 90\%$ ) [14, 15]. Do các lỗ rỗng trong PG còn dư axit photphoric, axit sunphuric và hydrofloric nên đây là một dạng sản phẩm phụ có tính axit ( $pH < 3$ ). PG sau băng tải lọc thường chứa hàm lượng ẩm 25-30%. Hàm lượng nước tự do thay đổi lớn theo thời gian rút nước của PG tại bãi lưu chứa và điều kiện thời tiết. Độ tan của PG phụ thuộc vào pH, PG tan tốt trong nước muối (khoảng 4,1 g/l) [16]. Ti khối của PG đạt 2,27 đến 2,40  $g/cm^3$  và tỉ trọng đồ đồng là 0,9 và 1,7  $g/cm^3$  [17]. PG có kích cỡ hạt có đường kính 0,250 - 0,045 mm ưu thế và phụ thuộc vào nguồn quặng photphat và điều kiện phản ứng [9]. Milos, Dragan (2003) thấy PG có cấu trúc tinh thể rõ ràng, chủ yếu là hình thoi và dạng sáu cạnh [18]. Ảnh hiển vi điện tử thể hiện sự đồng nhất và sự sắp xếp đồng lạng trụ PG, cấu trúc tinh thể hình thoi và tinh thể trục giao định hình. Thành phần của quặng khoáng photpho, được mô tả trong các nghiên cứu quan trọng ảnh hưởng lớn bởi quặng apatit florua [ $Ca_{10}F_2(PO_4)_6 \cdot CaCO_3$ ], quặng sắt goethite ( $FeOOH$ ) và thạch anh, với khoáng nhôm photphat, anata,  $Fe_3O_4$ , monazite và barit. Kim loại nặng và các nguyên tố vết như Cd và Ni cũng được phát hiện. Quặng photphat có tính phóng xạ, chủ yếu là  $U^{238}$  và  $Th^{232}$  [19, 20].

Theo Taha, Seals, 1992 [21] thành phần chính của PG là  $CaO$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $P_2O_5$  và F, kim loại vết (Asen, Đồng, Bari, Cd, Chì, Thủy ngân, Selen,

Crom) cũng có trong một số loại PG. PG có tổng lượng Ag, Au, Cd, Se, Sr cao và nguyên tố hiếm Y, Ln. PG của bang Florida - Mỹ có thành phần Sb và As cao hơn PG Alberta (Idaho) nhưng có nồng độ Ag, Ba, Cd và Sr thấp hơn. Mức Y, Zr, Cu, Ba và Ni của PG Nam Mỹ cao hơn PG vùng Central Florida. PG ở Tunisia có chứa Cd, Hg và Zn ở mức cao [22, 23].

Mặt khác công nghệ sản xuất chế biến ướt tạo  $H_3PO_4$  theo công nghệ Dihydrat, tại hai nhà máy DAP1 và DAP2 của Việt Nam hiện làm theo công nghệ hãng Payron tạo sản phẩm chính là  $H_3PO_4$  và sản phẩm phụ là  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  điều kiện nhiệt độ  $76^\circ C - 90^\circ C$ . Trong khi đó, công nghệ sản xuất  $H_3PO_4$  trên thế giới hiện đại hơn, đa phần tiến hành theo công nghệ tạo hemihydrat, và tái kết tinh, sản phẩm tạo thành là axit  $H_3PO_4$  và sản phẩm phụ là  $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$  ở điều kiện nhiệt độ từ  $90 - 115^\circ C$  với hiệu suất tạo  $H_3PO_4$  cao hơn và hàm lượng tạp chất trong  $CaSO_4 \cdot 0.5 H_2O$  là thấp hơn so với Việt Nam (bảng 1.1). Các tài liệu nghiên cứu trên thế giới cho thấy thành phần tạp chất trong PG thấp, tổng photpho dưới 2 %, silic 3-5 %, flo < 1,5 %, và hàm lượng  $CaSO_4$  trong chất thải cao trên 90 % [23, 24].

### 1.1.3. Hiện trạng phát thải PG

Theo nghiên cứu của Tayibi H và cộng sự, để sản xuất một tấn axit  $H_3PO_4$  thải ra 4-5 tấn PG [25]. Phát thải PG trên toàn thế giới ước tính khoảng 280-300 triệu tấn/năm [26, 27] chủ yếu của Mỹ, Châu Phi và Trung Đông. Bảng 1.2 trình bày phát thải PG của một số nước trên thế giới [28]

Bảng 1. 2. Phát thải PG một số nước trên thế giới

Quốc gia	Sản lượng PG triệu tấn/năm
Florida	30
Jordan	3
Morocco	15
Tunisia	10
Ukraine	10
Serbia	0,81
Syria	0,35
Toàn thế giới	Ước tính 280-300

Tại Việt Nam, hiện có 3 nhà máy sản xuất phân bón có nguồn bã thải PG lên tới 5,6 triệu tấn/năm. Khối lượng bã thải PG của ngành công nghiệp phân bón tại Việt

Nam hiện nay rất lớn. Riêng với DAP Đình Vũ - Hải Phòng với công suất hoạt động 330.000 tấn/năm, 150 tấn PG/giờ, sẽ thải ra môi trường khoảng 0,9 - 1,2 triệu tấn PG/năm.

#### ***1.1.4. Thách thức của vấn đề chất thải thạch cao photpho***

Theo nghiên cứu, hiện tại trên 85% bã PG thải ra môi trường mà không được xử lý. Khối lượng PG ảnh hưởng lớn đến môi trường và sức khỏe con người. Theo nghiên cứu của Mas và cộng sự bã thải PG chất đông ở đầm muối ở Huelva (Tây Ban Nha) chứa khoảng 100 triệu tấn bã thải PG (khu vực ước tính 1200 ha với độ cao trung bình là 5 m), chất thải tại bãi chôn lấp không đảm bảo về môi trường do không lót và che phủ tốt dẫn đến có ảnh hưởng do tia phóng xạ gamma ở mức cao 5 đến 38 lần so với mức thông thường [29]. Nghiên cứu của Lysandrou và cộng sự (2007) [30], đo mức phát ra Rn<sup>222</sup> của mẫu PG khoảng từ 0,35 đến 1,1 Bq/h, cao hơn so với độ phát xạ Radon của nền địa chất ở Cyprus, có thể là nguyên nhân làm tăng nồng độ radon và tạo ra sự tiếp xúc quá mức của con người với bức xạ [30].

Các nghiên cứu về ảnh hưởng của nguồn thải PG đến môi trường đất và nước là khả năng ngấm của các yếu tố độc hại của PG và do đó gây nguy cơ ô nhiễm nguồn nước ngầm dưới bãi PG [31-33]. Vì PG thải thường được vận chuyển và thải bỏ như bùn lỏng, bãi thải PG ảnh hưởng bởi thay đổi thủy triều và hòa tan/thấm thấu các yếu tố có mặt trong PG. Các nguyên tố hòa tan sẽ lắng xuống gần đất hoặc chuyển đến vùng nước và nằm ở vùng nước [34].

Khả năng rửa trôi của Cd, Cu, U và Zn trong PG Syria đã được nghiên cứu bởi Al-Masri và cộng sự [35]. Các thí nghiệm sử dụng nước cất và H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1-1 mol/l) rửa liên tục bằng nước cất và các chất chiết xuất có chọn lọc khác nhau. Trong trường hợp ngâm liên tục trong 60 phút, trên 50% lượng Cu, Zn và Cd hòa tan trong nước, trong khi chỉ có 20% U bị hòa tan. Nước rỉ từ thí nghiệm lọc theo thời gian (thời gian khuấy từ 10 đến 120 phút) cho thấy rằng Zn, Cu, Cd và U là các nguyên tố chuyển tải dễ dàng nhất vào trong pha nước. Rửa liên tục PG với axit đậm đặc, kết quả cho thấy rằng các nguyên tố vi lượng được hòa tan theo thứ tự sau: U (31%), Cd (25%), Zn (10%) và Cu (10%) [35].

Tuy vậy, nguồn bã PG của nhà máy hóa chất sau khi được xử lý, trung hoà có thể tái sử dụng trong nhiều lĩnh vực, đặc biệt trong xây dựng như làm thạch cao nhân tạo, vữa xây dựng, gạch chịu lửa xây dựng. Mỹ có quy định khắt khe về sử dụng PG do nguồn quặng có bức xạ. Năm 1989, cơ quan Bảo vệ Môi trường Hoa

Kỳ không khuyến khích sử dụng PG. Năm 1992, sửa đổi để cho phép sử dụng PG với nồng độ radium-226 trung bình dưới 10 pCi/g ứng dụng trong nông nghiệp như chất cải tạo đất. Các khu vực khác trên thế giới vẫn xem PG như một nguyên liệu thô có giá trị và các quy trình được phát triển để sử dụng nó trong sản xuất hóa chất và vật liệu xây dựng.

Công nghệ sản xuất thạch cao nhân tạo và vấn đề ứng dụng PG vào vật liệu xây dựng có nhiều khó khăn thách thức từ phía đơn vị sản xuất về công nghệ và từ người sử dụng do tâm lý và lựa chọn sản phẩm cạnh tranh là thạch cao thiên nhiên, trong bối cảnh chưa có chính sách khuyến khích mạnh mẽ cho việc tái sử dụng tài nguyên.

Trong bã thải PG, ngoài thành phần chính là  $\text{CaSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  thì còn lại là các tạp chất hữu cơ (TOC) và các tạp chất  $\text{PO}_4^{3-}$ , flo, clo,  $\text{SO}_4^{2-}$ , kiềm  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ , các kim loại nặng và đất hiếm, tiềm ẩn rủi ro và ảnh hưởng đến sức khỏe người sử dụng cũng như môi trường xung quanh, mọi người sử dụng các sản phẩm tái chế từ PG có tâm lý e dè khi sử dụng [34]. Lượng flo, sunphat, kiềm, tạp chất hữu cơ trong PG ảnh hưởng đến quá trình sử dụng trong sản xuất vật liệu xây dựng, can thiệp khó dự đoán đến chất lượng xi măng bê tông, làm chậm thời gian đông kết, giảm phát triển cường độ chịu lực, độ chịu nén cơ học của xi măng. Hàm lượng tạp chất hữu cơ cao trong PG gây màu đen giảm mỹ quan khi sử dụng làm tấm ốp tường thạch cao và hàm lượng photpho cao gây mốc tấm thạch cao.

Công ty thạch cao Đình Vũ xử lý thạch cao áp dụng nguyên lý rửa nước, tuyển thạch cao, sấy khô thạch cao. Thạch cao nhân tạo của nhà máy bước đầu thử nghiệm tại một số nhà máy xi măng cho kết quả tốt, tuy vậy chất lượng thạch cao nhân tạo chưa ổn định vì bản chất công nghệ không xử lý được photpho tồn tại ở dạng đồng kết tủa trong tinh thể và hàm lượng  $\text{SiO}_2$  cao không đáp ứng tiêu chuẩn làm nguyên liệu cho sản xuất tấm thạch cao của các nhà sản xuất tấm thạch cao.

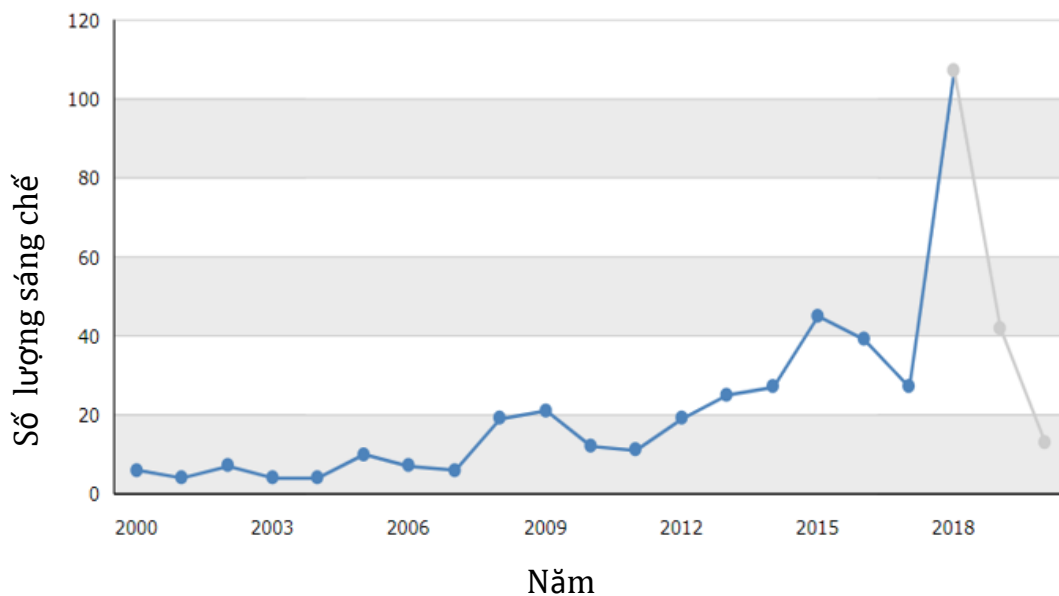
## **1.2. Vai trò của thạch cao, nghiên cứu ứng dụng PG vào vật liệu xây dựng**

### *Về vai trò của thạch cao trong xi măng*

Thạch cao thiên nhiên là một loại khoáng quan trọng dùng làm chất chậm đông trong xi măng, gôm sứ, thạch cao, tấm tường thạch cao, vữa thạch cao, và trong các ngành vật liệu xây dựng khác [36-39]. Khi cho thạch cao vào xi măng làm chậm quá trình hydrat hóa của xi măng khi được trộn với nước. Khi thêm nước vào xi măng, xảy ra phản ứng với canxi aluminat và cứng lại. Thời gian diễn ra quá trình này rất ngắn nên không có nhiều thời gian cho hoạt động vận chuyển, trộn và đổ. Khi thạch

cao được thêm vào nước, nó phản ứng với canxi aluminat và tạo thành ettringit. Các khoáng này ban đầu hình thành dưới dạng các tinh thể hạt rất mịn, tạo thành lớp phủ trên bề mặt các hạt canxi aluminat. Các tinh thể này quá nhỏ để thu hẹp khoảng cách giữa các hạt xi măng, nhờ đó có thời gian cho các hoạt động trộn, vận chuyển và đổ bê tông. Vì thạch cao làm chậm quá trình hydrat hóa do đó nó được gọi là chất làm chậm quá trình đông rắn trong xi măng. Thạch cao kéo dài thời gian thao tác lâu hơn để trộn, vận chuyển và đổ bê tông. Khi nước đổ trộn vào xi măng sẽ tạo ra phản ứng và nhiệt lượng, lúc này thạch cao đóng vai trò là chất làm mát. Bên cạnh đó, xi măng có thạch cao có độ cứng và cường độ lớn hơn so với xi măng không chứa thạch cao.

Một lượng lớn thạch cao cần sử dụng hàng năm, trong đó ngành công nghiệp vật liệu xây dựng là ngành tiêu thụ nhiều thạch cao nhất. Thành phần chính của thạch cao thiên nhiên và thạch cao photpho là canxi sunphat dihydrate ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Với từ khóa “Phosphogypsum treatment for cement additives” cho kết quả: 501 sáng chế về dùng PG làm phụ gia xi măng. Việc sử dụng bã thải PG trong công nghiệp vật liệu xây dựng góp phần làm giảm sử dụng thạch cao từ mỏ quặng, đồng thời góp phần giải quyết chất thải của ngành sản xuất phân bón photphat [40].



Hình 1. 2. Xu hướng công nghệ nghiên cứu PG làm phụ gia xi măng [41]

Thực nghiệm nghiên cứu của Garcia-Diaz và cộng sự nghiên cứu tạo mẫu vật liệu polyme chứa lưu huỳnh bằng cách trộn PG, lưu huỳnh, sỏi, cát và một vật liệu nhiệt dẻo với các tỷ lệ khác nhau [42], lưu huỳnh giúp cho PG ổn định và đông rắn. Việc kết hợp PG (10-40%) với lưu huỳnh không làm thay đổi đáng kể các tính chất vật lý và cơ học của mẫu trộn lưu huỳnh sỏi cát đá. Nghiên cứu cho thấy mẫu kết hợp

lưu huỳnh, PG có thể được sử dụng mà không có sự hạn chế về vấn đề phóng xạ trong sản xuất các vật liệu xây dựng.

Selcuk và Emrah nghiên cứu sử dụng tro bay và PG trong sản xuất gạch. Các hỗn hợp chất thải công nghiệp khác nhau dùng thay thế đất sét với tỷ lệ (0, 5, 10, 15, 20, 25 và 30%). Tất cả các mẫu được nung ở nhiệt độ 1000°C. Kết quả cho thấy sự kết hợp PG làm tăng độ bền cơ học trong khi giảm khả năng hấp thụ nước [43].

Shi [44] nghiên cứu công nghệ sử dụng bã thải PG để sản xuất khối thạch cao. Gạch đóng màu xanh lá cây được sấy khô ở nhiệt độ 180°C để khử thạch cao dạng dihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) thành thạch cao bán hydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) và sau đó ngâm trong nước để tái kết tinh thạch cao tại chỗ ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), và cuối cùng là làm khô tự nhiên để có được các sản phẩm gạch không nung. Nghiên cứu của Shi cho thấy việc lựa chọn hỗn hợp tối ưu bao gồm 75 % PG, 19,5 % cát sông, 4,0 % xi măng Poóc lăng và 1,5 % vôi đã hydrat hoá và tương ứng có cường độ nén, cường độ nén bão hòa và cường độ uốn của gạch chuẩn bị là 21,8; 13,7 và 5,2 MPa. Các đặc tính cấu trúc vi mô của gạch phân tích trên XRD và SEM, các kết quả chỉ ra rằng thạch cao tái kết tinh tại chỗ ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) thể hiện cấu trúc tinh thể dày đặc và kết nối, góp phần tạo ra sức mạnh cơ học cao của gạch không nung chế tạo từ bã thải PG [44].

Mridul và cộng sự báo cáo chất kết dính xi măng được làm từ PG nung, tro bay và vôi tỉ lệ lần lượt là 40 %, 30 % và 20 %, và điều kiện khảo sát ở 28 ngày ở 50°C có thể áp dụng đưa vào vật liệu xây dựng. Ngược lại, các vật liệu kết dính tạo ra ở 27°C thể hiện độ bền cao hơn, tính chống nước tốt hơn và độ xốp thấp, là do sản phẩm hydrat hóa như ettringit và tobermorit hàm lượng cao. Các thử nghiệm độ bền khi tăng nhiệt độ từ 27°C đến 60°C đáp ứng tốt. Khi vật liệu xi măng tiến hành ở 50°C và ở 27°C thấy có sự giảm nhẹ hơn về độ bền và sự giảm khối lượng đã được theo dõi với sự thay thế chu kỳ làm ướt và làm khô và không có biến động mạnh hoặc giảm khối lượng đã được ghi nhận [45].

Mìn và cộng sự nghiên cứu sử dụng PG nung như chất hoạt hóa của chất kết dính tro, vôi [46]. PG sử dụng gia nhiệt ở 135 °C trong vòng 3 giờ và sau đó nghiền nhỏ đưa vào tỷ lệ khác nhau (0, 5, 8, 10, 12 và 15 % khối lượng hỗn hợp). Tiến hành thí nghiệm ở nhiệt độ phòng, cường độ nén cải thiện đáng kể khi cho thêm 8% PG đã nung. Ngoài ra, đối với cùng lượng tro bay (75%) và tăng hàm lượng PG, cường độ sớm (1, 3 và 7 ngày) được cải thiện, trong khi cường độ cuối (sau 7 ngày)



giảm. Độ bền ở các khoảng thời gian khác nhau của mẫu được tiến hành tại 45 °C, độ ẩm 90 % được cải thiện đáng kể. Có sự hình thành ettringit và thạch cao tăng tốc độ phản ứng pozzolanic của tro bay và do đó tăng cường độ bền cơ học [46].

Nghiên cứu của Degirmenci mẫu chất kết dính xi măng gồm PG và tro bay và 10 % vôi ngâm nước. Hai loại PG đã được sử dụng: PG nung ở 150 °C trong 2 giờ, và PG sấy khô không khí khô và sau đó sàng qua sàng 4,75 mm (PG thô). Các mẫu tiến hành trong hai điều kiện khác nhau: nước và không khí ở 20 °C trong 28 ngày. Tăng tỷ lệ PG làm giảm cường độ nén xuống giá trị thấp nhất 2,29 MPa khi sử dụng 50 % khối lượng PG. Ngược lại, bổ sung PG sau nung làm cải thiện cường độ nén, với giá trị tối đa 13,76 MPa khi sử dụng 50 % PG nung trong cả hai điều kiện thực hiện. Mẫu tiến hành trong không khí có độ bền cao hơn và cao nhất khi sử dụng PG nung. Mặt khác, sự gia tăng hàm lượng PG làm hấp thụ nước tăng; mặc dù các mẫu PG thô cho thấy giá trị cao hơn (28 % - 40 %) so với mẫu PG nung (10 % - 23 %). PG nung đặc tính cơ học tốt hơn, hấp thụ nước thấp hơn và trọng lượng riêng thấp hơn, phù hợp với các ứng dụng xây dựng [47].

Weiguo và các cộng sự nghiên cứu ảnh hưởng kết dính của PG trong hỗn hợp nghiên cứu gồm vôi – PG - tro bay dùng cho vật liệu làm nền đường. Kết quả cho thấy rằng PG tác động kết dính mạnh hơn vôi và thúc đẩy một phản ứng nhanh giữa vôi và tro bay. Chất kết dính khi dùng vôi-PG-tro bay có độ bền cao hơn so với các sản phẩm chỉ sử dụng tro bay và vôi mà không dùng PG [48].

### **1.3. Các nghiên cứu về loại bỏ tạp chất trong bã thải PG**

Tạp chất trong bã thải PG của nhà máy sản xuất phân bón là do ảnh hưởng của nguồn quặng apatit dùng để sản xuất  $H_3PO_4$ , điều kiện vận hành quá trình phân hủy quặng apatit, chất lượng axit  $H_3PO_4$  thành phẩm. Các tạp chất ban đầu có trong quặng nằm lại một phần trong bã thải PG. Các tạp chất này làm tăng khả năng ăn mòn, hư hỏng vật liệu, ảnh hưởng đến thiết bị sản xuất, gây khó khăn trong việc tái sử dụng bã thải PG vào làm vật liệu xây dựng, gây ô nhiễm môi trường, làm ảnh hưởng đến sức khỏe con người, do đó việc loại bỏ tạp chất trong PG trước khi đưa vào ứng dụng vào đời sống đặc biệt trong lĩnh vực xây dựng là cần thiết.

Hàm lượng  $P_2O_5$ , F trong PG ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu, cần làm sạch tạp chất  $P_2O_5$ , F, tạp chất khác để làm tăng chất lượng thạch cao nhân tạo, tăng nhu cầu của các công ty xi măng với nguồn thạch cao nhân tạo này.

Các nghiên cứu trong nước và quốc tế chủ yếu tập trung vào giải quyết theo các hướng: 1) Phương pháp rửa nước, phương pháp này có thể loại bỏ P và F hòa tan, nhưng tạo ra lượng nước thứ cấp và chi phí đầu tư cao [5]. 2) Tuyền nổi theo phương pháp truyền thống, có thể loại bỏ chất hữu cơ trong PG mà không cho bất kỳ tác nhân tuyền nổi nào, nhưng không thể loại bỏ P và F. Bên cạnh đó, phương pháp này chậm và không hiệu quả. 3) Trong phương pháp kết tủa: bổ sung vôi vào PG khi đó photpho và flo hòa tan trong PG và vôi tương tác với nhau tạo thành dạng photphat và florua không tan, làm giảm ảnh hưởng của photpho và flo hòa tan đến các vật liệu xây dựng. Tuy nhiên, sau một thời gian, photphat không tan và florua không tan bị phân rã ra, về cơ bản không thể giảm ảnh hưởng của photpho và flo đến quá trình sử dụng [24, 34].

Có nhiều phương án dùng axit để xử lý PG, về lý thuyết để phá vỡ cấu trúc tinh thể cần dùng các tác nhân axit mạnh phá vỡ các dạng tạp chất chứa photpho để giảm ảnh hưởng của PG sau xử lý đến tính tăng cứng. Các tác nhân axit có khả năng phá vỡ liên kết của tạp chất và thạch cao, đóng vai trò quan trọng trong việc loại bỏ tạp chất photpho, tuy nhiên axit dư sau xử lý sẽ làm chậm quá trình thủy hóa xi măng, ảnh hưởng đến việc sử dụng thạch cao sau xử lý vào công nghiệp xi măng [3].

Công nghệ xử lý trên thế giới có thể chuyển hóa PG trực tiếp sang các dạng tồn tại khác nhưng do hàm lượng tạp chất trong PG Việt Nam cao do quá trình công nghệ DH hiệu suất tạo  $H_3PO_4$  thấp nên sản phẩm phụ dư photpho và tạp chất, cần tiền xử lý với axit để loại bỏ photpho đồng kết tủa trong PG và thực hiện quá trình trung hòa hiệu quả. Quá trình trung hòa cần vừa tiết kiệm chi phí vừa tận dụng được nguyên liệu rẻ tiền,  $CO_2$  là một trong các loại khí nhà kính cần giảm phát thải, dùng  $CO_2$  để đưa vào làm tác nhân khí trong quá trình trung hòa xử lý PG là một quan điểm hay và thu hút được nhiều quan tâm trên thế giới. Đồng thời quá trình trung hòa sục khí  $CO_2$  tạo ra các hạt canxit siêu mịn kích thước nano và micro làm tăng cường mật độ hạt, tăng cường độ nén khi phối trộn vào vật liệu xây dựng. Các nghiên cứu khoa học về nano cơ bản đã chứng minh vai trò của các hạt nano (NPs) và micro (MPs) trong quá trình thủy hoá và tăng cứng bê tông. Sau quá trình xử lý PG ngoài  $CaSO_4$  là thành phần chính còn có  $SiO_2$ , sự có mặt của  $SiO_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $CaCO_3$  trong thủy hoá cũng làm tăng cứng vữa xi măng [49-51]

cũng như vai trò của hạt nano đóng vai trò quan trọng đến quá trình thủy hóa, làm tăng cứng vữa bê tông, xi măng [52, 53].

Để tạo ra PG không độc hại và thích hợp cho tái sử dụng làm vật liệu xây dựng, các nghiên cứu trước đã đề nghị phương pháp như rửa, sàng ướt, trung hoà với vôi, hay xử lí với hỗn hợp của  $H_2SO_4$  hoặc dung dịch nước  $(NH_4)_2SO_4$  nóng, để giảm lượng photpho và flo trong PG để ứng dụng trong công nghiệp xi măng [54]. Manjit và cộng sự xử lí PG bằng dung dịch axit xitric 2-5 % khoảng 15-25 phút ở  $30^\circ C$  [24].

Những nghiên cứu về sau của Manjit và cộng sự xử lí các tạp chất khác dựa trên thí nghiệm sàng ướt và cyclone thủy lực. PG sàng ướt qua sàng 300  $\mu m$ , rửa và sấy ở  $42^\circ C$ . Kết quả cho thấy nồng độ tạp chất trong phần mịn qua sàng (85 %) thấp hơn phần còn lại trên sàng (15 %), giảm đáng kể photpho, flo và chất hữu cơ [55].

Theo Al-Jabbari và cộng sự xử lí PG với quy trình rửa PG với nước, sàng qua sàng 100  $\mu m$  và nung ở nhiệt độ khác nhau (thấp và cao), bổ sung  $Ca(OH)_2$  khi nung PG [56].

Olmez và Erdem nghiên cứu loại bỏ tạp chất PG sử dụng siêu âm, trong nước và sữa vôi, loại bỏ  $P_2O_5$  trong mạng tinh thể thạch cao bằng quá trình nung [57]. Việc xử lí mẫu PG qua rửa với nước máy một lần và 2 lần ở  $20^\circ C$  loại tạp chất hòa tan trong nước, giảm lượng  $P_2O_5$  từ 1,02% xuống 0,84% và florua từ 0,79% xuống 0,61%. Tuy nhiên, xử lí này không thể làm giảm một cách hiệu quả các tác dụng làm chậm thời gian đông kết cuối cùng của xi măng thử nghiệm.

Nghiên cứu của Jinming Wang nhận định hàm lượng P là hệ số quan trọng ảnh hưởng đến sử dụng PG làm vật liệu xây dựng. Nghiên cứu của Jinming Wang dùng vôi để loại bỏ photpho và flo hòa tan, sau đó tuyển nổi để thu thạch cao tinh sạch. Lượng lớn chất hữu cơ và chất nhờn mịn cũng bị loại bỏ cùng quá trình tuyển nổi và gypsum bị nổi lên bởi tuyển nổi tích cực trong thiết bị khép kín, độ trắng của PG tăng lên. Tổng  $P_2O_5$  giảm từ 1,78% xuống 0,89%. PG sau xử lí có  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$  đạt đến 96,6%, đáp ứng tiêu chuẩn quốc gia hạng 1 về vật liệu xây dựng của Trung Quốc. Phương pháp được đánh giá là rẻ và khả thi, và có thể dùng như một phương pháp quan trọng để tiền xử lí PG [5].

Theo Potgiter thì phương pháp xử lý hóa học với sữa vôi theo lý thuyết là không hiệu quả để ổn định đông kết. Xử lý với  $\text{NH}_4\text{OH}$  và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  có hiệu quả hơn trong việc giảm thời gian đông kết. Nghiền PG với vôi bột cải thiện hiệu quả của nó trong việc giảm ổn định đông kết nhưng việc sử dụng vôi  $\text{CaO}$  là ít hiệu quả và giảm cường độ nén. Phương pháp kết hợp giữa nghiền ướt PG và dung dịch sữa vôi trong máy nghiền bi được Potgiter khuyến cáo áp dụng trong quy mô công nghiệp [58].

Nghiên cứu của Abdel-Hakim T.Kandil [59], dùng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M đến 12 M để tách loại photpho, sắt, nhôm, hiệu quả tách loại tạp chất đạt cao nhất khi dùng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  8 M. Và hiệu quả tách tạp chất tăng lên khi tăng nhiệt độ từ  $25\text{ }^\circ\text{C}$  lên  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , hiệu quả loại photpho tăng từ 75,04 % lên 98,67 %, hiệu quả tách  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tăng từ 69,17 % lên 93,22 %, hiệu quả tách  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tăng từ 55,51% lên 80,32%, hiệu quả tách flo tăng từ 78,66 % lên 99,12 %, hiệu quả tách Lantan tăng từ 12,79 % lên 15,43 % [59].

Nghiên cứu của E.M van der Merwea và C.A. Strydom ngâm chất thải thạch cao trong axit sunphuric 5% và 20% trong 30 phút ở nhiệt độ thường, tỉ lệ rắn/lỏng là  $\frac{1}{4}$ , lọc lấy pha rắn, làm sạch chất hữu cơ trong pha rắn với nước và kiềm, sấy ở  $45^\circ\text{C}$  để thu gom sản phẩm cuối cùng [60].

Aliedeh [61] công bố nghiên cứu về tối ưu hóa quá trình tinh sạch chất thải thạch cao photpho bằng tác nhân axit sunphuric và axit nitric từ 1-5 %. Nghiên cứu của Hwaiti xử lý chất thải thạch cao photpho với axit sunphuric 5 % ở  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , thạch cao sau xử lý dùng làm phụ gia xi măng [50]. Ông cũng đã sử dụng các loại dung dịch ngâm chiết khác nhau như sữa vôi, nước muối, hỗn hợp axit sunphuric và nước muối, hỗn hợp axit sunphuric, axit nitric và nước muối + canxi cacbonat ở 24 giờ và ngâm ở điều kiện nhiệt độ phòng, lọc chất rắn và sấy ở  $65\text{-}85\text{ }^\circ\text{C}$ . Nồng độ  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{MgO}$  trong dung dịch ngâm chiết lần lượt là 86, 90, 69% đến 94, 96, 99 % [50].

*Tóm lại:* Chất thải thạch cao photpho lưu trữ và tồn đọng với khối lượng vô cùng lớn ở trên thế giới cũng như tại Việt Nam, PG được tận dụng lại trong một số lĩnh vực nhưng chủ yếu là tập trung làm vật liệu xây dựng. Tuy nhiên công nghệ xử lý chất thải PG chưa đồng bộ ở các nhà máy nên gây ra một số tính chất cơ lý không ổn định vữa và bê tông xi măng sử dụng thạch cao. Hàm lượng và tạp chất trong PG phụ thuộc vào điều kiện vận hành nhà máy sản xuất  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , tính chất nguồn quặng

apatit và quá trình lưu trữ PG trên bãi. Do đó để đẩy mạnh tiềm năng ứng dụng PG vào vật liệu xây dựng, nghiên cứu xử lý chất thải thạch cao ngay tại nguồn phát thải là rất cần thiết.

Tạp chất tồn tại trong PG liên quan đến nguồn quặng apatit đầu vào, chế độ vận hành công nghệ trong nhà máy như nhiệt độ vận hành liên quan đến quá trình chuyển pha của  $\text{CaSO}_4$  từ Dihydrat (DH) sang hemihydrat (HH) hoặc anhydrat (AH), và quá trình lọc bã thải PG.

Có hai phương pháp xử lý hóa học theo phương pháp ướt (tách tạp với axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,/xitric và  $\text{NH}_4\text{OH}$ , rửa sậy trung hòa) và cơ học xử lý khô (nung, nghiền, sàng, sậy). Mỗi quá trình có ưu và nhược điểm khác nhau, quá trình khô tốn năng lượng lớn, quá trình xử lý ướt nếu tận dụng năng lượng và nguyên liệu sẵn có chi phí xử lý kinh tế hơn. Luận án tập trung vào nghiên cứu xử lý chất thải PG theo quá trình ướt bằng quá trình hòa tách lỏng rắn PG trong axit với tác nhân hoà tách tạp chất bằng axit sunphuric loại bỏ photpho, photpho đồng kết tủa sau đó trung hòa với kiềm thu thạch cao nhân tạo làm phụ gia xi măng và vật liệu nano, micro  $\text{CaCO}_3$ .

#### 1.4. Yêu cầu quy định thạch cao nhân tạo và giới hạn quy định photpho

Về tiêu chuẩn kỹ thuật chung, khuyến cáo PG cho sản xuất xi măng, vữa trát, tấm thạch cao theo tiêu chuẩn Ấn Độ IS 12679: 1989 [62], và yêu cầu thạch cao nhân tạo làm phụ gia xi măng theo TCVN 11833:2017 tổng hợp trong bảng 1.3.

Bảng 1.3. Thông số và ngưỡng quy định đối với PG

TT	Thông số	IS 12679:1989	TCVN 11833:2017
1	$\text{P}_2\text{O}_5$ tổng số, %	$\leq 0,4$	$\leq 0,7$
2	F tổng số, %	$\leq 0,4$	$\leq 0,6$
3	$\text{P}_2\text{O}_5$ hoà tan, %	0,02 - 0,1	$\leq 0,1$
4	F hoà tan, %	0,02	$\leq 0,02$
5	Độ ẩm, %	$< 10\%$	Yêu cầu công bố
6	Ph		$\geq 6$
7	$\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ , %		$\geq 75$
8	Chỉ số hoạt động phóng xạ an toàn (I)		$\leq 1$

Các tạp chất trong bã PG ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của xi măng, trong đó quan trọng nhất là chỉ tiêu photpho, tồn tại dạng hòa tan và kết tủa trong tinh thể canxi sunphat. Photpho làm kéo dài thời gian đông kết của xi măng ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của vật liệu. Ngưỡng cho phép của photpho tổng số trong PG khi đưa vào vữa, hồ xi măng, thạch cao ở trên thế giới tối đa là 0,4 % [62]; tại Việt Nam là 0,7 % [63].

### **1.5. Dạng tồn tại và ảnh hưởng của photpho trong PG tới xi măng**

Một số nghiên cứu phương pháp loại bỏ của các tạp chất photpho hòa tan và không hòa tan trong PG [55, 58], tuy nhiên các tạp chất photpho liên kết vào trong mạng lưới tinh thể của thạch cao thường không được xử lý hiệu quả.

Sự nguy hại tiềm năng của các tạp chất photpho đồng kết tủa với  $\text{CaSO}_4$  được xem là cao ở dạng photpho không tan trong thủy hóa xi măng [24]. Việc loại bỏ các tạp chất P đồng kết tủa trong quá trình tiền xử lý có ý nghĩa quan trọng đến tận dụng PG vào xi măng. Nghiên cứu phát triển bởi Manjit dùng xitric 4% để làm sạch PG [24]. Phương pháp này có thể loại bỏ một phần tạp chất P đồng kết tủa, tiết lộ rằng phương pháp sử dụng dung dịch axit để loại bỏ các P đồng kết tủa là có tính khả thi. Tuy nhiên, xử lý PG với axit xitric có một số nhược điểm, đặc biệt là xitric axit là một chất làm chậm đông kết xi măng. Axit xitric dư còn lại sau quá trình tinh sạch sẽ tạo ra sự làm chậm quá trình thủy hóa xi măng, sau đó sẽ ảnh hưởng nghiêm trọng đến việc áp dụng thạch cao photpho sau xử lý vào công nghiệp xi măng [3]. Do đó, cần phát triển một phương pháp tiền xử lý với axit có thể loại bỏ được tạp chất P đồng kết tủa, sẵn có để chi phí thấp và không ảnh hưởng tiêu cực đến tính chất vữa xi măng. Trong đó sunphuric là một tác nhân sẵn có tại nhà máy DAP Đình Vũ dùng trong quá trình sản xuất  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , đã có các nghiên cứu dùng  $\text{H}_2\text{SO}_4$  để làm sạch PG chỉ tiêu  $\text{P}_2\text{O}_5$  tổng số nhưng chưa nghiên cứu sâu hơn về loại bỏ P đồng kết tủa trong PG.

Trong bã PG nhà máy sản xuất axit  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , photpho là chất còn lại của quá trình tạo  $\text{H}_3\text{PO}_4$  nằm trong bánh lọc PG và đi ra bãi thải thạch cao photpho. Trong PG,  $\text{P}_2\text{O}_5$  thường tồn tại ở dạng tan trong nước, không tan trong nước và dạng đồng kết tủa.

Dạng tồn tại và độ tan một số dạng muối photphat trình bày trong bảng 1.4

Bảng 1. 4. Dạng tồn tại và độ tan của một số dạng muối photphat [64, 65]

Công thức hóa học	Độ tan, g/l, 25°C	-logKsp
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18	1,14
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$	17	1,14
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,088	6,59
$\text{CaHPO}_4$	0,048	6,9
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-	25,2
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0,0003	58,4

Theo Aliedeh, các dạng tồn tại của photpho trong PG có thể phân thành dạng hòa tan và dạng không tan xuất hiện ở các dạng công thức hóa học  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  [61].

Theo Manjit Sign (2002),  $\text{P}_2\text{O}_5$  dính ở bề mặt của tinh thể gypsum ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) là dạng tan trong nước trong khi  $\text{P}_2\text{O}_5$  tồn tại ở dạng  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  là dạng khó tan khi rửa nước đơn thuần.

Theo Mashifiana,  $\text{P}_2\text{O}_5$  tồn tại ở các dạng  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  [40].

Theo Kaziluis, phân loại photpho trong PG thành các nhóm hòa tan, khó tan và không tan [66]. Kybartiene phân loại tương tự. Mohammad A. Aliedeh and Nabeel A. Jarrah cũng có cách phân chia photpho trong PG tương tự [61, 67]. Trong đó dạng photpho hòa tan của PG là các dạng photpho tan được trong nước gồm  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [66]. Dạng photpho khó tan trong PG là dạng photpho bị cài trong mạng tinh thể gypsum gồm  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , có ảnh hưởng ít đến vữa [24, 55, 66]. Dạng photpho không tan trong PG gồm  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$  và  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  [68], theo Kaziluis các dạng photpho không tan không ảnh hưởng đến vữa tuy nhiên về lâu dài các dạng không tan vẫn ảnh hưởng đến vữa xi măng [66].

Photpho có thể ôxy hóa thành các muối photphat và axit photphoric. Axit photphoric có thể dễ dàng tấn công bê tông theo cách tương tự như axit nitric hoặc axit clohydric [69]. Một lượng nhỏ photpho pentoxit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) đưa vào xi măng đều có thể gây ra rắc rối. Hàm lượng  $\text{P}_2\text{O}_5$  trong xi măng póclăng có hàm lượng thường chiếm 0,2 %; tuy nhiên, xi măng đạt yêu cầu có thể được sản xuất từ xi măng clanhke chứa đến 2,5 %  $\text{P}_2\text{O}_5$  [69]. Xi măng póclăng không có khả năng chống lại sự tấn

công của axit. Mức độ tấn công tăng lên khi nồng độ axit tăng, sự tấn công xảy ra ở giá trị pH dưới khoảng 6,5, độ pH nhỏ hơn 4,5 dẫn đến sự tấn công nghiêm trọng. Tốc độ tấn công cũng phụ thuộc vào khả năng khuếch tán của các ion hydro qua gel xi măng (C-S-H). Photphat có ở dạng photpho axit sẽ làm cho vật liệu gốc xi măng Póoc lăng phân huỷ chậm. Axit photphoric tự do tìm thấy trong supephotphat, tấn công xi măng, bê tông và tạo thành canxi photphat [69].

R.W. Nurse đã nghiên cứu ảnh hưởng của  $P_2O_5$  đến quá trình nung xi măng póoc lăng clanhke, sự khởi động và đóng rắn của xi măng sản phẩm. Ông chỉ ra rằng  $P_2O_5$  tạo thành một dung dịch rắn với  $2CaO.SiO_2$  của xi măng clanhke và giảm hàm lượng  $3CaO.SiO_2$ .  $P_2O_5$  chiếm đến 2,25% trong clanhke thì xi măng không thể đáp ứng được tiêu chuẩn của Anh. Dữ liệu thử nghiệm trên bê tông đã chứng minh, xi măng có  $P_2O_5$  cao bị ảnh hưởng nhiều hơn xi măng bình thường [70].

Eckel 1922 mô tả một số thí nghiệm làm xi măng từ đá vôi chứa photphat. Ông nói hỗn hợp ban đầu nghiền rất thô và clanhke không cháy. Xi măng tạo thành chứa đến 2,25 % và 3,8 %  $P_2O_5$ . Các loại xi măng này có cường lực rất thấp và bị hỏng khi tăng lượng  $P_2O_5$  [71]. Lea và Desch (1935) [72] cho rằng khối lượng  $P_2O_5$  chiếm 1-2 % trong xi măng póoc lăng clanhke làm giảm tốc độ làm cứng của xi măng. Và đáng quan tâm nữa là  $P_2O_5$  dạng hòa tan đưa vào xi măng có thể có ảnh hưởng tiêu cực đến các tính chất của xi măng [72].

Nghiên cứu xử lý và tăng cường khả năng tái chế PG trong lĩnh vực xây dựng và tổng hợp, tái chế vật liệu vẫn luôn thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới và tại Việt Nam [2, 4, 6, 7, 73] nhưng việc xử lý và tận dụng bã thải PG tại các nhà máy phân bón trên thế giới và tại Việt Nam vẫn đang là vấn đề thách thức, do vậy cần tiếp tục nghiên cứu cơ sở khoa học quá trình xử lý bã thải PG và tận dụng PG nhà máy phân bón tại Việt Nam vào làm vật liệu xây dựng.

### **1.6. Nghiên cứu trong nước về ứng dụng và xử lý PG**

Một số nghiên cứu ứng dụng, xử lý chất thải PG tại Việt Nam dùng trong nông nghiệp [7], và trong xây dựng [6, 7, 74-81]. Bã thải PG chưa xử lý còn nhiều tạp chất P, F làm ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của xi măng. Nhóm nghiên cứu của TS. Văn Viết Thiên Ân [80], Cao Chí Hào đã đánh giá ảnh hưởng của chủng loại và hàm lượng thạch cao photpho của nhà máy DAP Đình Vũ đến tính chất cơ lý của xi măng. Các nghiên cứu đối chiếu với thạch cao thiên nhiên, cho thấy khi dùng bã thải PG, lượng



nước tiêu chuẩn giảm, thời gian đông kết và cường độ chịu nén ở tuổi 3 ngày tăng lên khi tăng lượng thạch cao dùng trong xi măng. Lượng tạp chất  $P_2O_5$ ,  $F^-$  hòa tan trong thạch cao photpho làm giảm lượng nước tiêu chuẩn, giảm cường độ nén ở tuổi sớm và kéo dài thời gian đông kết của xi măng [77]. Nhóm nghiên cứu của Đào Ngọc Nhiệm dùng  $(NH_4)_2(SO_4)$  trong xử lý PG làm phụ gia xi măng, với hiệu suất loại bỏ  $P_2O_5$  là 29,4% [74], sau đó dùng V4343 để loại bỏ silic làm nguyên liệu đưa vào tấm thạch cao theo quy định 393/QĐ-BXD [74]. Nhóm nghiên cứu của Thái Hoàng, Nguyễn Vũ Giang nghiên cứu biến tính hữu cơ photphogyp tạo vật liệu composit polyethylen-phosphogypsum biến tính, ứng dụng làm ống nhựa cứng sử dụng trong một số lĩnh vực kỹ thuật [78, 79, 82]. Luận án này tập trung vào hướng nghiên cứu loại photpho, photpho đồng kết tủa và tạp chất khác trong PG của nhà máy DAP Đình Vũ - Hải Phòng với tác nhân axit  $H_2SO_4$  - nguyên liệu sẵn có tại nhà máy, thu thạch cao sạch làm phụ gia xi măng, và cacbonat hóa chất thải PG nhà máy DAP1 thu nhận vật liệu  $CaCO_3$  kích thước nanomet, micromet với định hướng ứng dụng làm phụ gia xi măng.

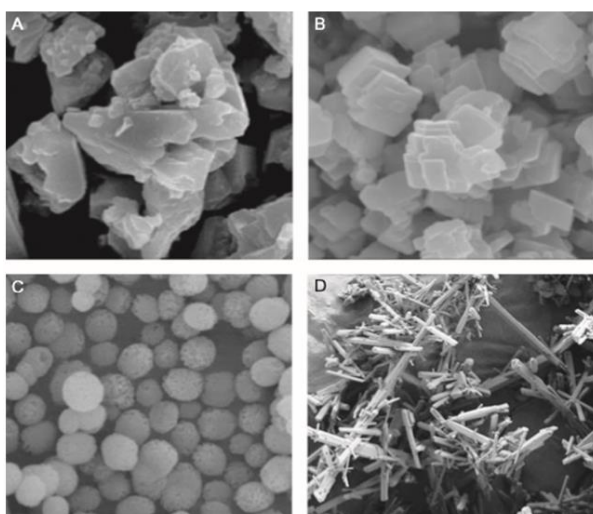
Hàm lượng  $SiO_2$  trong PG Việt Nam có hàm lượng từ 10-16% cao hơn so với hàm lượng silic trong một số loại bã PG nghiên cứu trên thế giới. Việc giảm hàm lượng silic trong thạch cao nhân tạo để đáp ứng yêu cầu làm nguyên liệu thạch cao cho tấm thạch cao đòi hỏi chi phí tốn kém và ít kinh tế, nên trong phạm vi luận án định hướng nghiên cứu tái sử dụng PG làm phụ gia xi măng. Nghiên cứu cơ sở khoa học xử lý PG làm phụ gia xi măng, vật liệu nano, micro  $CaCO_3$ , góp phần tăng cường khuyến khích sử dụng thạch cao nhân tạo, khuyến khích doanh nghiệp trong các hoạt động xử lý chất thải rắn theo yêu cầu của Thủ tướng Chính phủ quyết định số 1696/QĐ - thủ tướng năm 2014 về một số giải pháp thực hiện 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. Nghiên cứu mong muốn góp phần giảm thiểu phát thải bã thải PG, giảm thiểu diện tích bãi chôn lấp, đồng thời cho thấy tiềm năng giảm phát thải khí nhà kính ( $CO_2$ ) trong xử lý PG.

## **1.7. Cacbonat hóa PG thu nhận nano, micro $CaCO_3$**

### ***1.7.1. Tính chất của $CaCO_3$ và các nghiên cứu tổng hợp nano, micro $CaCO_3$***

Canxi cacbonat là một trong những hóa chất phổ biến trên trái đất với công thức hóa học là  $CaCO_3$ . Khối lượng riêng của  $CaCO_3$  khoảng 2,6 - 2,83  $g/cm^3$ , tích số tan của  $CaCO_3$  trong nước là  $T_n = 0,87 \times 10^{-8}$  ở 25°C. Canxi cacbonat tồn tại trong

tự nhiên ở các dạng khác nhau như: aragonit, canxit, đá phấn, đá vôi, cẩm thạch hay đá hoa và travertin. Aragonit và canxit là 2 dạng phổ biến của canxi cacbonat.



Hình 1. 3. Ảnh SEM của một số dạng tinh thể  $\text{CaCO}_3$

(A) canxit vô định hình, (B) canxit phân lớp rhombohedra, (C) vaterit hình cầu, (D) aragonit hình kim [83]

Bảng 1. 5. Các tính chất vật lý, hóa lý của canxit

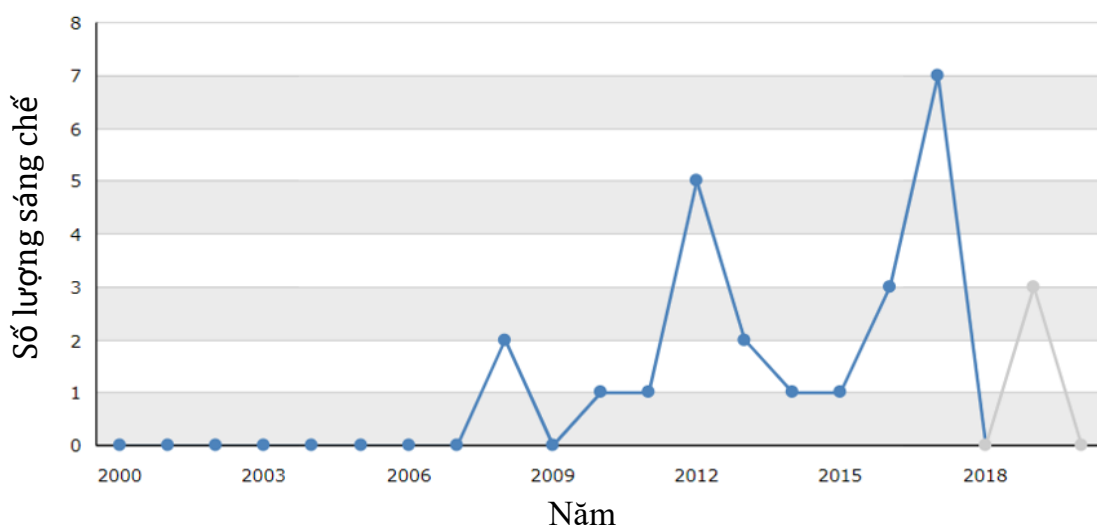
Đặc trưng	Đơn vị	Giá trị
Hệ cấu trúc	-	Tà phương
Màu sắc	-	Trắng, vàng, đỏ
Độ cứng	H (Độ cứng theo Mohs)	3
Tỷ trọng	$\text{g/cm}^3$	2,7102
Thông số ô mạng	Số phần tử thuộc một ô mạng $z = 6$ ; $a = 4,9896$ ; $b = 4,987$ ; $c = 17,061$ ; $\alpha = 90^\circ$ ; $\beta = 90^\circ$ ; $\gamma = 120^\circ$	
Chỉ số khúc xạ	$\omega = 1,486$ ; $\varepsilon = 1,658$	

Canxit dễ tìm thấy trong tự nhiên, ổn định hơn các dạng đa hình khác ở nhiệt độ môi trường và áp suất khí quyển. Canxit là dạng ổn định và phổ biến nhất của canxi cacbonat, canxit có các dạng hình thái học khác nhau như: hình khối, lăng trụ, tam giác. Các dạng hình khối và hình lăng trụ đặc biệt hữu ích trong các ứng dụng như phủ bề mặt của vật liệu và làm tăng độ bền va chạm trong vật liệu nhựa. Canxit dạng tam giác có ứng dụng tốt khi sử dụng làm chất độn cho giấy, nhựa và cao su. Do có hình dạng đặc biệt nên có khả năng tán xạ ánh sáng hiệu quả và làm giảm độ bóng, tăng độ mờ khi sử dụng trong màng sơn.

Canxit là một khoáng ổn định hơn aragonit nhưng ở điều kiện nhiệt độ, áp suất thích hợp hoặc có các điều kiện hóa học để ức chế quá trình hình thành canxit thì lúc này các tinh thể aragonit được tạo thành. Vaterit là dạng không ổn định nhất của  $\text{CaCO}_3$ . Aragonit kém bền hơn canxit và thường được tìm thấy trong các sinh vật biển và là dạng canxi cacbonat áp suất cao.

$\text{CaCO}_3$  có tính chất đặc biệt khi giảm kích thước tinh thể của chúng xuống dưới kích thước  $1\mu\text{m}$ , bao gồm các tính chất cơ học, quang học; diện tích bề mặt và hoạt động hóa học cao. Trong số rất nhiều vật liệu nano được tổng hợp,  $\text{CaCO}_3$  là một trong những vật liệu hữu ích và phong phú nhất. Do đó, nano  $\text{CaCO}_3$  có rất nhiều ứng dụng.

Theo thư viện tra cứu Questel, với từ khóa “nano  $\text{CaCO}_3$  from phosphogypsum” trên thế giới hiện có 26 phát minh được cấp bằng trong đó 50% sáng chế sử hữu bởi các nhà nghiên cứu hàng đầu.

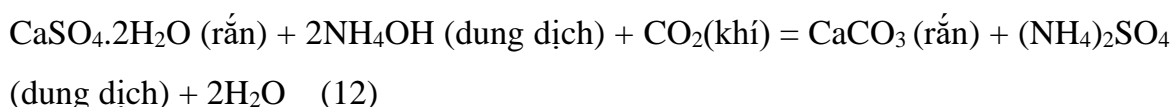


Hình 1. 4. Xu hướng công nghệ điều chế nano  $\text{CaCO}_3$  từ bã thải PG

Xu hướng đầu tư công nghệ gần đây về điều chế nano  $\text{CaCO}_3$  từ bã thải PG, thấy xu hướng này nghiên cứu mạnh nha từ năm 2007-2008, và phát triển không nhiều, những năm gần đây đang bắt đầu nở rộ, số lượng đăng ký sáng chế lĩnh vực này không nhiều, cho thấy đây là thị trường nghiên cứu còn tiềm năng và mới. Một số phương pháp nghiên cứu tổng hợp  $\text{CaCO}_3$  kích thước nanomet, micromet sau:

#### **Phương pháp sục khí $\text{CO}_2$ với $\text{NH}_4^+$**

Nano  $\text{CaCO}_3$  thu nhận từ bã thải thạch cao photpho thông qua phản ứng giữa khí ( $\text{CO}_2$ )- lỏng ( $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ )-rắn (PG), miêu tả tổng quát qua phương trình:



Bã thải PG và nước cất để ion khuấy theo tỷ lệ 1:9–1:7. Hỗn hợp bùn thu được sau đó được trộn với một lượng amoni hydroxit nhất định; tỷ lệ mol của amoniac so với  $\text{SO}_4^{2-}$  là 2,3 đến 2,5.  $\text{CO}_2$  dạng các bọt khí đưa vào hệ thí nghiệm. Theo dõi và đo pH dung dịch bằng máy đo pH. Khi pH dung dịch dưới 8, dừng phản ứng, lọc và sấy khô bã thu bột  $\text{CaCO}_3$ . Khảo sát các yếu tố ảnh hưởng bằng cách thay đổi nhiệt độ phản ứng, tốc độ dòng  $\text{CO}_2$ , thời gian phản ứng, ... đến hình dạng, kích thước và tính chất  $\text{CaCO}_3$  [84].

### **Phương pháp vi nhũ tương ngược**

Điều chế hai nhũ tương ngược của dung dịch  $\text{CaCl}_2$  và  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bằng cách trộn các chất hoạt động bề mặt (toluene) vào một lượng nhất định dung dịch  $\text{CaCl}_2$  hoặc  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [85, 86]. Quan sát thấy hệ nhũ tương có màu trắng đục, không có sự phân tách giữa các pha thì vi nhũ tương đã được hình thành. Sau đó trộn lẫn hai loại vi nhũ tương với nhau để tiến hành phản ứng tạo nano  $\text{CaCO}_3$ . Theo dõi pH dung dịch phản ứng và kết thúc khi pH giảm xuống. Phương pháp được miêu tả tổng quát bởi phương trình sau:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 (\text{lỏng}) + \text{CaCl}_2 (\text{lỏng}) = \text{CaCO}_3 (\text{rắn}) + 2 \text{NaCl} (\text{lỏng})$  (13). Sau đó, tách các hạt nano canxi cacbonat bằng cách ly tâm. Trong ống ly tâm tồn tại 3 pha. Pha ở giữa được bao quanh bởi các hạt canxi cacbonat dính vào thành của ống. Pha nhẹ nổi phía trên và pha nặng chìm xuống dưới được tách ra. Sau khi phần lớn tạp chất được loại bỏ, sử dụng hỗn hợp methanol/nước để làm dung môi rửa, các hạt nano  $\text{CaCO}_3$  được phân tán và tạo thành huyền phù. Sấy khô dung dịch thu nano  $\text{CaCO}_3$ . Sau đó biến đổi bề mặt nano  $\text{CaCO}_3$  bằng axit stearic.

### **Phương pháp kết tủa trọng trường cao**

Nguyên lý cơ bản của phương pháp kết tủa trọng trường cao là các chất tham gia phản ứng tiếp xúc với nhau trong khoảng thời gian rất ngắn, cỡ micro giây nhờ tốc độ khuấy trộn vi mô cực nhanh, phản ứng kết tủa xảy ra trong môi trường trọng lực cao [4].

**Phương pháp chế tạo nano  $\text{CaCO}_3$  biến đổi bề mặt** sử dụng sodium stearat và stearic axit

Trong nghiên cứu của Trần Đại Lâm và cộng sự, natri stearat được sử dụng như chất chống kết tinh để làm giảm kích thước hạt, sau đó sử dụng axit stearic để làm biến tính và thay đổi bề mặt hạt [87]. Ban đầu đưa tripolyphosphat vào dung dịch

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , hỗn hợp thu được đem phản ứng với hỗn hợp khí gồm 35 %  $\text{CO}_2$  và 65 %  $\text{N}_2$ , dòng khí được đi từ dưới lên với tốc độ không đổi ở nhiệt độ phòng, tốc độ khuấy nhanh. Khi pH của dung dịch trong khoảng 7,0 - 7,5 thì kết thúc quá trình phản ứng. Sau đó, natri stearat được thêm vào hỗn hợp và khuấy. Lọc hỗn hợp phản ứng và sấy khô ở nhiệt độ cao trong vài giờ thu  $\text{CaCO}_3$ .

### ***1.7.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến tổng hợp nano, micro $\text{CaCO}_3$***

Bã thải thạch cao photpho là chất thải công nghiệp trong thành phần có chứa nhiều loại tạp chất khác nhau và sẽ ảnh hưởng đến quá trình tạo ra hạt nano  $\text{CaCO}_3$ . Trong các nghiên cứu gần đây đã chỉ ra rằng,  $\text{P}_2\text{O}_5$  có mặt trong PG làm cho kích thước trung bình của hạt tăng lên. Tuy nhiên quá trình tách  $\text{P}_2\text{O}_5$  ra khỏi bã thải PG cũng làm xuất hiện thêm các hạt lớn. Do các tinh thể  $\text{CaCO}_3$  lớn hơn 214 nm có khả năng hấp thụ  $\text{P}_2\text{O}_5$  lên bề mặt của chúng và làm cho các hạt có kích thước lớn hơn [84].

Nồng độ đầu vào của  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tăng làm cho phản ứng kéo dài. Việc kéo dài thời gian phản ứng có thể dẫn đến kéo dài thời gian phát triển các tinh thể và làm tăng kích thước hạt [4, 84, 88]. Tỉ lệ  $[\text{OH}^-]/\text{Ca}^{2+}$  giữ ở 2,1 cao hơn so với tỉ lệ phản ứng của phương trình hóa học [89].

Shang Quing Lu đã nghiên cứu trong quá trình sục khí  $\text{CO}_2$ , tăng nhiệt độ phản ứng làm cho nồng độ  $\text{Ca}^{2+}$  trong dung dịch tăng lên do sự hòa tan tốt hơn ở nhiệt độ cao. Từ đó, thời gian phản ứng được rút ngắn và làm giảm kích thước trung bình của hạt [84].

Tốc độ sục khí  $\text{CO}_2$  là một trong những yếu tố quyết định đến thời gian phản ứng và kích thước của hạt. Cũng theo tác giả, tốc độ  $\text{CO}_2$  tăng làm giảm thời gian phản ứng. Tuy nhiên, tốc độ  $\text{CO}_2$  có liên quan mật thiết tới nhiệt độ phản ứng và ảnh hưởng đến kích thước hạt. Tốc độ sục khí tăng giúp thúc đẩy quá trình phát triển tinh thể hơn là thúc đẩy quá trình tạo mầm [84].

Nhìn chung, việc chế tạo nano  $\text{CaCO}_3$  đang được nghiên cứu nhiều trong 10 năm trở lại đây. Tuy nhiên do thành phần tính chất bã thải PG khác nhau, sự phức tạp trong quá trình tổng hợp vật liệu nano, micro đặc biệt là tổng hợp vật liệu từ nguồn chất thải công nghiệp như PG, nên việc sử dụng bã thải PG để thu nhận nano, micro  $\text{CaCO}_3$  vẫn còn là vấn đề mới cần tiếp tục nghiên cứu.

### 1.7.3. *Tiềm năng ứng dụng CaCO<sub>3</sub> vào các ngành công nghiệp, xây dựng*

Nano CaCO<sub>3</sub> là một trong những loại vật liệu nano quan trọng trong sản xuất vật liệu xây dựng và các ngành kinh tế. Nano CaCO<sub>3</sub> được sử dụng làm chất độn trong nhiều lĩnh vực vật liệu xây dựng chất lượng cao, trong sản xuất cao su, giấy, nhựa, mỹ phẩm và y tế, đặc biệt trong các công trình xây dựng do tính chất mịn, phân tán tốt, tính cơ lý cao, dễ gia công tăng đặc tính chịu lực, ăn mòn cho sản phẩm [51, 84, 89-91]. Đặc biệt nano CaCO<sub>3</sub> từ chất thải thạch cao đáp ứng nhu cầu phát triển công nghiệp xanh giảm phát thải khí nhà kính, tái tuần hoàn vật chất, tiết kiệm năng lượng, vật liệu có khả năng chống chịu thời tiết, khả năng chịu va đập ăn mòn, chịu nhiệt, độ dẻo dai cao trong điều kiện nhiệt độ, môi trường xâm thực khắc nghiệt nên nano CaCO<sub>3</sub> sản xuất từ bã thải PG hiện đang được quan tâm nghiên cứu.

Trên thế giới có Mỹ, châu Âu, Nhật Bản, Đài Loan, Trung Quốc, Hàn Quốc là nơi sản xuất và tiêu thụ nano CaCO<sub>3</sub> lớn nhất, vượt xa các nước khác về công nghệ cũng như sản lượng. Sản phẩm thương mại - nano CaCO<sub>3</sub> được sản xuất theo các phương pháp: kết tủa hoá học dạng ướt, cacbonat hoá chậm, sục khí và hệ nhũ tương dung môi đảo. Thị trường nano CaCO<sub>3</sub> toàn cầu là 4,32 tỷ USD và tăng trưởng hơn 8,8 % nhờ nhu cầu tăng trong ngành vật liệu xây dựng và các ngành công nghiệp khác, đặc biệt để phát triển sản phẩm keo, vữa dán, vật liệu xây dựng.

Nhiều nghiên cứu và thực tế sử dụng nano CaCO<sub>3</sub> tăng cường cho bê tông. Jessica Camiletti [92] nghiên cứu sử dụng nano CaCO<sub>3</sub> (97,5% CaCO<sub>3</sub>) vào bê tông hiệu năng cao UHPC ở tỉ lệ 2,5; 5; 10, 15% cho thấy nano CaCO<sub>3</sub> đóng vai trò là chất thúc đẩy quá trình ổn định và làm cứng của bê tông UHPC, chứng minh hạt nano-CaCO<sub>3</sub> trên bề mặt đá vôi hoạt động như hạt nhân kết dính xi măng, làm cho kích thước các tinh thể hydroxit canxi nhỏ hơn, dẫn đến vi cấu trúc dày đặc hơn. Huashan Yang nghiên cứu hiệu ứng nano- CaCO<sub>3</sub> đến đặc tính cơ bản của vữa xi măng và bê tông qua phân tích nhiệt quét vi sai, phân tích nhiệt, hiển vi điện tử quét minh chứng ảnh hưởng của nano CaCO<sub>3</sub> tới quá trình hydrat hóa vật liệu xi măng [51]. Chen và cộng sự minh chứng nano CaCO<sub>3</sub> tăng độ chịu nén của xi măng cả khi tăng tỷ lệ tro bay [91]. Bổ sung nano CaCO<sub>3</sub> làm cải thiện cường độ nén của vật liệu ở giai đoạn đầu và cuối.

Chưa có công trình nào liên quan đến nghiên cứu thu nhận nano, micro CaCO<sub>3</sub> trong xử lý bã thải PG của các máy sản xuất phân bón (DAP 1- Đình Vũ – Hải Phòng

và DAP2 – Lào Cai). Trong Luận án, trình bày nghiên cứu sử dụng PG đã tách tạp và đồng xử lý tách tạp cacbonat hoá để thu nhận nano, micro  $\text{CaCO}_3$  quy mô phòng thí nghiệm bằng phương pháp trung hoà sục khí sản phẩm thu nhận định hướng ứng dụng làm phụ gia xi măng, vật liệu trong công nghiệp xây dựng.

#### ***1.7.4. Vai trò của $\text{CaCO}_3$ các chất hóa học trong vữa xi măng, bê tông***

##### ***Cơ chế hình thành Ettringit (AFt)***

Sản phẩm Ettringit (AFt), là một trong những yếu tố quyết định chính của tính chất hydrat hóa và tính năng của xi măng poóc lăng ở giai đoạn đầu, thời gian đông kết ban đầu và cường độ sớm của hồ xi măng đã đông cứng [93].

Ettringit hình thành khi có sự tồn tại của thạch cao, khi có mặt các ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , trong hồ xi măng. Khi hết các ion  $\text{SO}_4^{2-}$ , Ettringit sẽ phản ứng với khoáng tricanxi aluminat ( $\text{C}_3\text{A}$ ) còn lại trong hồ xi măng, bắt đầu chuyển hóa thành hydro canxi monosulfo aluminat (AFm).

Ettringit tạo ra rất nhanh sau khi xi măng các mẫu vật được trộn với nước, tức là khoảng vài phút sau khi đảo trộn. Hàm lượng Ettringit tăng lên nhanh chóng trong hồ xi măng ở thời điểm đầu của quá trình hydrat hóa, điều này cho thấy rằng khoáng chất  $\text{C}_3\text{A}$  và thạch cao trong xi măng phản ứng nhanh chóng sau khi trộn với nước và các tinh thể Ettringit kết tủa ngay lập tức. Lượng Ettringit đạt mức tối đa trong khoảng 24 giờ. Sau đó, lượng AFt bắt đầu giảm. Sự giảm hàm lượng Ettringit là do cạn kiệt thạch cao sẵn có sẵn trong quá trình thủy hóa xi măng,  $\text{CaSO}_4$  bắt đầu nhanh chóng loại bỏ khỏi dung dịch,  $[\text{Ca}^{2+}]$  và  $[\text{SO}_4^{2-}]$  giảm mạnh, các tinh thể AFt được tạo ra bắt đầu phản ứng với canxi aluminat (hydrat) để hình thành hydro canxi monosulfo aluminat (AFm), vì vậy hàm lượng Ettringit tiếp tục giảm trong khi quá trình hydrat hóa xi măng tiếp tục diễn ra.

Kích thước và hình thái của tinh thể Ettringit có thể khác nhau, tinh thể hình kim điện hình, AFt cũng có thể có dạng hình cầu, hình khối lăng trụ hoặc trong các cụm.

##### ***Vai trò của $\text{CaCO}_3$ đến vữa xi măng, bê tông***

Hai phương pháp thường được dùng để đưa  $\text{CaCO}_3$  vào bê tông poóc lăng thường (OPC). (1) Cách thứ nhất là đưa  $\text{CaCO}_3$  vào clanhke poóc lăng chưa nghiền, sau đó nghiền cùng clanhke thành bột mịn. Xi măng này thường được nghiền tới kích

thước mịn để tăng tốc độ thủy hóa và phát triển cường lực của bê tông. (2) cách thứ hai là trộn trực tiếp bột  $\text{CaCO}_3$  với clanhke poóc lãng mịn.

Các nghiên cứu cho thấy rằng, đá vôi mịn ( $\text{CaCO}_3$ ) có thể sử dụng để thay thế một phần xi măng poóc lãng (OPC): Ví dụ, ASTM C150 chỉ ra rằng đến 5% OPC có thể thay thế bằng bột  $\text{CaCO}_3$ , trong khi ASTM C595 cho phép dùng bột  $\text{CaCO}_3$  chiếm đến 15 % trong xi măng poóc lãng. Bột  $\text{CaCO}_3$  không chỉ tạo mầm tinh thể để thủy hóa xi măng, mà còn phản ứng một cách giới hạn với các muối aluminat trong xi măng poóc lãng [94].

Khi đưa bột mịn  $\text{CaCO}_3$  vào bê tông tạo ra bề mặt bổ sung để tạo mầm và phát triển các sản phẩm thủy hóa của xi măng. Do đó, thúc đẩy sự thủy hóa xi măng và thúc đẩy phân bố theo diện tích bề mặt của các loại bột đá vôi.

Các hạt siêu mịn có thể tạo nhiều mầm tinh thể hơn các hạt thô và to. Hơn nữa, bột đá  $\text{CaCO}_3$  siêu mịn có thể lấp các khoảng trống của bê tông tạo thành và do đó tối ưu hóa đặc chắc vi cấu trúc [94]. Bổ sung  $\text{CaCO}_3$  dạng canxit có thể tạo ra nhiều AFt và AFm được thay thế bởi hemi-cacbonat. Sự tạo thành ettringit tạo ra nhiều sản phẩm rắn và giảm độ rỗng của bê tông thủy phân do sự giãn nở thể tích của ettringit lớn và do đó tăng cường lực bê tông. Bằng cách đưa vào hemi cacbonat và mono cacbonat, nó có thể trì hoãn sự chuyển hóa của AFt thành AFm [94].

Hầu hết các nghiên cứu cho thấy rằng bê tông cứng hơn sau khi bổ sung bột mịn  $\text{CaCO}_3$  [92, 95, 96]. Nehdi và Mindess [96] công bố rằng dùng 10% bột mịn  $\text{CaCO}_3$  trong xi măng poóc lãng cải thiện cường lực của vữa ở tuổi sớm, tuy nhiên mất cường lực đáng kể xảy ra khi sử dụng trên 15% bột  $\text{CaCO}_3$ . Nghiên cứu cho thấy,  $\text{CaCO}_3$  kích thước micromet có ảnh hưởng làm cải thiện tính chất cơ lý của bê tông hiệu năng cao thông qua tăng cường tỉ khối của hạt [95].

Hạt  $\text{CaCO}_3$  kích cỡ nanomet thử nghiệm trong bê tông cho thấy ảnh hưởng của các hạt kích thước nano của  $\text{CaCO}_3$  (kích cỡ 14 - 45 nm) đến biểu hiện của vữa xi măng [8]. Phát hiện thấy lượng tối ưu của nano  $\text{CaCO}_3$  là 1%. Cả cường độ nén và cường độ uốn của vữa xi măng có thể cải thiện [97].

Sử dụng bột  $\text{CaCO}_3$  mịn dù có nhiều lợi ích nhưng việc sử dụng  $\text{CaCO}_3$  trong bê tông còn hạn chế do tỉ lệ thay thế vật liệu trong bê tông thấp. Ở tỉ lệ thay thế cao hơn (trên 10 – 15% xi măng poóc lãng), hầu hết bột mịn  $\text{CaCO}_3$  bất hoạt, và cường độ giảm do hiệu ứng pha loãng của bột  $\text{CaCO}_3$ .



Kích thước hạt đóng vai trò quan trọng trong thay đổi công nghệ bê tông: kích thước càng nhỏ, cải thiện tính chất cơ lý càng tốt. Ở kích thước hạt cỡ nanomet, do sự tiếp xúc rộng hơn giữa các hạt và ma trận xung quanh, khiến vật liệu có tính chất tốt hơn so với các vật liệu thông thường. Các hạt nano làm đông đặc cấu trúc vi mô và vùng chuyển tiếp giao diện, do đó giảm độ thấm, tăng độ bền vững của composit [98, 99].

Các hạt nano đóng vai trò là tác nhân hoạt động trong thủy hóa xi măng, do đó thúc đẩy tốc độ thủy hóa [92, 99]. Sự thủy hóa xi măng xảy ra khi xi măng hoặc các thành phần pha của nó bị trộn với nước. Các pha chính có mặt trong xi măng là  $C_3S$  (tricanxi silicat),  $C_2S$  (dicanxi silicat),  $C_3A$  (tricanxi aluminat) và  $C_4AF$  (khoáng ferit canxi). Sự thủy hóa của  $C_3S$  và  $C_2S$  tạo ra  $Ca(OH)_2$  và CSH, với các tính chất của gel cứng tạo ra cường lực cho vật liệu xi măng [100].

*Các nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của  $CaCO_3$  NPs làm tăng cường xi măng, bê tông*

Nghiên cứu của WuZ [101] nghiên cứu ảnh hưởng của các hàm lượng nano  $CaCO_3$  và nano  $SiO_2$  khác nhau đến khả năng chảy, nhiệt thủy hóa, tính chất cơ học, sự thay đổi pha và cấu trúc lỗ rỗng của bê tông cường độ siêu cao. Hàm lượng nano  $CaCO_3$  từ 0 % đến 6,4 %, nano  $SiO_2$  từ 0,5 % đến 2 % khối lượng chất kết dính. Hàm lượng tối ưu để tăng cường độ bền nén và uôn là 1,6 % - 4,8 % nano  $CaCO_3$  và 0,5 % - 1,5 % nano  $SiO_2$ . Nano  $CaCO_3$  chủ yếu phản ứng với  $C_3A$  tạo thành cacboaluminat trong khi nano  $SiO_2$  phản ứng với  $Ca(OH)_2$  tạo thành C-S-H. Cả nano  $CaCO_3$  và nano  $SiO_2$  đều thể hiện hiệu ứng tạo mầm và lấp đầy và dẫn đến cấu trúc ít xốp hơn và đồng nhất hơn.

Nghiên cứu của Yanqun Sun [102], trộn nano  $CaCO_3$  vào tro bay để cải thiện tính năng cơ học của bê tông, hàm lượng nano  $CaCO_3$  1-3 % khối lượng xi măng, tro bay 15 – 25 %, tỉ lệ nước/chất kết dính là 0,4 đến 0,6. Tỉ lệ trộn tối ưu là tỉ lệ nước/chất kết dính 0,4; tro bay 20 %, nano  $CaCO_3$  1 %. Kết quả nghiên cứu trên kính hiển vi điện tử quét SEM cho thấy hiệu ứng tạo hạt, hiệu ứng lấp đầy và hiệu ứng pozzolanic góp phần cải thiện hiệu suất bê tông [102].

#### **1.7.5. Tiềm năng dùng PG thu giữ $CO_2$**

Khí nhà kính phát thải từ lò sản xuất xi măng lớn và chiếm khoảng 8% phát thải  $CO_2$  toàn cầu.  $CO_2$  phát thải là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất clanhke.  $CO_2$  cũng phát thải trong suốt quá trình sản xuất xi măng do quá trình đốt nhiên liệu hóa

thạch. Nhận thấy cần quan tâm đến môi trường, cần nền công nghiệp phát triển các phương thức giảm mức độ ô nhiễm nguy hại do việc đốt nhiên liệu hóa thạch trong sản xuất xi măng. PG là một trong các lựa chọn cung cấp nguyên liệu thay thế cho xi măng. Nghiên cứu trong lĩnh vực này thu hút nhiều quan tâm do khả năng phát triển hướng tới kinh tế tuần hoàn trong công nghiệp xi măng.

Việc giảm lượng khí thải CO<sub>2</sub> do con người tạo ra là một thách thức với toàn thế giới. Tuy nhiên, chi phí thu giữ CO<sub>2</sub> vẫn cao đặc biệt là chi phí của chất hấp phụ CaO tổng hợp, cản trở sự phát triển ở quy mô công nghiệp. Để khắc phục vấn đề này, có thể dùng bã PG nhà máy phân bón làm vật liệu cô lập CO<sub>2</sub>, nhưng khả năng hấp phụ thấp, gây ra bởi những cấu trúc vi mô vốn có và vẫn không đạt yêu cầu. Cơ sở quá trình bao gồm các phản ứng trong đó ion canxi phản ứng với CO<sub>2</sub> để tạo thành khoáng chất cacbonat ổn định. Việc sử dụng PG làm nguồn canxi để sản xuất chất hấp phụ CO<sub>2</sub> không chỉ cho phép tái sử dụng chất thải mà còn cung cấp một cách tiếp cận tiềm năng mới để cắt giảm chi phí của chất hấp phụ CO<sub>2</sub>. Cardenas-Escudero và cộng sự đã khẳng định rằng có thể chuyển tới 96% canxi trong PG qua CaCO<sub>3</sub> thông qua quy trình hai bước đơn giản bao gồm sử dụng NaOH hòa tan PG và cacbon hóa dung dịch thu được [89]. Tuy nhiên, nhóm nghiên cứu không báo cáo về khía cạnh kích thước hạt của CaCO<sub>3</sub>. Cô lập CO<sub>2</sub> thông qua quá trình cacbonat hóa PG là một cách tiếp cận đầy hứa hẹn cho vấn đề quản lý và nắm bắt CO<sub>2</sub> vĩnh viễn và an toàn.

### ***Kết luận tổng quan***

(1) Bã thải PG lưu trữ và tồn đọng với khối lượng vô cùng lớn ở trên thế giới cũng như tại Việt Nam, PG được tận dụng lại trong một số lĩnh vực nhưng chủ yếu là tập trung làm vật liệu xây dựng. Các nghiên cứu về xử lý PG làm vật liệu xây dựng với các giải pháp công nghệ khác nhau nhưng khối lượng PG vẫn còn tồn đọng rất lớn. Các hướng sử dụng trực tiếp PG vào vật liệu xây dựng chưa loại bỏ tạp chất và photpho đồng kết tủa trong PG làm ảnh hưởng đến quá trình sử dụng. Tỷ lệ tiêu thụ PG còn hạn chế dưới 15% do sự tồn tại của tạp chất trong đó có P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tổng số và đồng kết tủa trong PG làm ảnh hưởng đến quá trình thủy hóa vữa xi măng. Công nghệ xử lý chất thải PG chưa đồng bộ ở các nhà máy nên gây ra một số tính chất cơ lý không ổn định vữa và bê tông xi măng sử dụng thạch cao.

(2) Tạp chất tồn tại trong PG liên quan đến nguồn quặng apatit đầu vào, chế độ vận hành công nghệ trong nhà máy như nhiệt độ vận hành liên quan đến quá trình

chuyển pha của  $\text{CaSO}_4$  từ Dihydrat (DH) sang hemihydrat (HH) hoặc anhydrat (AH), quá trình lọc bã PG, và quá trình lưu trữ PG trên bãi. Do đó để đẩy mạnh tiềm năng ứng dụng PG vào vật liệu xây dựng, nghiên cứu quá trình xử lý chất thải thạch cao ngay tại nguồn phát thải là rất cần thiết.

(3) Các hướng ứng dụng xử lý PG làm vật liệu xây dựng vẫn còn nhiều hạn chế về công nghệ, nhiên liệu và năng lượng nên tỉ lệ tái sử dụng PG còn thấp. Vì vậy vẫn phải nghiên cứu các phương án xử lý PG thích hợp, nguyên liệu sẵn có. Các ứng dụng của chất thải thạch cao sau khi xử lý chất thải loại bỏ các tạp chất P, F, chất hữu cơ, kim loại nặng, silic... thu hồi thạch cao ứng dụng làm phụ gia xi măng, và chuyển hóa sang nano, micro  $\text{CaCO}_3$  làm chất độn trong công nghiệp và xây dựng là có tiềm năng và cần tiếp tục được nghiên cứu.

(4) Các tạp chất trong chất thải thạch cao photpho ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của xi măng, trong đó quan trọng nhất là chỉ tiêu photpho, tồn tại dạng hòa tan và kết tủa trong tinh thể canxi sunphat. Photpho làm kéo dài thời gian đông kết của xi măng ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của vật liệu. Ngưỡng cho phép của photpho tổng số trong PG khi đưa vào vữa, hồ xi măng, thạch cao ở trên thế giới tối đa là 0,4 % [62]; tại Việt Nam là 0,7% [63].

(5) Cơ sở lý thuyết và thực tiễn nghiên cứu sinh đã so sánh thấy hiệu quả loại bỏ tạp chất photpho đồng kết tủa trong bã thải PG khi sử dụng axit xitric kém hơn so với sử dụng axit sunphuric, xitric cũng là một chất làm ảnh hưởng tính chất vữa xi măng, và sunphuric là nguyên liệu sẵn có tại nhà máy sản xuất phân bón DAP đáp ứng việc dùng nguyên liệu tại chỗ để xử lý chất thải tại nguồn.

(6) Mô hình thí nghiệm nghiên cứu thu nhận nano, micro  $\text{CaCO}_3$  từ chất thải thạch cao theo phương pháp sục khí với sự theo dõi sự ảnh hưởng của các thông số tốc độ sục khí, nồng độ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  đầu vào, nhiệt độ sục khí đến kết quả thu nhận nano, micro  $\text{CaCO}_3$  trong điều kiện thí nghiệm, cho thấy khả năng giữ  $\text{CO}_2$  của chất thải thạch cao photpho đồng thời tạo ra vật liệu  $\text{CaCO}_3$  được nghiên cứu sinh tiếp cận và ứng dụng trong nghiên cứu.

(7) Tổng quan lý thuyết cho thấy vai trò của thạch cao trong vữa xi măng để làm tăng độ dẻo, độ cứng, chất kết dính xi măng. Vai trò của  $\text{CaCO}_3$  nanomet, micromet là tạo mầm và làm tăng cứng vữa xi măng, bê tông.

(8) Nghiên cứu của luận án là cần thiết để chỉ ra sự tồn tại về dạng photpho đồng kết tủa ở dạng rất khó hoà tan trong nước ở bã thải thạch cao, cần hoà tách tạp chất này với axit và cần xử lý tại nguồn. Bã PG mới phát sinh đã axit hoá dễ dàng thực hiện cacbonat hoá và là cơ sở cho việc tạo các hạt nano, micro  $\text{CaCO}_3$  do  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và các muối canxi có độ hoà tan tốt hơn trong môi trường axit để hoà tách tạp và cung cấp  $\text{Ca}^{2+}$  cho quá trình cacbonat hoá và là cơ sở khoa học để khắc phục trong việc giải quyết vấn đề bã thải PG.

(9) Nghiên cứu còn góp phần làm tăng khả năng ứng dụng chất thải thạch cao photpho vào đời sống, giảm thiểu vấn đề chất thải, mở ra các hướng nghiên cứu vật liệu để giải quyết nguồn phế thải này, như hướng nghiên cứu vật liệu composit, cao su, chất độn với nguồn từ phế thải. Nghiên cứu đa dạng hóa các ứng dụng của PG sau xử lý để đưa vật liệu vào đời sống là ý nghĩa và cần thiết. Khái niệm kinh tế tuần hoàn còn mới tại Việt Nam và đang được quan tâm trên thế giới, xử lý bã thải PG góp phần giảm phát thải chất thải rắn, giảm khai thác tài nguyên thiên nhiên không tái tạo và tái chế PG vào làm phụ gia xi măng góp phần thực hiện theo quy định theo luật môi trường Việt Nam điều 142 năm 2020 và điều 138, 139, 140 theo nghị định 08/2020/NĐ-CP.

Trong phạm vi nghiên cứu, thử nghiệm của luận án, luận án tập trung vào nghiên cứu xử lý PG và tái tận dụng bã thải PG sau xử lý thu nhận thạch cao làm phụ gia xi măng và  $\text{CaCO}_3$  kích thước nanomet, micromet định hướng ứng dụng trong ngành xây dựng.

## CHƯƠNG II. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng

#### 2.1.1. Đối tượng nghiên cứu

Đối tượng đánh giá, khảo sát: Mẫu bã thải PG của nhà máy DAP1 mới phát sinh trên dây chuyền tại băng tải lọc ( $PG_{\text{mới}}$  DAP1), và mẫu bã thải PG lấy tại bãi lưu chứa độ sâu 0,5 m dưới bề mặt ( $PG_{\text{cũ}}$  DAP1).

Mẫu bã thải PG của nhà máy DAP2 lấy mới phát sinh ( $PG_{\text{mới}}$  DAP2) và mẫu bã thải PG trên bãi lưu chứa ( $PG_{\text{cũ}}$  DAP2).



Hình ảnh lấy mẫu PG trên bãi chôn lấp PG nhà máy DAP1



$PG_{\text{mới}}$  lấy trên dây chuyền-DAP1



Các mẫu PG được gửi về phòng thí nghiệm

Hình 2. 1.a Ảnh bãi chôn lấp,  $PG_{\text{mới}}$ ,  $PG_{\text{cũ}}$  nhà máy DAP1

Đối tượng nghiên cứu xử lý tạp chất: Sử dụng bã thải thạch cao photpho bãi lưu chứa nhà máy DAP1 ( $PG_{\text{cũ}}$ ) để nghiên cứu xác định các thông số tối ưu trong quá trình loại bỏ tạp chất, ứng dụng làm phụ gia xi măng thử theo TCVN11833:2017 và

thu nhận nano, micro  $\text{CaCO}_3$ . Sử dụng bã thải thạch cao mới phát sinh ( $\text{PG}_{\text{mới}}$ ) CỦA DAP1 nghiên cứu quá trình đồng thời loại bỏ tạp chất và cacbonat hóa PG.

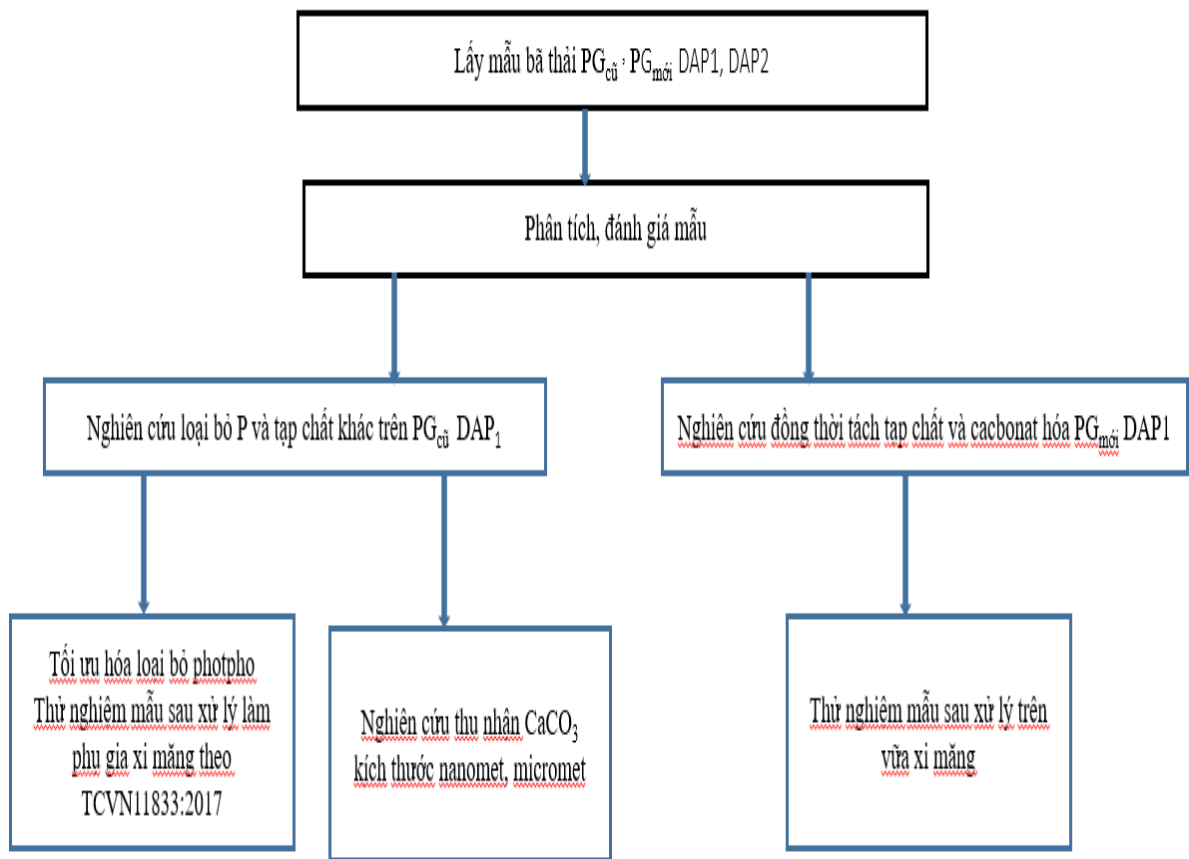
### 2.1.2. Địa điểm lấy mẫu

Tại Công ty Cổ phần DAP Đình Vũ – Mẫu  $\text{PG}_{\text{mới}}$  DAP1: lấy trên dây chuyền sản xuất 52% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Mẫu  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  DAP1: lấy tại bãi lưu chứa của nhà máy DAP1.

Tại DAP2 - Lào Cai –Mẫu  $\text{PG}_{\text{mới}}$  DAP2: lấy trên dây chuyền sản xuất 52% ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Mẫu  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  DAP2: lấy tại bãi lưu chứa của nhà máy DAP2

Cách lấy mẫu: Mẫu lấy đại diện theo nguyên tắc lấy mẫu chất thải rắn [103]. Mẫu được dán nhãn và bao gói vận chuyển về phòng thí nghiệm.

Sơ đồ nghiên cứu chung của luận án trình bày trong hình 2.1b



Hình 2.1b. Sơ đồ nghiên cứu chung của luận án

### 2.1.3. Hóa chất thiết bị nghiên cứu

Hóa chất thí nghiệm: Nước cất,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Muối Mohr  $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hàng phân tích.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$  hóa chất thương mại, khí  $\text{CO}_2$  kỹ thuật 99,9%, cát vàng tiêu chuẩn ISO, thạch cao thiên nhiên, thạch cao thu nhận sau xử lý, xi măng póc lăng, clanke.

Dụng cụ thí nghiệm: tủ sấy, thiết bị phá mẫu photpho tổng số, lò nung, máy UVVIS 1800 Shimadzu, cân phân tích, pH Hana, bộ cánh khuấy biến tần, máy ly tâm, con tời và máy khuấy từ gia nhiệt, bình khí CO<sub>2</sub>, thiết bị sục khí CO<sub>2</sub>, máy khuấy tốc độ cao, sàng rung. Pipet 1ml, 2ml, 5ml, 10ml, bình tam giác 250 ml, 500 ml, 1000 ml. Bình định mức 25ml, 50ml, 100ml, quả bóp, khuôn đổ vữa xi măng 40 x 40 x 160 mm.

## 2.2. Phương pháp nghiên cứu

### 2.2.1. Phương pháp xác định hàm lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hòa tan

Mẫu được đảo trộn đều, dùng phương pháp chia tư lấy khoảng 100 g, dùng cối, chày nghiền nhỏ mẫu để qua sàng 0,25 mm. Rút gọn mẫu bằng phương pháp chia tư lấy khoảng 50 g và nghiền mẫu đến lọt hết qua sàng 0,1 mm. Tiếp tục dùng phương pháp chia tư để lấy khoảng 12 đến 15 g mẫu nghiền mịn trên cối đến cỡ hạt lọt qua sàng 0,063 mm dùng làm mẫu phân tích hóa học. Lượng mẫu còn lại bảo quản trong túi kín làm mẫu lưu.

Mẫu dùng để phân tích hóa học được sấy ở nhiệt độ (45 ± 5) °C đến khối lượng không đổi, làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng trước khi tiến hành cân để thử nghiệm.

Cân khoảng 1,0 g mẫu PG, chính xác đến 0,0001 g, vào cốc dung tích 250 mL, thêm nước đến thể tích khoảng 80 ml, khuấy trong 1h, sau đó chuyển toàn bộ vào bình định mức 100 ml Lọc dung dịch qua giấy lọc, thu dịch lỏng đem so quang ở bước sóng 420 nm [63].

Hàm lượng photpho được xác định theo phương pháp APHA 4500.P. Nguyên tắc của phương pháp là dựa trên sự tạo phức màu vàng của PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> với vanadatmolipdat, màu vàng càng đậm nồng độ photpho càng cao. KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> được dùng làm chất chuẩn.

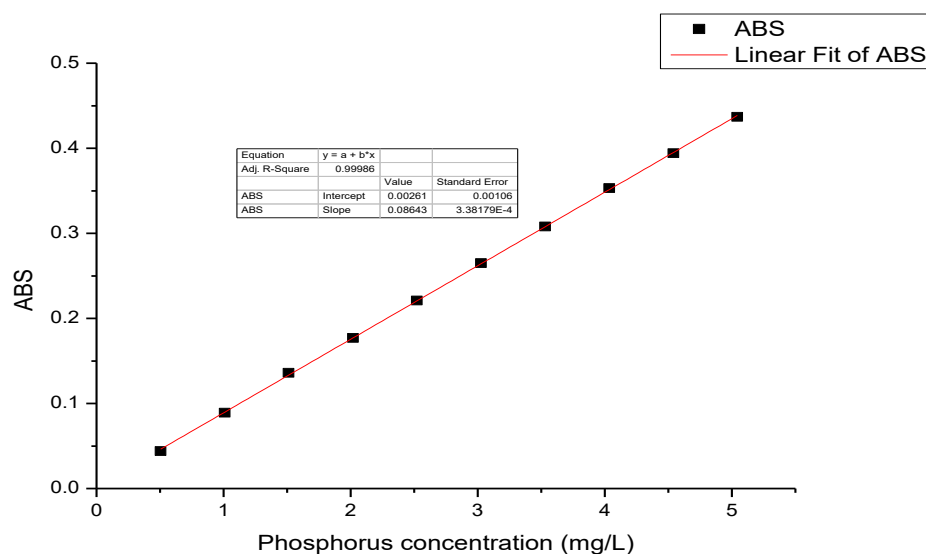
Hàm lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, tính bằng phần trăm (%) theo công thức:

$$P_2O_5 = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

Trong đó:

m<sub>1</sub>, m<sub>0</sub> lần lượt là lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tìm được trên đồ thị mẫu chuẩn và khối lượng mẫu tương ứng với thể tích mẫu lấy để phân tích (gam).

Chênh lệch (tính theo giá trị tuyệt đối) giữa hai kết quả xác định song song không lớn hơn 0,01%.



Hình 2. 2. Phương trình đường chuẩn phân tích photpho (mg/l)

### 2.2.2. Phương pháp xác định hàm lượng $P_2O_5$ tổng số

Tham khảo phương pháp phân tích photpho theo TCVN8563:2010 và APHA.4500.P [104, 105]

Cân khoảng 0,2 g mẫu cho vào bình Kendan, sau đó thêm vào 20 ml hỗn hợp axit (1  $HNO_3$  : 3 $HCl$ ), ngâm mẫu trong khoảng 2-3 tiếng.

Cho bình đã chứa hỗn hợp mẫu và axit lên bếp phá mẫu và đun bình ở nhiệt độ khoảng 180 °C cho đến khi đuổi hết khói trắng, dung dịch có màu trong thì dừng lại (khoảng 4 h). Lấy bình ra và để nguội ở nhiệt độ thường. Cho thêm 20 ml nước cất. Lọc dung dịch qua giấy lọc đã rửa bằng nước cất. Chuyển tất cả dung dịch vào bình định mức 100 ml, sau đó định mức đến vạch rồi lắc đều. Thêm vanadat-molipdat và lắc đều. Để yên 15-20 phút cho ổn định màu rồi đem so quang ở bước sóng 420 nm.

Hàm lượng photpho theo phần trăm khối lượng (%) được tính theo công thức:

$$\% P = \frac{C}{m \times 10 \times 1000} \times 100$$

Trong đó:

C: nồng độ photpho đo được (mg P/l)

m: khối lượng mẫu đã cân (g)

10,1000 các hệ số quy đổi



Hàm lượng photpho tính theo phần trăm khối lượng quy đổi về  $P_2O_5$  được tính theo công thức:  $\% P_2O_5 = \% P \times 2,291$

### 2.2.3. Phương pháp xác định hàm ẩm

Cân khối lượng chén sứ có chứa mẫu. Sau đó cho chén sứ đã chứa mẫu vào tủ sấy, sấy ở nhiệt độ  $105^\circ C$  trong khoảng 2 - 3 giờ, lấy ra cho vào bình hút ẩm, để nguội đến nhiệt độ phòng sau đó đem cân xác định lại khối lượng. Làm lại với điều kiện trên trong 30 phút và cân như vậy cho đến khi đạt khối lượng không đổi. Độ ẩm của PG thải được tính bằng công thức:  $W = (m_t - m_s) \cdot 100/m$

Trong đó:

$m_t$  và  $m_s$  là khối lượng mẫu và chén sứ trước và sau khi sấy (g);

$m$  là khối lượng mẫu đem đi phân tích (g).

### 2.2.4. Phương pháp xác định hàm lượng nước liên kết

Hàm lượng nước liên kết của mẫu được xác định theo TCVN 8564:2011 [106]. Tiến hành gia công mẫu và nghiền mịn, làm khô mẫu ở  $(45 \pm 3)^\circ C$  cho đến khi có được khối lượng không đổi. Làm nguội đến nhiệt độ phòng tại bình hút ẩm.

Sấy cốc nung ở  $215^\circ C$  trong thời gian khoảng 2 giờ, lấy ra làm nguội ở nhiệt độ phòng, cân chính xác đến 0,0001 g và ghi lại khối lượng ( $m_0$ )

Cân khoảng 1 g mẫu đã gia công vào cốc nung, cân chính xác đến 0,0001 g và ghi lại khối lượng ( $m_1$ ). Chuyển khay vào tủ sấy và sấy khay ở nhiệt độ  $215^\circ C$  trong 2h. Sau khi sấy xong, chuyển khay vào bình hút ẩm, làm nguội đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại quá trình cho đến khi thu được khối lượng không đổi ( $m_2$ ).

Hàm lượng nước liên kết có trong mẫu tính bằng phần trăm, theo công thức:

$$H_2O_{lk} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100$$

Trong đó:

$m_0$  – khối lượng của cốc nung (g)

$m_1$  – tổng khối lượng của cốc nung và mẫu trước khi sấy (g)

$m_2$  – tổng khối lượng của cốc nung và mẫu sau khi sấy (g)

### 2.2.5. Phương pháp xác định hàm lượng $SO_3$ tổng số

Hàm lượng  $SO_3$  tổng số của mẫu được xác định theo TCVN 8564:2011 [106]. Sử dụng axit HCl để hòa tan mẫu, kết tủa ion  $SO_4^{2-}$  bằng  $BaCl_2$  trong môi trường axit.

Lọc rửa kết tủa tạo thành ( $\text{BaSO}_4$ ), nung và cân. Tính hàm lượng  $\text{SO}_3$  từ khối lượng dạng cân thu được.

Cân 0,2 g mẫu, đã được làm khô ở nhiệt độ  $45^\circ\text{C}$  đến khi có được khối lượng không đổi. Chuyển toàn bộ lượng cân vào cốc, thêm 50 ml dung dịch HCl (tỉ lệ 1 HCl/ 5  $\text{H}_2\text{O}$ ). Đun sôi, thêm 100 ml nước và tiếp tục đun sôi trong 5 phút. Lọc tách phân cặn, rửa cặn nhiều lần bằng nước nóng cho đến khi hết axit (có thể dùng giấy quỳ để kiểm tra).

Đun sôi dung dịch, thêm từ từ dung dịch  $\text{BaCl}_2$  10 % vào và khuấy đều cho đến khi không còn xuất hiện thêm kết tủa khi cho thêm dung dịch  $\text{BaCl}_2$ . Để lắng kết tủa trong vòng 4-6 tiếng sau đó lọc và rửa kết tủa thu được bằng nước nóng.

Chuyển chén vào lò nung và nung ở nhiệt độ  $800-900^\circ\text{C}$  trong thời gian 20-30 phút. Lấy chén ra, làm nguội trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân. Lặp lại quá trình nung cho đến khi thu được khối lượng không đổi ( $m_3$ ).

Hàm lượng  $\text{SO}_3$  của mẫu tính theo phần trăm, theo công thức sau:

$$\% \text{SO}_3 = \frac{m_3 - m_2}{m_1} \times 0,343 \times 100$$

Trong đó:

$m_1$  – khối lượng mẫu lấy để phân tích (g)

$m_2$  – khối lượng của chén nung (g)

$m_3$  – khối lượng của chén nung có chứa kết tủa (g)

0,343 là hệ số chuyển đổi từ  $\text{BaSO}_4$  sang  $\text{SO}_3$

### 2.2.6. Phương pháp xác định tổng chất hữu cơ TOC

Tổng chất hữu cơ của mẫu xác định theo TCVN 8941:2011 [107].

*Nguyên tắc:* Oxy hóa chất hữu cơ bằng dung dịch  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  trong môi trường axit sunphuric ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Lượng  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dư sẽ được chuẩn độ bằng muối Mohr (chứa  $\text{Fe}^{2+}$ ).

*Tiến hành thí nghiệm:* Cân khoảng 0,2 gam mẫu (chính xác đến 0,0001 g) cho vào bình tam giác 250 ml. Thêm 10 ml  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  1 N. Thêm nhanh 20 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc, lắc nhẹ. Đặt bình tam giác trên tấm cách nhiệt. Sau 30 phút thêm 50 ml nước cất và 5 ml  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Để nguội đến nhiệt độ phòng (khoảng 1 – 2 giờ). Tiến hành tương tự với mẫu trắng (không cho mẫu gyps vào). Chuẩn độ: trước khi mang mẫu đi chuẩn độ, cho 3 ml Feroin. Ophenal tronin. Sau đó chuẩn độ bằng dung dịch muối Mohr 1N.

Dung dịch sẽ chuẩn màu từ xanh thẫm sang đỏ, ở gần thời điểm tương đương màu xanh của dung dịch nhạt dần rồi khi cho thêm muối Mohr vào thì dung dịch chuyển hẳn sang màu đỏ

$$\% \text{ OC} = \frac{V \times (a-b) \times 3 \times 100 \times 100 \times K}{a \times 75 \times 1000 \times M}$$

Trong đó:

+ V: Thể tích  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (ml), + a : thể tích muối Mohr mẫu trắng, + b : thể tích muối Mohr mẫu cần xác định, + M : khối lượng mẫu mang đi phân tích, + 3 : đương lượng gam của C, + K: hệ số chuyển đổi từ mẫu ban đầu sang mẫu khô tuyệt đối, + 100/75 : chỉ có 75 % cacbon hữu cơ bị oxi hóa hoàn toàn.

### **2.2.7. Phương pháp xác định hàm lượng kim loại vết trên ICP-OES**

Phương pháp quang phổ phát xạ nguyên tử plasma cảm ứng (ICP-OES) cho phép phân tích những nồng độ từ một phần tỷ tới một phần trăm, không phải pha loãng và cũng không thay đổi các điều kiện phân tích. ICP là một kỹ thuật phân tích công cụ dựa trên phép đo phổ phát xạ nguyên tử. Kết quả phân tích hàm lượng vết kim loại nặng trong PG theo QCVN 07:2009 trên công cụ ICP của Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN và trên công cụ ICP-OES 5100 (Hãng Agilent, Số seri MY15280010) của trung tâm phân tích phân loại cục kiểm định Hải quan Hà Nội.

### **2.2.8. Phương pháp huỳnh quang tia X (XRF)**

Các oxit kim loại (trình bày trong bảng 3.1) được xác định trên máy phổ kế huỳnh quang tia X (XRF) VietSpace 5006-HQ02 viện Khoa học Vật liệu- Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### **2.2.9. Phương pháp phổ tán sắc năng lượng tia X**

Phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X - phân tích thành phần các nguyên tố. Phân tích thành phần hóa học đầu dò EDX:X-Act (Oxford Instrument - Anh) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học công nghệ Việt Nam.

### **2.2.10. Phương pháp xác định hàm lượng $\text{F}^-$**

Hàm lượng  $\text{F}^-$  được xác định bằng phương pháp trắc quang sử dụng thuốc thử hiện màu SPADNA (HACH) tại bước sóng 580 nm trên thiết bị HACH DR/2010 viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

### **2.2.11. Xác định thành phần nguyên tố C, H, N, S**

Phân tích thành phần nguyên tố C, H, N, S của mẫu PG đầu vào trên máy phân tích nguyên tố FLASH 2000 của trung tâm phân tích phân loại, cục kiểm định hải quan Hà Nội.

### **2.2.12. Phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM**

Phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM) được sử dụng để xác định hình thái bề mặt và kích thước hạt của các vật liệu đã chế tạo. Trong luận án, phân tích FESEM được thực hiện trên thiết bị S4800 của hãng Hitachi (Nhật Bản), tại Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm KHCNVN;

### **2.2.13. Phương pháp xác định độ an toàn phóng xạ**

300 g PG phân tích trên phổ kế gama tại Viện Kỹ thuật hạt nhân và tính toán theo tiêu chuẩn xây dựng Việt Nam 397:2007 [45], TCVN 11833:2017 [63], quy định của Ủy ban Châu Âu về “hoạt độ phóng xạ tự nhiên của vật liệu xây dựng- mức độ an toàn và các phương pháp thử nghiệm”[108]. Tính toán kết quả độ an toàn phóng xạ  $I = Ra/300 + Tho/200 + K/3000$  và so sánh với TCXDVN 397:2007 [45].

### **2.2.14. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm**

Sau khi lựa chọn được các yếu tố công nghệ chính cần nghiên cứu và khảo sát ảnh hưởng đơn yếu tố của chúng tới quá trình. Tiếp theo sẽ tiến hành thiết kế ma trận kế hoạch thực nghiệm theo mô hình kế hoạch trực giao bậc hai của Box-Willson hoặc Box-behnken [76, 109]. Tùy vào yêu cầu của từng bài toán cụ thể để lựa chọn mô hình khảo sát để nghiên cứu tối ưu hóa quá trình loại bỏ photpho. Số thí nghiệm của ma trận kế hoạch được tính theo công thức sau:

+ Đối với mô hình bậc 2 của Box-Willson

$$N = 2^k + 2k + n_o \text{ với } k < 5$$

$$N = 2^{k-1} + 2k + n_o \text{ với } k > 5$$

(N: số thí nghiệm; k: số yếu tố công nghệ;  $n_o$ : số thí nghiệm tại tâm)

Các mức của kế hoạch thực nghiệm sau khi được mã hóa bao gồm  $(-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha)$ .

Trong đó  $\alpha$  gọi là cánh tay đòn và được tính theo công thức:

$$\alpha^4 + 2^k \alpha^2 - 2^{k-1} (k + 0,5 n_o) = 0 \text{ với } k < 5$$

$$\alpha^4 + 2^{k-1} \alpha^2 - 2^{k-2} (k + 0,5 n_0) = 0 \text{ với } k > 5$$

Sau khi tính toán được giá trị cánh tay đòn  $\alpha$ , ta sẽ thiết lập được ma trận kế hoạch thực nghiệm. Dựa vào đây ta có các thí nghiệm để tính toán giá trị các hàm mục tiêu Y.

+ Đối với mô hình bậc 2 của Box-Behnken

$$N = 2^2 C_k^2 + n_0$$

N: Số thí nghiệm; k: số yếu tố công nghệ;  $n_0$ : số thí nghiệm tại tâm)

Các mức của kế hoạch thực nghiệm sau khi được mã hóa gồm (-1, 0, +1)

Sau khi tiến hành thí nghiệm theo ma trận kế hoạch thực nghiệm. Các bước tiếp theo bao gồm:

- + Tìm hệ số của phương trình hồi quy
- + Kiểm định sự có nghĩa của hệ số hồi quy
- + Kiểm định sự tương hợp của mô hình đã chọn
- + Tối ưu hóa đồng thời nhiều hàm mục tiêu

Sử dụng DE để tiến hành xây dựng đánh giá mô hình và tối ưu hóa các thông số công nghệ của quá trình.

Phương pháp tối ưu hóa hàm đa mục tiêu (phương pháp hàm tuyệt vọng theo Harington 1965).

Tối ưu hóa hàm đa mục tiêu đã chọn bằng phương pháp hàm nguyện vọng (Harington 1965), phương pháp này gồm ba bước thực hiện.

+ Thiết lập hàm mục tiêu:  $Y_i = f_i (X_1, X_2, \dots, X_k)$  có dạng tổng quát

$$Y_k = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j X_j + \sum_{j,u=1}^k \beta_{ju} X_j X_u + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} X_j^2$$

+ Chuyển đổi hàm mục tiêu thành hàm vi phân:  $d_i = T_i (Y_i)$

+ Thiết lập hàm mong đợi:  $D = g (d_1, d_2, \dots, d_m)$

- Harington (1965) đã đưa ra phương thức tối ưu hóa đa mục tiêu bằng việc xây dựng hàm nguyện vọng, sau đó Deringer và Suich (1980) đã cải tiến tính toán hàm nguyện vọng sử dụng trong phần mềm Design Expert [110, 111]

Hàm nguyện vọng D được tính như sau:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 d_3 \dots d_m}$$

Trong trường hợp các hàm mục tiêu  $d_i$  có tầm quan trọng, thứ bậc khác nhau thì hàm D tính như sau, có tính đến thứ bậc quan trọng ( $w_i$ ) của các mục tiêu:

$$D = \sqrt[m]{d_1 d_2 d_3 \dots d_m} \quad W = \sum_1^m w_i. \text{ Các hàm } d_i \text{ được tính như sau:}$$

$D_i = \exp[-\exp(Y_i)]$  Khoảng chấp nhận một phía (phía trái hoặc phải)

$D_i = \exp(-Y_i)$  Khoảng chấp nhận 2 phía

### **2.2.15. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)**

Phương pháp XRD xác định thành phần cấu trúc mạng tinh thể của mẫu cần nghiên cứu. Dựa vào số lượng, vị trí và cường độ của vạch phổ nhiễu xạ thu được và so sánh với ngân hàng vạch phổ có thể nhận biết pha tồn tại trong mẫu nghiên cứu. Trong luận án cấu trúc tinh thể của vật liệu được phân tích nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8 advance với bức xạ Cu-K $\alpha$  (bước sóng  $\lambda=1,5406\text{Å}$ ) - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN.

Xác định dạng tồn tại của thạch cao (DH, HH, AH) và thành phần các dạng tồn tại của mẫu trên công cụ nhiễu xạ tia X, tham khảo nghiên cứu trên thế giới [112].

### **2.2.16. Phương pháp xác định phân bố kích thước hạt trên thiết bị Zetasizer**

Xác định phân bố kích thước hạt trên thiết bị Zetasizer-Nano ZS hãng Malvern – UK bằng phương pháp tán xạ laser động, tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, trên thiết bị gồm hệ quang học gồm một nguồn sáng laser rắn bán dẫn có bước sóng 532 nm, công suất 10 mW. Thiết bị có dải đo kích thước từ: 0,6 nm – 6  $\mu\text{m}$ .

### **2.2.17. Phương pháp nghiên cứu định tính CaCO<sub>3</sub> trên UV**

Nước cất được dùng làm mẫu đối chứng, 0,05 g CaCO<sub>3</sub> thương mại và CaCO<sub>3</sub> thu nhận từ thí nghiệm được hòa tan trong 25 ml nước cất, dầm bằng đũa thủy tinh, siêu âm 50°C trong 15 phút, so quang các dung dịch mẫu trên máy UVVIS 1800 tại phòng thí nghiệm Viện Hóa học Hợp chất thiên nhiên, dải bước sóng chạy từ 200 nm-900 nm. Hấp phụ cực đại của CaCO<sub>3</sub> trên UV ở bước sóng 240 nm và 230 nm, Aripomal 2012 [113], và Nangare 2014 [114].

### **2.2.18. Phương pháp kiểm tra thử nghiệm mẫu vật liệu xây dựng**

Phương pháp kiểm tra cường độ uốn, nén mẫu vật liệu chuẩn bị theo TCVN 6016-2011: nguyên liệu cát tiêu chuẩn, xi măng, nước theo TCVN6016:2011, khuôn đúc kích thước 40\*40\*160mm [115]. Phương pháp kiểm tra thời gian đông kết, và độ ổn định thể tích: TCVN 6017-2015 [116]. Xác định độ dẻo tiêu chuẩn, thời gian đông kết và tính ổn định thể tích của thạch cao theo TCVN 4031 : 1985 [117]. Kiểm

tra tính chất cơ lý mẫu PG làm phụ gia xi măng tại Viện Vật liệu xây dựng và công ty thạch cao Đình Vũ, Viện khoa học công nghệ xây dựng.

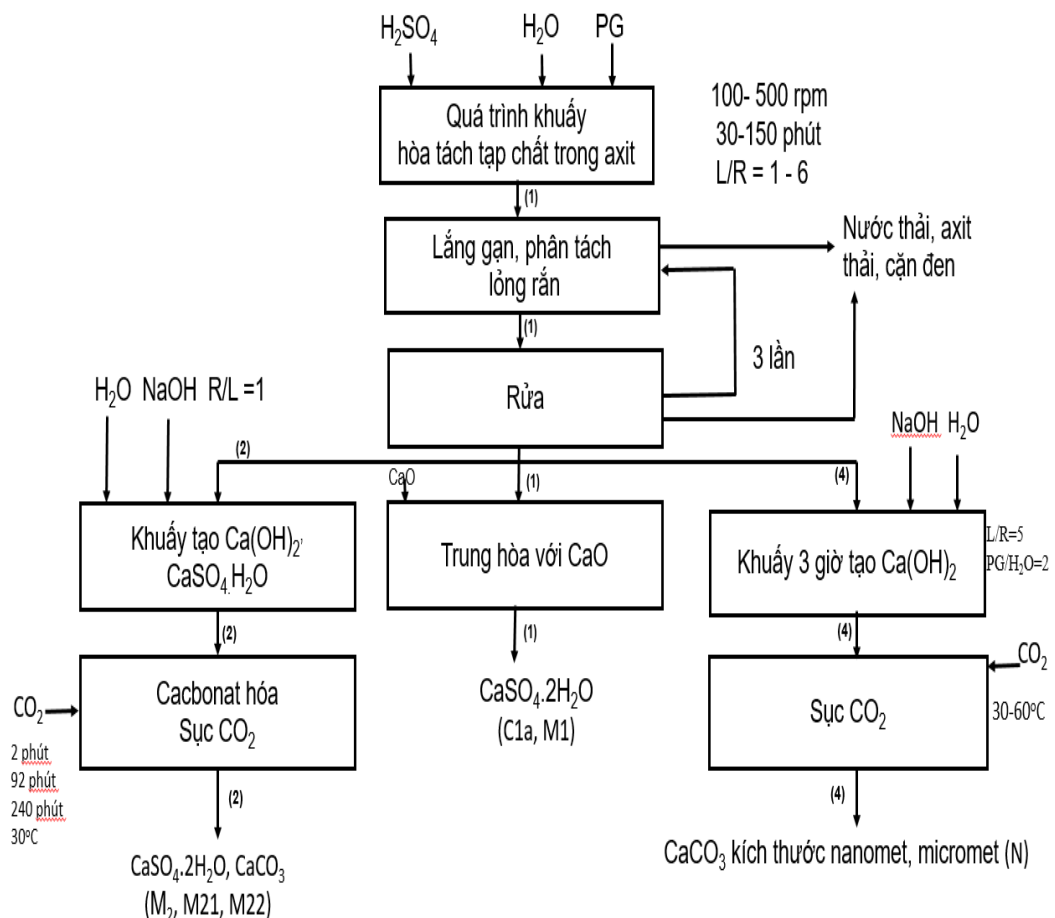
### 2.2.19. Phương pháp phân tích và xử lý số liệu

Các kết quả thí nghiệm phân tích thành phần hóa học mẫu thu được sau khi xử lý mẫu, phân tích lặp lại tối thiểu 3 lần và lấy mẫu đạt giá trị trung bình. Xử lý số liệu trên công cụ excel. Các số liệu đánh giá ảnh hưởng của các thông số đến quá trình loại bỏ tạp chất, kết quả phân tích trên công cụ nhiễu xạ tia X được thực hiện trên công cụ origin.

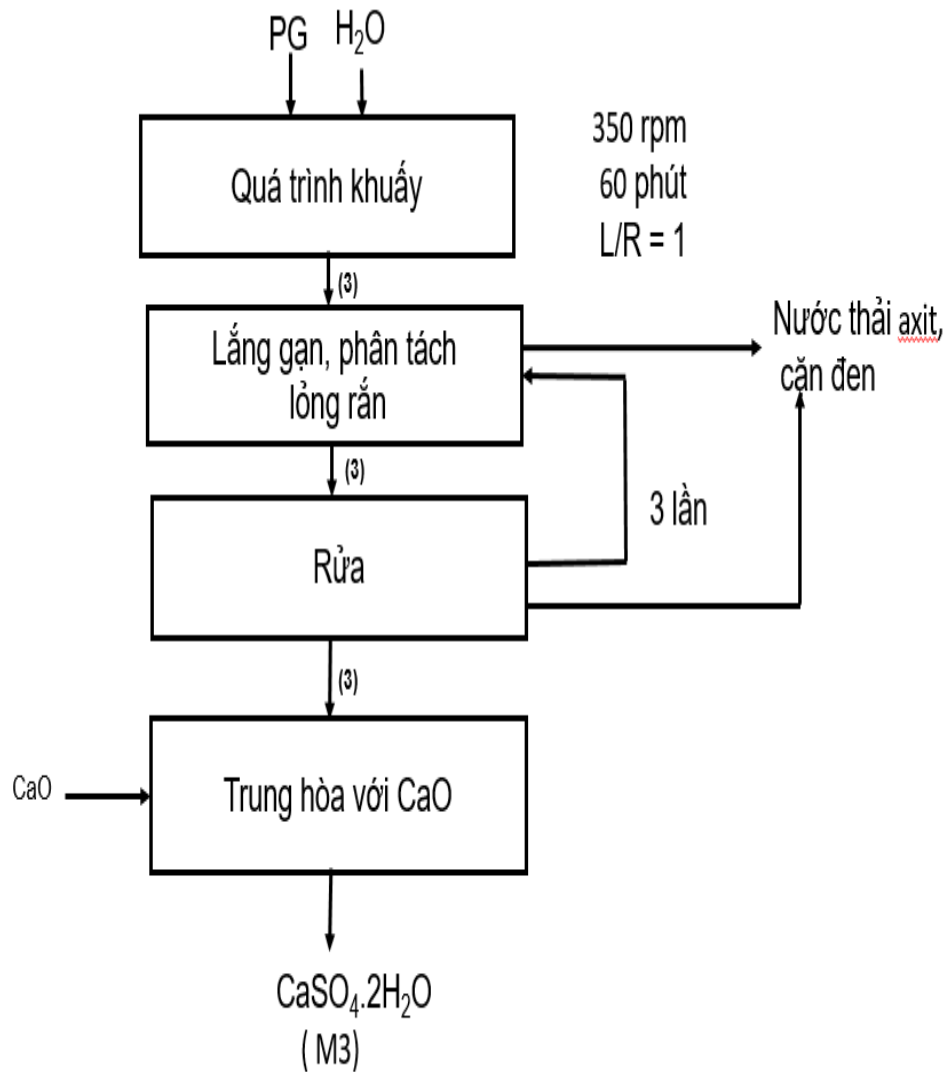
Kết quả phân tích hàm lượng  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  được phân tích trên thiết bị phổ kế huỳnh quang tia X tại viện khoa học vật liệu - viện hàn lâm KHCNVN, viện Vật liệu xây dựng, được đối chiếu với phân tích hóa học và phương pháp khối lượng.

### 2.3. Phương pháp thực nghiệm

Sơ đồ các phương pháp thực nghiệm nghiên cứu xử lý PG trình bày trong hình 2.3a, 2.3b, tác giả có kế thừa các trình công bố nghiên cứu quốc tế [58, 60, 61] và cải tiến trong điều kiện nghiên cứu tại Việt Nam với đối tượng xử lý bã thải PG của nhà máy DAP1- Đình Vũ, Hải Phòng.



Hình 2. 3a. Sơ đồ nghiên cứu xử lý PG với tác nhân axit sunphuric



Hình 2.3b. Sơ đồ nghiên cứu xử lý PG với nước

Xử lý mẫu PG<sub>cũ</sub> của DAP1 Hải Phòng chạy theo nhánh số (1) và số (4) (hình 2.3a). Xử lý mẫu PG<sub>mới</sub> của DAP1 Hải Phòng chạy theo nhánh số (1), (2) (hình 2.3a) và đường số (3) (hình 2.3b).

Sơ đồ quá trình nghiên cứu loại bỏ tạp chất trong PG<sub>cũ</sub> theo đường số 1 mục đích thu nhận: CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O làm phụ gia xi măng. Mẫu nghiên cứu tối ưu, thử nghiệm trên vữa xi măng kí hiệu C1a.

Sơ đồ nghiên cứu cacbonat hóa PG<sub>mới</sub> theo đường số (1)+ (2) có các mẫu được kí hiệu M2, M21, M22.

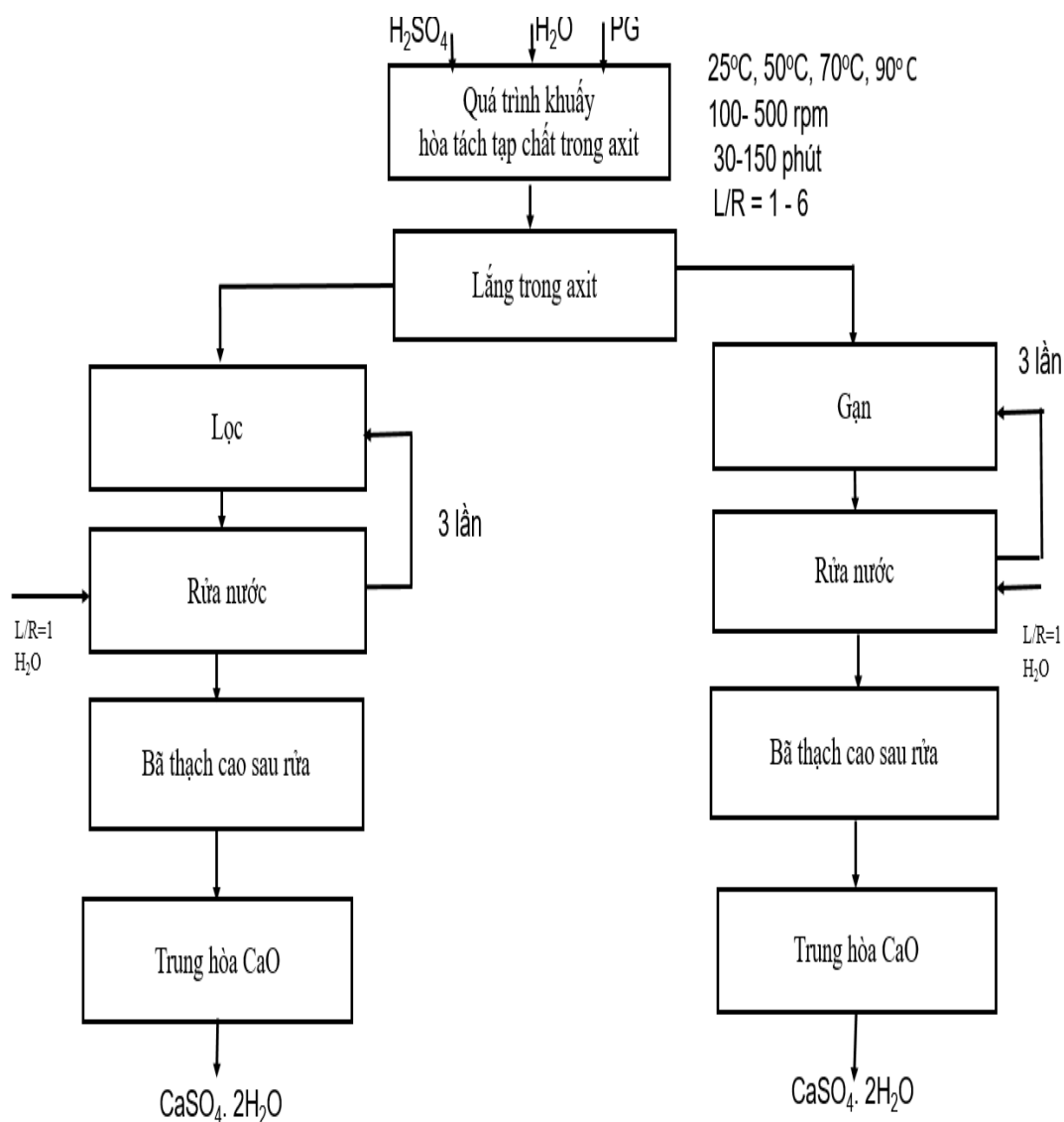
Sơ đồ nghiên cứu thu nhận mẫu PG<sub>mới</sub> sau khi khuấy trong nước theo đường số (3) kí hiệu mẫu M3

Mẫu thu nhận CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet từ PG<sub>cũ</sub> sau tiên xử lý đi theo đường số (4) kí hiệu là mẫu là N



### 2.3.1. Phương pháp nghiên cứu quá trình xử lý $P_2O_5$ và tạp chất

Sơ đồ thực nghiệm loại bỏ  $P_2O_5$  và tạp chất trong PG để làm phụ gia xi măng được trình bày trong hình 2.4



Hình 2. 4. Sơ đồ thực nghiệm loại  $P_2O_5$  và tạp chất khác trong PG

#### 2.3.1.1 Khảo sát hòa tách tạp chất trong PG với tác nhân axit sunphuric

10g PG khuấy trong axit sunphuric (0% - 35%) trong 30-180 phút ở nhiệt độ 28°C đến 50°C, 70°C và 90°C, tại các tỉ lệ dung dịch/PG (L/R) từ 1/1 (ml/g) tới 5/1 (ml/g), tốc độ khuấy từ 100 vòng/phút đến 450 vòng/phút.

*Khảo sát tỷ lệ dung dịch axit/PG lỏng/rắn (L/R ml/g):* 10 g PG khuấy trong bình tam giác 250 ml, thêm một lượng axit sunphuric 5 % khác nhau với tỉ lệ L/R lần lượt là 1; 2; 3; 4; 5; (ml/g). Tiến hành khuấy ở nhiệt độ thường tốc độ 350 vòng/phút trong thời gian 60 phút. Sau 1 giờ hòa tách, lọc, xác định nồng độ photpho hoà tan trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp phụ ở bước sóng 420 nm.

*Khảo sát thời gian khuấy:* 10 g PG trong bình tam giác, bổ sung dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> % tỉ lệ L/R là 3 (ml/g). Khuấy nhiệt độ thường, tốc độ 350 vòng/phút trong 20 phút, 60 phút, 90 phút, 120 phút, 150 phút. Lọc tách cặn, đo nồng độ photpho hoà tan trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp phụ ở bước sóng 420 nm.

*Khảo sát tốc độ khuấy:* 10 g PG, thêm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5% tỉ lệ L/R là 3 (ml/g). Tiến hành khuấy mẫu ở nhiệt độ thường trong thời gian 60 phút với tốc độ khuấy là 100, 200, 300, 350, 400, 450 vòng/phút. Sau đó lọc tách cặn và xác định nồng độ photpho hoà tan trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp phụ ở bước sóng 420 nm.

*Khảo sát nồng độ axit:* Cân 10 g mẫu, bổ sung dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> các nồng độ 5, 10, 15, 20, 25, 30, và 35 %. Tiến hành khuấy ở nhiệt độ thường với tốc độ 350 vòng/phút trong thời gian 60 phút. Lọc tách phần cặn, xác định nồng độ photpho hoà tan trong dung dịch bằng phương pháp quang phổ hấp phụ ở bước sóng 420 nm. Lặp lại tương tự thí nghiệm tại các nhiệt độ 50, 70 °C và 90 °C.

*Phương pháp đánh giá hiệu quả loại bỏ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:*  $R (\%) = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100$ . (R: Hiệu suất loại bỏ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%), C<sub>e</sub> nồng độ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong dung dịch hòa tách (%); C<sub>o</sub>: nồng độ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ban đầu trong PG (%).

### 2.3.1.2. Đánh giá tạp chất còn lại và hiệu suất thu nhận thạch cao

#### *Phương pháp lọc*

Hòa tách 500 gam PG trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10%, tỉ lệ L/R là = 3 (ml/g), tốc độ khuấy 350 vòng/phút, khuấy 1 giờ, ở nhiệt độ phòng. Sau đó lọc tách cặn và dung dịch, rửa phần chất rắn với nước 3 lần, tỉ lệ nước/bã PG = 1, thu mẫu PG ướt. Sấy nhẹ mẫu ở 45°C. Cân khối lượng bã rắn thu được sau quá trình rửa.

#### *Phương pháp gạn*

Khuấy 500 gam PG trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nồng độ 10 %, tỉ lệ L/R là 3 (ml/g), trong 1 giờ, tốc độ khuấy 350 vòng/phút. Sau thời gian khuấy, lắng 5-10 phút, gạn 2/3 thể tích dung dịch và thu phần bã rắn, tiếp tục rửa phần bã rắn 3 lần trong nước tỉ lệ nước/bã là 1, lắng gạn dung dịch thu phần bã ướt, sấy nhẹ đến khối lượng không đổi và cân xác định khối lượng phần rắn thu được.

Xác định hiệu suất thạch cao thu được của quá trình lắng tạp chất và gạn tạp chất theo công thức  $H = \text{khối lượng thạch cao}_{\text{sau xử lý}} * 100 / \text{khối lượng PG ban đầu}$

Đánh giá thành phần nguyên tố trên công cụ phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX), oxit kim loại trong bã rắn trên công cụ phổ kế huỳnh quang tia X (XRF).

### 2.3.1.3. Khảo sát quá trình rửa, trung hòa

*Khảo sát số lần rửa nước:*  $P_2O_5$  hòa tan có sẵn trong PG và  $P_2O_5$  hòa tan sau quá trình hòa tách PG với axit được rửa đi trong nước.

Tiến hành khuấy PG trong dung dịch axit sunphuric 10 % trong 1 giờ, sau hòa tách, lọc thu bã  $PG_{\text{axit}}$  trên giấy lọc và tiếp tục rửa bã PG trong nước thu bã<sub>rửa</sub> lần 1, bã<sub>rửa</sub> lần 2, bã<sub>rửa</sub> lần 3, bã<sub>rửa</sub> lần 4. Xác định hàm lượng  $P_2O_5$  hòa tan còn lại trên bã rắn sau các lần rửa.

*Khảo sát lượng CaO dùng trung hòa*

Pha CaO vào dung dịch nồng độ 0,0018 M và nhỏ dung dịch  $Ca(OH)_2$  vào lượng nhất định bã PG sau quá trình rửa nước, đến khi bã rắn thạch cao đạt pH trung hòa.

**2.3.2. Quy hoạch thực nghiệm xử lý  $P_2O_5$  trong PG làm vật liệu xây dựng**

Thiết kế ma trận kế hoạch thực nghiệm: các yếu tố công nghệ gồm 3 yếu tố

Z1: Nồng độ axit sunphuric (%);

Z2: Tỷ lệ L/R của dung dịch axit sunphuric trên PG (ml/g)

Z3: Nhiệt độ hòa tách

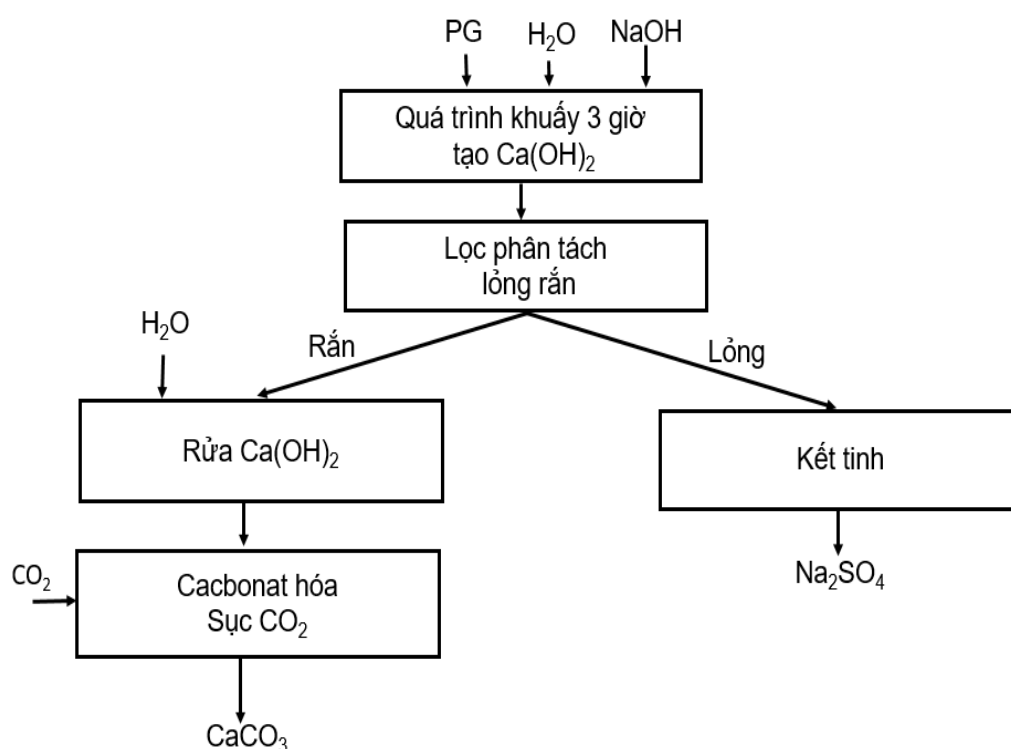
Khảo sát ảnh hưởng của đơn yếu tố công nghệ đến hàm mục tiêu. Lựa chọn được các mức gốc (mức 0) và mức biến thiên ( $\pm 1$ ). Hàm mục tiêu hướng đến là Y1 (Hiệu suất loại bỏ photpho).

Các biến mã hóa của Z1, Z2, và Z3 lần lượt ký hiệu là A, B và C.

Lựa chọn mô hình khảo sát theo Box-Willson với  $k = 3$ , lựa chọn cánh tay đòn  $\alpha = 1,125$  và số thí nghiệm tại tâm là 1. Tổng số thí nghiệm của ma trận là 15 thí nghiệm.

**2.3.3. Phương pháp thu nhận  $CaCO_3$  kích thước nanomet, micromet**

Sơ đồ quá trình thí nghiệm tạo  $CaCO_3$  kích thước nanomet, micromet với  $Ca(OH)_2$  thu nhận từ PG tiền xử lý được trình bày trong hình 2.5.



Hình 2.5. Sơ đồ tổng hợp  $\text{CaCO}_3$  kích thước nanomet, micromet

(1) Thu nhận  $\text{Ca(OH)}_2$  từ thạch cao đã xử lý:

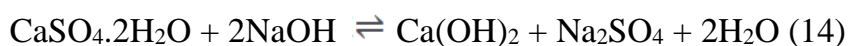
Bình 1: 50 g PG vào cốc có 100 ml nước cất, khuấy tốc độ không đổi.

Bình 2: 25 g NaOH hòa trong 250 ml nước cất. Đổ bình 2 vào bình 1, khuấy 3 giờ, tốc độ khuấy không đổi 350 vòng/phút. Sau khuấy, thu kết tủa  $\text{Ca(OH)}_2$  trên giấy lọc, loại cặn đen, rửa nước 3 lần, sấy khô. Dịch dưới giấy lọc kết tinh thu nhận  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

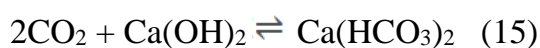
(2) Thu nhận  $\text{CaCO}_3$  từ  $\text{Ca(OH)}_2$ -PG đã xử lý:

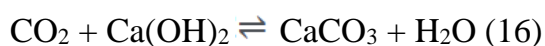
Cân khối lượng  $\text{Ca(OH)}_2$ -PG đã xử lý: 1,48 g, 4,44 g, 7,4 g khuấy trong 200 ml nước, tốc độ khuấy 500 rpm. Đặt bình phản ứng có dung dịch  $\text{Ca(OH)}_2$ -PG đã xử lý lên máy khuấy từ, tốc độ khuấy 300 vòng/phút, sục khí  $\text{CO}_2$  từ 60 - 120 ml/phút, 1 atm, nhiệt độ từ 28 °C, đến 44 °C, 60 °C. Theo dõi pH quá trình và dừng thí nghiệm khi pH trung hòa, lọc cặn lơ lửng trên giấy lọc, rửa nước và sấy khô ở 105 °C thu  $\text{CaCO}_3$ .

PG đã xử lý loại bỏ tạp chất phản ứng với NaOH theo phương trình:



Tại nồng độ  $\text{SO}_4^{2-}$  trong dung dịch kiểm soát đạt mức độ cân bằng, tỉ lệ  $\text{H}_2\text{O}/\text{TCNT} = 5$ , thời gian 3 giờ để so sánh kết quả với thực nghiệm, tương tự của C. Cárdenas-Escudero [89]. Sục khí  $\text{CO}_2$  vào dung dịch khi nồng độ  $\text{SO}_4^{2-}$  bão hoà, thu  $\text{CaCO}_3$  kết tủa theo phản ứng theo phương trình (14), (15) và (16).





Khi tỉ lệ mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 < 1$  sẽ xảy ra phản ứng (16) tạo ra kết tủa  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{Ca(OH)}_2$  còn dư. Khi tỉ lệ mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 = 1$ , phản ứng vừa đủ dung dịch thu được kết tủa  $\text{CaCO}_3$ , pH dung dịch = 7. Khi  $1 < \text{tỉ lệ mol CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 < 2$ , xảy ra phản ứng (15) và (16) tạo  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . Khi mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 = 2$ , phản ứng (15) vừa đủ, tạo ra  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . Khi mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 > 2$  phản ứng (15) tạo  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  và  $\text{CO}_2$  dư. Do đó, kiểm soát pH,  $\text{SO}_4^{2-}$  và độ kiềm, tốc độ và lượng khí  $\text{CO}_2$  sục là yếu tố cần thiết để quan sát kết tủa  $\text{CaCO}_3$ . Thí nghiệm tiến hành sục khí đến pH từ trên 12 đến dưới 8 thu  $\text{CaCO}_3$ .

Phương pháp nghiên cứu khảo sát theo dõi ảnh hưởng của các điều kiện sục khí (nhiệt độ, nồng độ kiềm ban đầu, tốc độ sục khí) đến thu nhận kích thước và hình thái  $\text{CaCO}_3$  từ thạch cao sau loại bỏ tạp chất [118, 119].

Đo pH dung dịch bằng thiết bị đo nhanh. Xác định hàm lượng  $\text{CaCO}_3$  theo TCVN 3912-1984.

Phân tích đặc trưng cấu trúc và hoá học trên phân tích nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). Kích thước tinh thể  $\text{CaCO}_3$  NPs tính theo công thức Debye-Scherrer. Với tinh thể  $\text{CaCO}_3$ ,  $t = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$ , t: kích thước tinh thể  $\text{CaCO}_3$  (nm); k: Hằng số mặc định của máy XRD,  $\lambda$  là bước sóng nhiễu xạ tia X (1,54 Å đối với các mẫu bột,  $\theta$  là góc Bragg ( $2\theta$ ),  $\beta$  là độ rộng bán phổ của peak nhiễu xạ tia X.

#### **2.3.4. Phương pháp đồng thời tách tạp và cacbonat hóa bã $\text{PG}_{\text{mới}}$**

Nghiên cứu sử dụng bã thải PG trên dây chuyền sau lọc của DAP1 ( $\text{DAP}_{1\text{mới}}$ ) tiến hành đồng thời tách tạp với axit sunphuric và sau đó bổ sung NaOH (0,69 g; 25g; 50g) nâng pH và sục khí  $\text{CO}_2$  đến trung hoà, kiểm tra tính chất hóa học mẫu thu nhận và sử dụng thay thế xi măng, trộn vào vữa xi măng, đo tính tăng cứng vữa xi măng, nghiên cứu thử nghiệm thạch cao và nano  $\text{CaCO}_3$  trên mẫu vữa xi măng [94]. Thực hiện đồng thời tách tạp với axit sunphuric và nâng pH, sục khí  $\text{CO}_2$  đến trung hoà với  $\text{PG}_{\text{mới}}$  mới phát sinh tại nhà máy DAP1 Đình Vũ, thu mẫu, kiểm tra tính chất hóa học vật liệu sau xử lý, thử nghiệm cường độ nén vữa xi măng phối trộn vật liệu tại Viện Khoa học vật liệu xây dựng.

Bảng 2.1. Các mẫu thí nghiệm với PG<sub>mới</sub> DAP1 sau xử lý

	Mẫu PG sau xử lý	Mẫu đóng vữa
M1	(1) Loại bỏ tạp chất: PG <sub>mới</sub> (500 g) khuấy trong dung dịch axit 5%, tỉ lệ dung dịch L/R =3 (ml/g), sau 1 giờ khuấy, lắng 10 phút và gạn dịch lớp trên, rửa 3 lần phần bã rắn dưới bằng nước, tỉ lệ nước/chất rắn là 1 (2) Trung hòa: 0,124 g CaO và trung hòa phần bã rắn.	Sử dụng M1 đóng vữa M1V. Đo cường độ nén thời điểm 3 ngày. Đo XRD, SEM, TG.
M2	(1) Loại bỏ tạp chất: tương tự mẫu M1 bên trên (2) Trung hòa: Bổ sung 0,6 g NaOH và sục CO <sub>2</sub> tốc độ 100 ml/phút, sau 2 phút đến pH trung hòa	Sử dụng M2 trộn xi măng, cát đóng mẫu M2V. Đo cường độ nén thời điểm 3 ngày, XRD, SEM, TG.
M3	(1) Loại bỏ tạp chất: PG <sub>mới</sub> (500 g) khuấy trong nước, tỉ lệ L/R là 3 (ml/g), sau 1 giờ khuấy, lắng 10 phút và gạn dung dịch phía trên, rửa bã rắn 3 lần với nước, nước/ rắn = 1 (2) Trung hòa: Trung hòa phần rắn với CaO 0,047 g.	Sử dụng M3 trộn xi măng, cát, tạo M3V. Đo cường độ nén 3 ngày, XRD, SEM.
M21	(1) Loại bỏ tạp chất: PG <sub>mới</sub> (500g) khuấy trong axit 8 %, tỉ lệ L/R là 3 (ml/g), sau 1 giờ khuấy, lắng 10 phút và gạn phần dịch lớp trên, sau đó rửa 3 lần phần bã rắn lớp dưới bằng nước, tỉ lệ nước/chất rắn =1 (2) Trung hòa: Bổ sung 26 g NaOH và sục CO <sub>2</sub> tốc độ 100 ml/phút, đến pH trung hòa	
M22	(1) Loại bỏ tạp chất: PG <sub>mới</sub> (500g) khuấy trong axit 8 %, tỉ lệ L/R =3 (ml/g), sau 1 giờ khuấy, lắng 10 phút và gạn phần dung dịch lớp trên, sau đó rửa 3 lần phần bã rắn lớp dưới bằng nước, tỉ lệ nước/chất rắn =1 (2) Trung hòa: Bổ sung 50 g NaOH và sục CO <sub>2</sub> tốc độ 100 ml/phút, đến pH trung hòa	
M1V	Nguyên liệu đóng vữa xi măng theo TCVN 6016-2011.	
M2V	Khuôn đúc mẫu 40*40*160 mm, cát vàng tiêu chuẩn,	

M3V	sấy ở 105°C, xi măng Poóc lăng, nước cát theo tỉ lệ khối lượng 1 phần xi măng, 3 phần cát, và một nửa phần là nước (tỉ lệ nước/xi măng là 0,5). Tiến hành trộn khô thạch cao và xi măng trước sau đó cho cát trộn liên tục đều tay, cuối cùng tưới từ từ nước và trộn đều trong 3 phút, dần lớp mẫu thứ nhất trong 60 lần, và lớp mẫu còn lại trong 60 lần. Mẫu vữa đúc dùng 2% mẫu M1 hoặc M2 hoặc M3 thay thế khối lượng xi măng. Bảo quản mẫu vữa điều kiện nhiệt độ phòng và ngâm nước. Tháo mẫu sau 24 giờ. Bảo quản và đo cường độ nén của mẫu sau 72 giờ. Đo cường độ nén theo TCVN 3121-11:2003. Công thức tính cường độ nén $R = F/1600$ . F: tải trọng phá hủy mẫu (N), 1600 diện tích tấm ép ( $m^2$ ).	
-----	--	--

Mẫu sau xử lý tại DAP1 (M1, M2, M3) được kiểm tra tính chất hóa học và đo cường độ nén mẫu vữa xi măng khi phối trộn thạch cao sau xử lý. Chụp SEM, XRD, TGA, IR để đánh giá, so sánh tính chất mẫu vữa xi măng.

Tính hàm lượng  $Ca(OH)_2$  trong vữa xi măng đóng rắn khi đánh giá mẫu vữa trên TGA theo khối lượng mất mẫu ở 450 – 550°C, hàm lượng  $Ca(OH)_2$  (g/100 g xi măng) tính theo phương trình:  $CH[g/100g\ cement] = \frac{M_{CH} * \Delta m_{CH}}{f_c * m_w} * 100$ . Trong đó  $\Delta m_{CH}$ : mất mát khối lượng trong dải nhiệt độ,  $f_c$ : lượng xi măng trong mẫu,  $m_w$ : khối lượng mẫu,  $M_H$  và  $M_{CH}$  là khối lượng mol của  $H_2O$  và  $Ca(OH)_2$  [120].

### 2.3.5. Phương pháp nghiên cứu thử nghiệm trên vữa xi măng

Thử vữa xi măng tại Viện Vật liệu xây dựng, công ty Thạch Cao Đình Vũ.

Thạch cao thiên nhiên, thạch cao chưa xử lý, PG sau xử lý được trộn với clanhke trong máy nghiền bi, (độ mịn  $3500 \pm 100$ )  $cm^2/g$  tại Viện Khoa học vật liệu xây dựng - Bộ Xây dựng và Công ty Đình Vũ vào tháng 5 đến tháng 9 năm 2019. Hàm lượng  $SO_3$  của vật liệu đầu vào (clanhke, thạch cao thiên nhiên, thạch cao trước và sau xử lý) xác định trước bằng phương pháp hóa học. Thạch cao thiên nhiên trộn clanhke để đạt hàm lượng  $SO_3$  cuối cùng là 2,3 % khối lượng xi măng.

Nghiên cứu so sánh đánh giá tác động của các loại thạch cao khác nhau đến tính chất cơ học của xi măng.

*Thử nghiệm cường độ nén vữa xi măng*

Chuẩn bị nguyên liệu cát tiêu chuẩn, xi măng, nước và đúc viên vữa cho việc đo cường độ nén theo TCVN 6016:2011. Khuôn kích thước 40\*40\*160 mm được quét dầu ăn trước khi đóng mẫu. Chuẩn bị nguyên liệu trộn xi măng (441g) và thạch cao (9 g) trước sau đó rải từ từ cát (1350 g) vào trộn khô, trộn đều khô rồi cho nước (225 g) trộn đều, trong 3 phút, sau đó dùng bay xúc vữa vào khuôn (1/2 chiều cao khuôn), dàn mẫu 60 lần, sau đó tiếp tục đổ nốt vữa vào khuôn (đổ tiếp ½ chiều cao còn lại cho đầy khuôn), dùng bay dàn đều mặt vữa và dàn mẫu thêm 60 lần, hót vữa thừa xung quanh khuôn, lau sạch khuôn, ghi nhãn. Ngâm mẫu vào nước ở 27°C, sau 1 ngày lấy mẫu dùng vải ướt lau khô, và tháo mẫu ra khỏi khuôn bằng vòi xịt rửa xe máy. Tiếp tục ngâm mẫu thêm 2 ngày ngày trong nước. Trước đó làm tương tự viên vữa bảo quản khô điều kiện không khí và không ngâm nước.

Công thức tính cường độ nén  $R = F/1600$  Theo TCVN3121-11:2003.

F: tải trọng phá hủy mẫu (N), 1600 diện tích tấm ép ( $m^2$ )

Tỉ lệ thạch cao thay thế xi măng: 2 %. Thạch cao thiên nhiên và thạch cao sau xử lý đưa vào các viên vữa với tỉ lệ thay thế 2% khối lượng xi măng, kích thước viên vữa 40 \* 40 \* 160 mm. Mẫu thí nghiệm chứa một phần xi măng, 3 phần cát tiêu chuẩn và một nửa phần nước (tỉ lệ nước/xi măng = 0,5). Thí nghiệm tiến hành ở nhiệt độ phòng. Cát vàng tiêu chuẩn rây qua sàng kích thước lỗ 2 mm, sấy ở 105°C trước khi dùng. Xi măng póoc lăng PC40. Sau 1 ngày dỡ khuôn, mẫu lần thí nghiệm 1 bảo quản ở điều kiện không khí, mẫu lần thí nghiệm 2 ngâm trong chậu nước ở nhiệt độ 27°C, lấy mẫu ra và đo cường độ nén tại thời điểm 3 ngày. Đo SEM, TGA, IR, XRD các mẫu vữa thời điểm 3 ngày. Đo cường độ uốn và nén trên máy Model TYA-300 (China) TCVN3121-11:2003 do Viện Khoa học Công nghệ xây dựng và phòng LAS-XD-1466, công ty cổ phần xây dựng và thương mại Hà Nội Thăng Long.



### CHƯƠNG III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Kết quả phân tích thành phần hóa học bã thải thạch cao

##### 3.1.1. Thành phần hóa học bã thải thạch cao nhà máy DAP1 và DAP2

Thành phần bã PG<sub>mới</sub> và PG<sub>cũ</sub> tại bãi lưu chứa của nhà máy DAP1 và DAP2 được trình bày trong Bảng 3.1. Kết quả cho thấy PG có hàm lượng CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O trung bình của DAP1 là 77,825%, nước liên kết trung bình của DAP1 là 15,75%. Hàm lượng CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O trung bình của DAP2 là 73,825%, nước liên kết trung bình của DAP2 là 15,255%.

Bảng 3. 1. Thành phần hóa học trong bã thải PG nhà máy phân bón DAP1, DAP2

TT	Thông số	PG <sub>mới</sub> DAP1	PG <sub>cũ</sub> DAP1	TB DAP1	PG <sub>mới</sub> DAP2	PG <sub>cũ</sub> DAP2	TB DAP2
1	Âm, %	39,020	25,200	32,110	38,600	27,100	32,850
2	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O, %	77,860	77,790	77,825	73,100	74,550	73,825
1	H <sub>2</sub> O <sub>kết tinh</sub> , %	15,900	15,600	15,750	15,210	15,300	15,255
4	CaO, %	25,810	26,090	25,950	24,210	24,990	24,600
5	SO <sub>3</sub> , %	36,520	36,200	36,360	33,880	34,460	34,170
6	SiO <sub>2</sub> , %	<b>10,485</b>	<b>13,21</b>	<b>11,848</b>	<b>10,187</b>	<b>10,550</b>	<b>10,639</b>
7	MnO, %	<b>0,053</b>	<b>0,021</b>	<b>0,037</b>	<b>0,119</b>	0,020	0,070
8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	<b>0,195</b>	<b>0,223</b>	<b>0,209</b>	<b>0,229</b>	0,270	0,250
9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	<b>1,331</b>	0,920	<b>1,126</b>	<b>1,060</b>	0,660	0,860
10	MgO, %	0,230	0,230	0,230	0,240	0,250	0,240
11	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng số, %	1,380	1,150	1,265	1,420	1,260	1,340
12	F <sub>tổng số</sub> , %	1,150	1,010	1,080	1,290	1,100	1,195
13	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> hoà tan, %	0,550	0,440	0,495	0,550	0,480	0,515
14	K <sub>2</sub> O, %	<b>0,260</b>	<b>0,231</b>	<b>0,246</b>	<b>0,204</b>	<b>0,13</b>	<b>0,167</b>
15	TiO <sub>2</sub> , %	<b>0,192</b>	<b>0,267</b>	<b>0,230</b>	<b>0,180</b>	<b>0,21</b>	<b>0,195</b>
16	SrO, %	<b>0,09</b>	<b>0,182</b>	<b>0,136</b>	<b>0,084</b>	<b>0,183</b>	<b>0,134</b>
17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	<b>0,010</b>	<b>0,022</b>	<b>0,016</b>	<b>0,010</b>	<b>0,001</b>	<b>0,006</b>
18	TOC, %	0,130	0,110	0,120	0,150	0,180	0,165
19	C, %	1,230	1,050	1,140	0,980	1,200	1,090
20	H, %	0,900	0,610	0,755	0,560	0,700	0,630
21	N, %	0,290	0,520	0,405	0,750	2,000	1,375
22	S, %	1,100	0,830	0,965	0,900	2,450	1,675
23	Khác, %	2,100	0,400	1,250	2,560	2,610	2,585

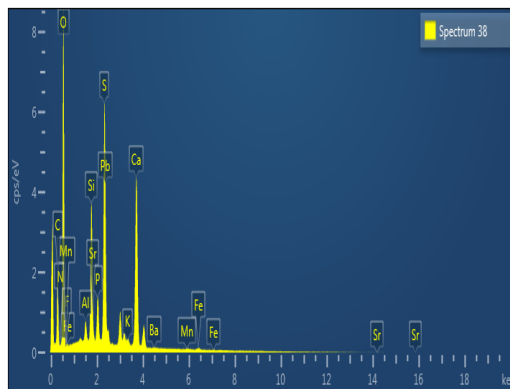
Kết quả nghiên cứu cho thấy PG của Việt Nam có hàm lượng tạp chất  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , F cao hơn so với trên thế giới.  $\text{SiO}_2$  chiếm 10,1 % đến 13,2 % cao hơn so với hàm lượng  $\text{SiO}_2$  trong PG tại Florida – Mỹ, North Carolina - Mỹ, Palfos- Nga, Araxa-Brazil, Hidalgo - Mexico có hàm lượng  $\text{SiO}_2$  các địa điểm tương ứng là 9,48; 1,73; 1; 0,41 và 2,8 % [121]. Hàm lượng  $\text{P}_2\text{O}_5$  trung bình trong  $\text{PG}_{\text{mới}}$  và  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  của DAP1 lần lượt là 1,38 và 1,15%; và của DAP2 lần lượt là 1,42 % và 1,26%. Hàm lượng Flo trung bình trong  $\text{PG}_{\text{mới}}$  và  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  của DAP1 lần lượt là 1,150 và 1,010%; của DAP2 lần lượt là 1,290 và 1,100 %. Các tài liệu nghiên cứu trên thế giới thành phần tạp chất trong PG thấp hơn, với  $\text{P}_2\text{O}_5$  dưới 1 %,  $\text{SiO}_2$  từ 3 - 5%,  $\text{F} < 1,5\%$ , hàm lượng  $\text{CaSO}_4$  cao trên 90 % [23, 122]. Điều này có thể lý giải do vận hành sản xuất  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tại Việt Nam theo công nghệ DH ở nhiệt độ  $76^\circ\text{C}$ , trong quá trình kết tinh  $\text{CaSO}_4$  có sự thất thoát  $\text{P}_2\text{O}_5$  trong bã thải PG, nồng độ  $\text{P}_2\text{O}_5$  trong sản phẩm từ 28-30%, tạp chất khác trong bã thải PG nhiều hơn do nhiệt độ và điều kiện vận hành thấp hơn so với công nghệ HH sản xuất  $\text{H}_3\text{PO}_4$  trên thế giới [123]. Bên cạnh đó hàm lượng flo trong quặng của Việt Nam cao hơn các quặng thế giới. Các tạp chất chứa florua gồm hỗn hợp của các hợp chất hòa tan trong nước ( $\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) và không hòa tan ( $\text{CaF}_2$ ) có nguồn gốc từ quặng khi phân huỷ với axit sunphuric.

Hàm lượng photpho và flo tại bãi chôn lấp là thấp hơn so với trên băng chuyền. Mẫu  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  DAP2 có hàm lượng  $\text{P}_2\text{O}_5$  cao so với  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  DAP1. Tuy chế độ vận hành từng đợt của nhà máy nhưng nhìn chung mẫu  $\text{PG}_{\text{cũ}}$  trên bãi chứa có hàm lượng  $\text{P}_2\text{O}_5$  thấp hơn mẫu  $\text{PG}_{\text{mới}}$ , kết quả công bố của Ines Hammas 2013 cũng có xu hướng tương tự [122].

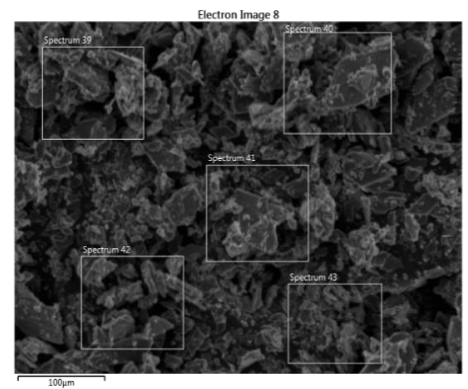
Có thể do  $\text{P}_2\text{O}_5$  bị phong hóa và giảm dần đi theo thời gian khi lưu chứa trên bãi,  $\text{P}_2\text{O}_5$  giảm đi trong bãi sẽ di chuyển và tồn tại ở dạng hòa tan trong nước bãi chôn lấp, bay hơi trong không khí gây ô nhiễm thứ cấp từ bãi PG nếu không xử lý PG mới phát sinh ngay tại nguồn. Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X cũng cho thấy thành phần trong  $\text{PG}_{\text{bãi}}$  có thành phần  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  và  $\text{CaHPO}_4$  là cao hơn so với  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Bảng 3.2b,c).

Các tạp chất oxit kim loại Fe, Al, Ti, kim loại kiềm thổ K, Mg lớn hơn 0,2 %, nguyên tố các bon chiếm trên 1 %, lượng N trung bình đạt 0,89 %, ngoài ra PG còn chứa một số nguyên tố hiếm là Sr và Y (Hình 3.1a và Bảng 3.1).

- **Về mặt hình thái:** Bã PG là vật liệu dạng bột, do các lỗ rỗng chứa axit dư nên bã PG có tính axit cao ( $\text{pH} < 2,8$ ), kích cỡ hạt chiếm ưu thế đường kính  $< 0,045$  mm, cấu trúc tinh thể chủ yếu là hình hộp chữ nhật và dạng sáu cạnh (Hình 3.1b).



(a)

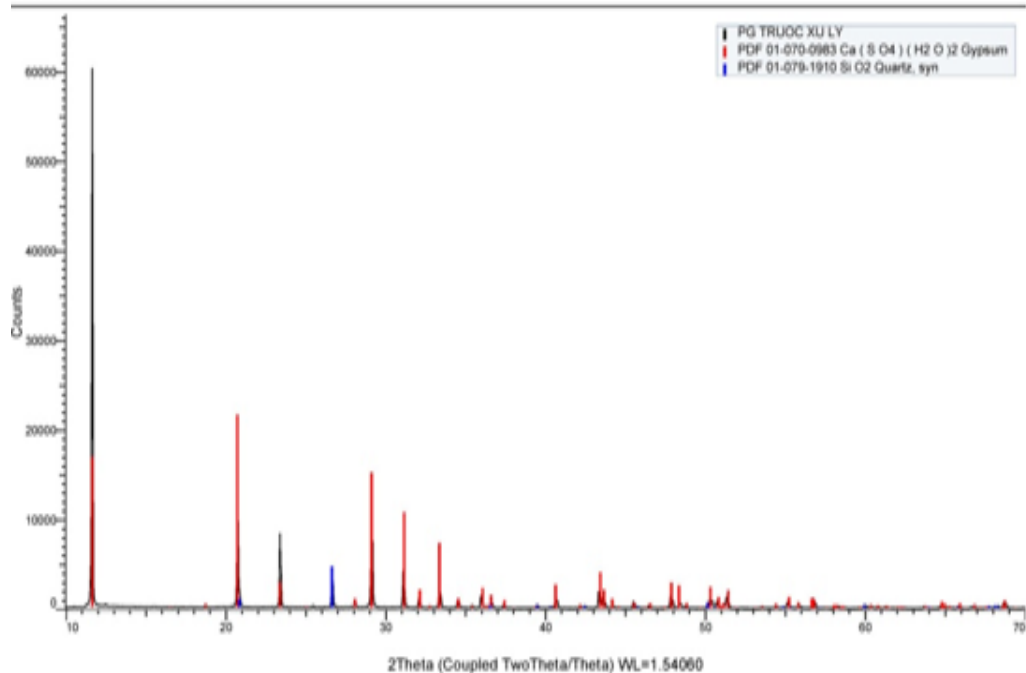


(b)

Hình 3. 1. Phổ EDX ảnh SEM của mẫu bã thải PG<sub>cũ</sub> DAP1 trước xử lý

+ **Hoạt độ phóng xạ:** Trong nghiên cứu này chúng tôi không đánh giá hoạt độ phóng xạ của bã PG chưa xử lý do apatit Lào Cai đã được đánh giá an toàn trước đó và theo kết quả nghiên cứu của viện vật liệu xây dựng đề tài RD 117-16TX, báo cáo tổng kết năm 2019 [81]. Tuy vậy, mẫu PG sau xử lý được gửi sang Viện Công nghệ xạ hiếm được đánh giá là an toàn cho người sử dụng (bảng 3.7).

#### PHONG HOA PHAN TICH

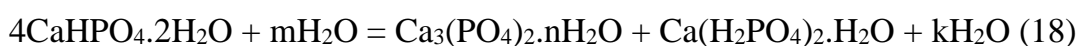


Hình 3. 2. Phổ XRD của bã thải PG<sub>cũ</sub> DAP1 trước xử lý

### 3.1.2. Các dạng photpho đồng kết tủa

Hầu hết các tạp chất trong PG là tạp chất chứa photpho còn lại sau quá trình phân hủy quặng apatit. Rất nhiều nghiên cứu đã cho thấy rằng các tạp chất photpho hòa tan, flo hòa tan, photpho eutectic, flo eutectic sẽ ảnh hưởng đến việc sử dụng PG làm vật liệu xây dựng [124]. Các dạng tạp chất photpho trong PG nằm ở các dạng hợp chất như  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Gồm có tạp chất photpho hòa tan trong nước nằm trên bề mặt PG gồm  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; tạp chất photpho khó tan nằm ở trong tinh thể như:  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; và tạp chất photpho không tan là các hợp chất xuất hiện sau quá trình phá quặng photphat gồm  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  [24, 66, 67].

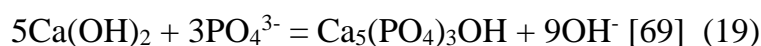
Các hợp chất của photpho thủy phân theo phương trình:



Dạng photpho hòa tan ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ảnh hưởng tối đa đến sự giảm cường độ nén của vữa [24, 66]. Photpho và flo hòa tan làm tăng độ hấp thụ nước, làm tăng thời gian đông kết ban đầu của vữa xi măng [5]. Dạng photpho dễ hòa tan dễ dàng bị loại bỏ bằng cách rửa nước.

$\text{CaHPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  có ảnh hưởng đến thủy hóa vữa xi măng nhưng kém so với dạng photpho hòa tan, nhưng nếu lượng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  quá nhiều làm giảm tính chất vữa xi măng [125].

Để xử lý tạp chất photpho trong tinh thể và khó tan cần chuyển chúng về các dạng dễ hòa tan trong nước, dễ dàng loại bỏ nhờ có quá trình chuyển dạng khó tan về các dạng dễ tan hơn khi sử dụng tác nhân phá vỡ cấu trúc đồng kết tủa. Trung hoà thạch cao nhân tạo với sữa vôi giúp PG cân bằng pH và làm chuyển photphat dạng tan sang không tan theo phương trình.



Do một lượng nhỏ photpho pentoxit ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) đưa vào sản xuất xi măng đều có thể gây bất lợi do đó cần loại bỏ tạp chất  $\text{P}_2\text{O}_5$  khi sử dụng làm vật liệu xây dựng.

So sánh thành phần tạp chất photpho trong nghiên cứu và công bố quốc tế ở một số nước công nghệ sản xuất chưa tiên tiến trình bày trong bảng 3.2a.

Bảng 3. 2.a Thành phần photpho trong PG Việt Nam và so sánh quốc tế [129,73]

	Brazil [123]	Brazil [123]	Nga [67]	PG <sub>mới</sub> DAP1	PG <sub>cũ</sub> DAP1	PG <sub>mới</sub> DAP2	PG <sub>cũ</sub> DAP2	TB Việt Nam
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>tổng</sub> , %	0,69	1,93	1,30-3,14	1,38	1,15	1,42	1,26	1,30
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>hòa tan</sub> , %	0,29 (42,0%)	0,72 (37,3%)	0,6-1,21 (46,1%-39,4%)	0,56 (40,6%)	0,44 (38,3%)	0,55 (38,8%)	0,46 (36,5%)	0,50 (38,6%)
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sub>không tan</sub> , %	0,4 (58%)	1,21 (62,7%)	1,06-1,94 (58,9-60,6%)	0,82 (59,4%)	0,68 (61,7%)	0,82 (61,2%)	0,78 (63,5%)	0,78 (61,45)

Kết quả nghiên cứu thành phần P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong DAP1 và DAP2 bảng 3.2a trên cho thấy tỉ lệ trung bình của photpho không tan chiếm 61,45% so với photpho tổng số và cao hơn so với tỉ lệ photpho dạng hòa tan (38,6%). Theo nghiên cứu trên thế giới, tỉ lệ photpho đồng kết tủa chiếm tỉ lệ 59 % so với photpho tổng số [66].

Bên cạnh đó kết quả minh chứng trên XRD cũng cho thấy tín hiệu nhiễu xạ của photpho hòa tan trong mẫu PG<sub>mới</sub> cao hơn PG<sub>cũ</sub>. Cường độ nhiễu xạ của photpho dạng Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O và CaHPO<sub>4</sub> của mẫu PG<sub>mới</sub> là cao hơn so với của mẫu PG<sub>cũ</sub>, tỉ lệ photpho khó tan dạng Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> của mẫu PG<sub>cũ</sub> là cao hơn so với trong PG<sub>mới</sub>. Tỉ lệ photpho hòa tan trên PG<sub>cũ</sub> lấy trên bề mặt là cao hơn PG<sub>cũ</sub> lấy ở độ sâu trên 1,5 m (Bảng 3.2b)

Bảng 3.2 b. Cường độ nhiễu xạ các dạng photpho quan sát trên XRD

Tên mẫu		PG <sub>mới</sub> <sup>[1]</sup>		PG <sub>mới</sub> <sup>[2]</sup>		PG <sub>cũ</sub> <sup>[3]</sup>	
Dạng photpho	Góc 2 theta	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (1)	23,5109	1242	70,33	374	10,07	572	9,38
	23,4812	1083		382		443	
	23,5406	1049		326		341	
CaHPO <sub>4</sub> (2)	26,421	157	9,13	314	11,26	286	6,37
	26,4506	129		395		316	
	26,4803	152		500		320	
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3)	31,083	328	20,52	2816	78,6	4059	84,24
(1+2)/tổng (%)		79,47			21,33		15,75
Tổng (counts)		1598		3579,67		4818,33	

Chú thích: <sup>[1]</sup> Mẫu PG được gửi lên phòng thí nghiệm tháng 7/2020 (đợt 6).  $P_{\text{tổng số}}$  0,6 rất thấp. Công nghệ vận hành sản xuất  $H_3PO_4$  tốt, hoặc chất thải được xử lý sơ bộ. <sup>[2]</sup> Mẫu PG được lấy khi đi thực nghiệm tại nhà máy (tháng 10/2020) (đợt 7), mẫu màu đen, bản. <sup>[3]</sup> Mẫu PG cũ lấy trên bãi độ sâu 1,5 m vào tháng 11/2018 (đợt 5)

Bảng 3.2b và 3.2c có thể cho thấy sự chênh lệch tỉ lệ photpho khó tan trong các mẻ vận hành sản xuất  $H_3PO_4$  khác nhau khi phân tích PG<sub>mới</sub> lấy trên dây truyền tại các thời điểm lấy mẫu khác nhau. Mẫu PG<sub>mới</sub><sup>[5]</sup> có tỉ lệ photpho khó tan dạng  $Ca_3(PO_4)_2$  rất cao chiếm 90,1% và tổng P cao, có thể phản ánh vận hành công nghệ của nhà máy thời điểm đó chưa tốt. Mẫu PG<sub>mới</sub><sup>[1]</sup> có hàm lượng photpho tổng số trong bã PG thấp, vận hành công nghệ tốt nên tổng photpho trong bã thải rất thấp, có thể đã có kiểm soát nhiệt độ tốt nên phân hủy quặng apatit tốt, hàm lượng khó tan  $Ca_3(PO_4)_2$  và tổng photpho giảm trong khi photpho dạng hòa tan tăng do dịch chuyển từ dạng khó tan sang dạng hòa tan trong quá trình hòa tách quặng apatit ở nhiệt độ cao với axit sunphuric.

Bảng 3.2 c. Cường độ nhiễu xạ các dạng photpho quan sát trên XRD

Tên mẫu	Góc 2theta	PG <sub>mới</sub> <sup>[5]</sup>		PG cũ <sup>[3]</sup>		PG cũ <sup>[4]</sup>	
		Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (1)	23,5109	280	332 (4,82%)	572	9,38	756	21,72
	23,4812	332		443		824	
	23,5406	301		341		642	
CaHPO <sub>4</sub> (2)	26,421	242	391 (5,14%)	286	6,37	286	11,12
	26,4506	342		316		338	
	26,4803	391		320		422	
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3)	31,083	6879	6879 (90,48%)	4059	84,24	2547	67,15
(1+2)/tổng (%)			9,96%		15,75		32,84
Tổng cường độ (coutns)		7602		4818,33		3793	

Chú thích: <sup>[3]</sup> Lấy mẫu tháng 11/2018 (đợt 5), mẫu sâu 1,5m. <sup>[4]</sup> Mẫu PG cũ lấy trên bề mặt bãi chôn lấp, tháng 7/2018 (đợt 4). <sup>[5]</sup> PG dây chuyền 30/6/2021 (đợt 8).

+ Hiệu suất thu hồi  $P_2O_5$  của quy trình công nghệ dihydrat của cả hai nhà máy không cao nên  $P_2O_5$  tồn dư trong bã PG lớn ( $P_2O_5$  tổng số trung bình là 1,302%) cao hơn so với TCVN11833:2017. Việc sử dụng trực tiếp bã PG ở bãi chứa không qua xử lý không đáp ứng tiêu chuẩn kỹ thuật TCVN 11833:2017 (tiêu chuẩn thạch cao photpho dùng làm phụ gia xi măng cho sản xuất vật liệu xây dựng). PG còn có nguyên tố kim loại nặng, F vượt ngưỡng chất thải nguy hại theo QCVN 07-2009, crôm ở vượt ngưỡng QCVN07:2009, hàm lượng SrO dao động trong khoảng 0,1 - 0,25 %, nguyên tố hiếm La, Y tỷ lệ thấp (PL. Bảng 1.2a,b).

+ Lưu chứa bã thải thạch cao photpho lâu dài tại các bãi chứa cũng khiến các nguyên tố P, F tích lũy trở lại trong dạng tinh thể gây khó khăn tách tạp chất đặc biệt là photpho trong khi phải đảm bảo chỉ tiêu chất lượng tương đối nghiêm ngặt như  $P_2O_{5ht} < 0,01 \%$ ,  $P_2O_{5ts} < 0,7 \%$  thường để đáp ứng tiêu chuẩn này phải dùng công nghệ hoà tách với axit và loại bỏ  $P_2O_5$  dạng đồng kết tinh trong tinh thể  $CaSO_4.2H_2O$ .

+ Tách tạp chất bã thải PG, tinh sạch sâu P, F (đạt TCVN 11833:2017), loại tạp chất hữu cơ và giảm tổng muối hoà tan, không ảnh hưởng đến phát triển các đặc tính của vật liệu xây dựng. Với mục tiêu chính của nghiên cứu là tinh sạch PG dùng để thay thạch cao thiên nhiên làm phụ gia xi măng trong sản xuất vật liệu xây dựng.

### **3.1.3. Thành phần nguy hại trong bã thải PG**

Bã thải PG có các thành phần nguy hại vô cơ như flo, pH vượt ngưỡng chất thải nguy hại theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại (QCVN 07:2009/BTNMT). Crôm có nguy cơ vượt ngưỡng cho phép và cần quan trắc tiếp (PL Bảng 1.2 a,b).

### **Kết luận phần 3.1**

*\* Đánh giá về môi trường:*

Bã thải PG có giá trị pH thấp ( $pH < 2$  với PG mới) do sự tồn đọng của axit dư trong bánh lọc, giá trị pH thấp, không đạt theo quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại (QCVN 07:2009). Bã PG chứa (ô nhiễm) kim loại nặng ở dạng vết. Bã thải PG có hàm lượng cacbon và hợp chất hữu cơ (TOC) cao. Bên cạnh đó, các thành phần nguy hại như Cr, F trong bã thải PG cũng cần được loại bỏ.

*\* Đánh giá về chỉ tiêu làm vật liệu xây dựng*

$P_2O_5$  vượt tiêu chuẩn cho phép – ảnh hưởng đến tính chất của xi măng và bê tông. Trong bã thải PG có trên 60% photpho dạng khó tan do sự tồn tại của photpho đồng kết tủa với thạch cao trong quá trình phân hủy quặng apatit.

### **3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ tạp chất với axit sunphuric**

Các tạp chất trong chất thải PG ảnh hưởng đến quá trình sử dụng bã thải thạch cao vào vật liệu xây dựng nên việc loại bỏ tạp chất ra khỏi bã thải là cần thiết.

Các nghiên cứu trên thế giới dùng các tác nhân axit, bazo khác nhau trong quá trình loại bỏ tạp chất để loại sạch các tạp chất P, các chất hữu cơ (TOC), F. Nghiên cứu của luận án tập trung loại bỏ photpho yếu tố có sự ảnh hưởng đáng kể đến quá trình tăng cứng vật liệu, đồng thời với quá trình loại bỏ photpho, các tạp chất khác cũng được loại bỏ.

Do nghiên cứu PG bãi và PG mới đều thấy tồn tại đáng kể lượng photpho đồng kết tủa khó tan trong nước và các tài liệu tham khảo cho thấy rửa nước và trung hòa đơn thuần là không hiệu quả [73]. Kết quả phân tích XRD mẫu đầu vào cho thấy tồn tại của photpho đồng kết tủa khó tan trong nước là  $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ , rửa nước giúp loại bỏ photpho dạng hòa tan mà không góp phần xử lý được các dạng photpho đồng kết tủa.

Tác nhân hòa tách tạp chất trong PG với axit sunphuric và xitric được nghiên cứu sàng lọc và thấy rằng sử dụng axit sunphuric là tốt hơn so với xitric trong việc loại bỏ photpho và photpho đồng kết tủa (PL1.5).

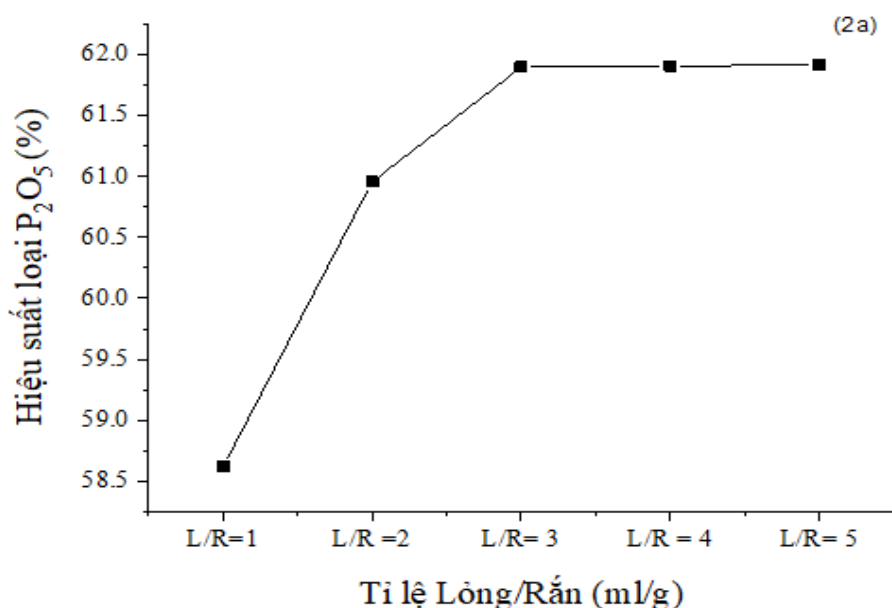
#### **3.2.1. Nghiên cứu loại bỏ photpho**

Các dạng hợp chất của photpho loại bỏ là sản phẩm của quá trình DH quặng apatit hoặc hình thành từ dư lượng  $P_2O_5$ , ở dạng  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $(PO_4)^{3-}$

##### *3.2.1.1. Ảnh hưởng của tỷ lệ lỏng/rắn đến hiệu quả loại bỏ photpho*

Sau quá trình khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ lỏng/rắn (L/R) đến khả năng loại bỏ photpho, ta thu được kết quả thể hiện ở hình 3.3





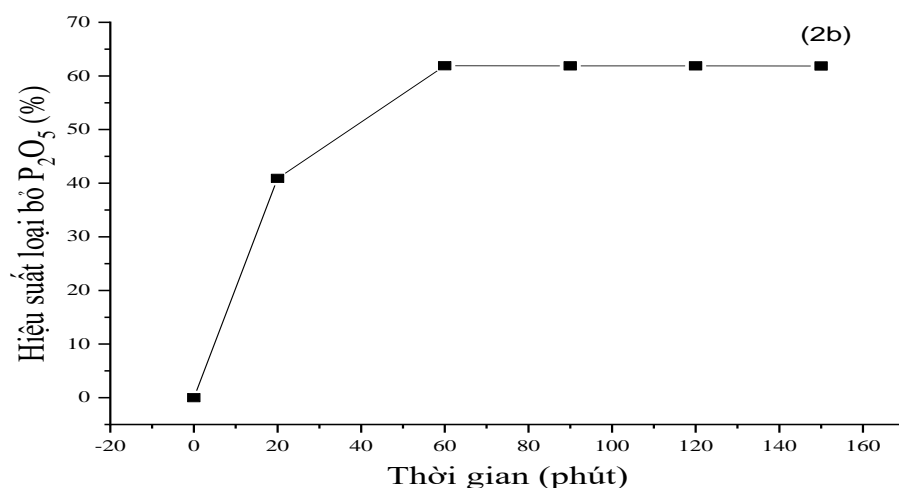
Hình 3.3. Ảnh hưởng của tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) đến loại bỏ photpho

Mẫu PG<sub>cũ</sub> được hòa tan trong axit sunphuric 5%, tỉ lệ L/R từ 1-5 (ml/g), thời gian 1 giờ, ở 28°C và tốc độ 350 vòng/phút trong bình tam giác 250 ml. Nhận thấy, tăng thể tích dung dịch axit 5% lên thì khả năng loại bỏ photpho tăng lên rõ rệt khi từ L/R tăng từ 1 đến 3 (ml/g). Hiệu quả loại bỏ photpho của dung dịch liên quan đến sự tiếp xúc giữa pha lỏng và pha rắn hợp lý và độ tan của dung dịch. Tỉ lệ L/R thấp, quá trình hòa tan PG kém hơn, và khả năng hòa tách tạp chất thấp do chưa đảm bảo tốt đảo trộn mẫu. Hiệu quả loại bỏ photpho thay đổi không đáng kể khi tăng tỉ lệ L/R từ 3 đến 5 ml/g. Do đó chúng tôi chọn tỉ lệ L/R = 3 (ml/g) là điều kiện tốt nhất để loại bỏ photpho, với hiệu quả loại bỏ photpho là 61,89 %. Tỉ lệ L/R được giữ cố định là 3 ml/g cho nghiên cứu tiếp theo.

### 3.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian khuấy

Thời gian khuấy là tác nhân ảnh hưởng đến hiệu quả loại bỏ tạp chất kết quả thể hiện ở hình 3.4, thời gian phản ứng khảo sát từ 0, 20, 60, 90, 120, và 150 phút. Thời gian khuấy hiệu quả nhất là 60 phút với hiệu quả loại bỏ photpho là 62,88 %.

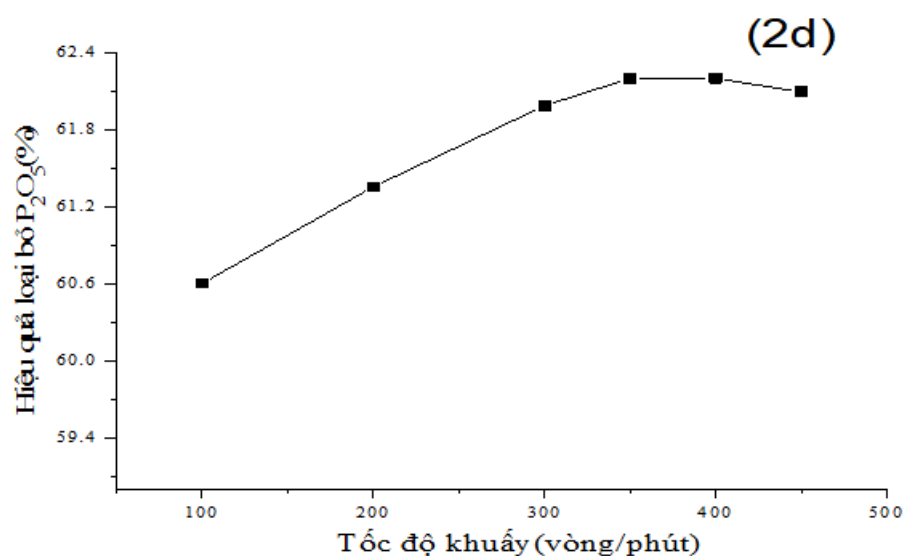
Nếu thời gian khuấy ngắn nhỏ hơn 20 phút chưa đủ cho quá trình hòa tách xảy ra hoàn toàn, nên chỉ có một phần nhỏ photpho được loại bỏ khoảng 40%. Khi thời gian khuấy tăng lên là 90 phút và 120 phút thì hàm lượng photpho hòa tan có sự thay đổi không đáng kể. Xét về hiệu quả xử lý và kinh tế thì thời gian khuấy ở 60 phút đem lại hiệu quả tốt nhất.



Hình 3. 4. Khảo sát ảnh hưởng của thời gian khuấy đến loại bỏ photpho

### 3.2.1.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tốc độ khuấy ảnh hưởng đến khả năng đảo trộn các phần tử gyps trong dung dịch axit, qua đó nó quyết định khả năng loại bỏ các tạp chất từ PG và khuếch tán từ bề mặt vào dung dịch.



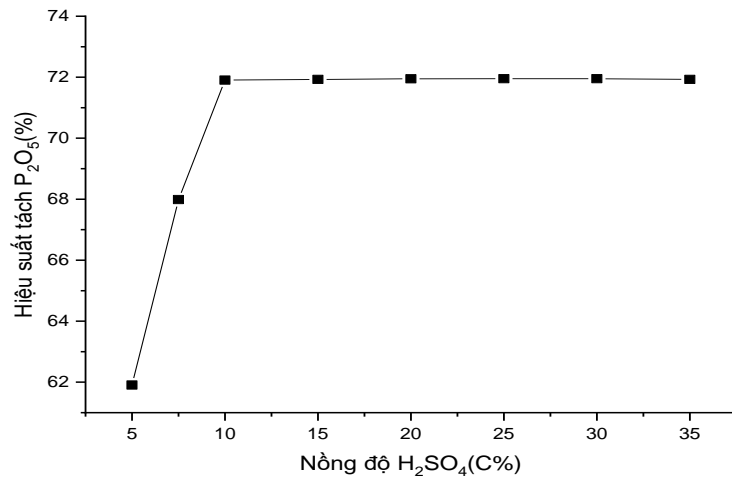
Hình 3. 5. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy đến khả năng loại bỏ photpho

Khảo sát tốc độ khuấy ở 1 giờ khuấy, tỉ lệ L/R = 3 ml/g, nồng độ axit 5 %. Nồng độ axit 5% cho kết quả hiệu quả loại bỏ photpho cao nhất ở tốc độ khuấy là 350 vòng/phút. Khi tăng tốc độ khuấy từ 100 vòng/phút đến 200 vòng/phút; 300 đến 350 vòng/phút thì hiệu quả loại bỏ photpho tăng lên. Nhưng khi ta tăng tốc độ khuấy trên 350 vòng/phút lên đến 400 vòng/phút và 450 vòng/phút thì lượng photpho bị loại bỏ

không tăng. Vậy, cùng các điều kiện về nhiệt độ, tỷ lệ rắn/lỏng, thời gian khuấy, tốc độ khuấy là 350 vòng/phút hiệu quả loại bỏ photpho tốt nhất.

#### 3.2.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit

Axit sunphuric - nhân tố quyết định hiệu quả của quá trình loại bỏ tạp chất trong bã thải thạch cao photpho. Ảnh hưởng của nồng độ axit đến hiệu quả loại bỏ photpho thể hiện ở hình 3.6



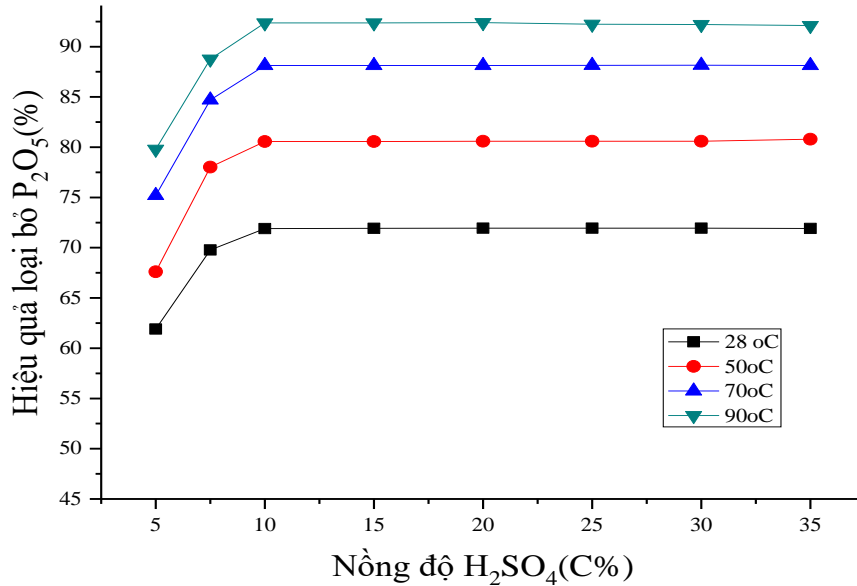
Hình 3. 6. Ảnh hưởng của nồng độ axit sunphuric đến hiệu quả loại bỏ photpho

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ axit sunphuric đến hiệu quả loại bỏ photpho được tiến hành trên dải nồng độ là 5 %, 7,5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 %, 30 %, 35 %, Hình 3.6. Ta thấy, ở cùng nhiệt độ 28 °C, tỷ lệ lỏng/rắn L/R = 3, thời gian 60 phút, tốc độ khuấy 350 vòng/phút thì ở nồng độ axit sunphuric là 10 % mang lại hiệu quả loại bỏ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cao nhất 71,9 %. Lượng photpho hòa tách tăng nhanh rõ rệt khi axit tăng 5 % đến 10 % và hầu như không có sự thay đổi đáng kể với nồng độ axit từ 10 % đến 35 %. Do đó chúng tôi chọn nồng độ sunphuric ở nồng độ hiệu quả nhất là 10 %.

#### 3.2.1.5. Nhiệt độ và quá trình loại bỏ photpho bằng axit sunphuric

Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ đến loại bỏ photpho và tạp chất: 28°C, 50°C, 70°C và 90°C, thời gian khuấy 1 giờ, tốc độ khuấy 350 vòng/phút, nồng độ axit sunphuric từ 5 %; 7,5 %; 10 %; 15 %; 20 %; 25 %; 30 %; 35 %. Kết quả khảo sát cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của nhiệt độ đến quá trình loại bỏ photpho trong bã thải thạch cao photpho bằng axit sunphuric. Hiệu quả loại bỏ photpho của axit sunphuric 5% ở nhiệt độ 28°C, 50°C, 70°C, 90°C lần lượt là 61,9 %; 67,6 %; 75,2 % và 79,8 %. Hiệu quả loại bỏ photpho của axit sunphuric 10 % ở nhiệt độ 28°C, 50°C, 70°C, 90°C lần lượt là 71,9 %; 80,55 %; 88,12 %; và 92,36 %. Hiệu quả loại bỏ photpho của axit

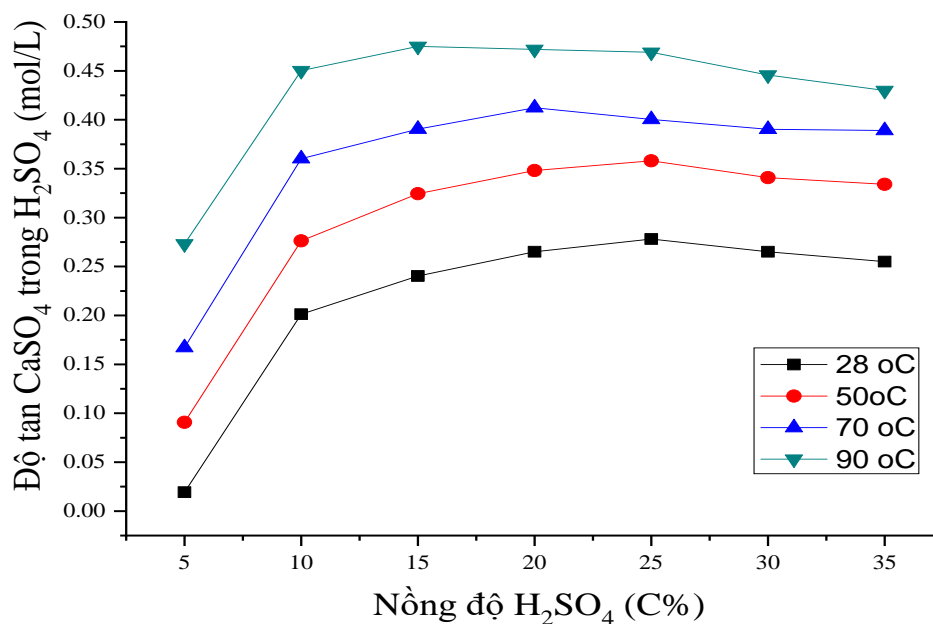
sunphuric 15 % lần lượt là 71,92 %; 80,57 %; 88,12 % và 92,37 % và tăng nhanh khi có nhiệt độ. Nhiệt độ ảnh hưởng lớn nhất đến loại bỏ tạp chất photpho, với axit 10 % hiệu quả loại bỏ photpho là cao nhất tại các nhiệt độ.



Hình 3.7. Hiệu quả loại bỏ photpho của axit sunphuric theo nhiệt độ và nồng độ

Nồng độ CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O của PG trong axit thể hiện theo nhiệt độ và nồng độ axit (Hình 3.8). Dạng kết tinh dihydrat (DH) và anhydrat (AH) và hemihydrat (HH) và tỉ lệ các dạng tinh thể được xác định qua phổ XRD. Đối chiếu với độ tan của CaSO<sub>4</sub>, trong điều kiện bão hòa, siêu bão hòa và nhiệt độ. CaSO<sub>4</sub> tan ít trong nước, tan tốt hơn trong axit sunphuric ở nhiệt độ thường. Nhiệt độ cao, độ tan của CaSO<sub>4</sub> có sự thay đổi rõ ràng khi tăng axit sunphuric từ 5 % lên 10 %, tuy nhiên trên 10 % độ tan CaSO<sub>4</sub> không tăng đáng kể.

Độ hoà tan P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> có xu hướng như độ hòa tan của CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O. Kết quả thấy rõ ở nồng độ axit 5-10 %, độ hoà tách P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tăng nhanh nhất và giá trị tốt nhất ở 10 % ở tất cả nhiệt độ khảo sát, nhiệt độ càng tăng, hiệu quả loại bỏ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> càng cao. Ở H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 %, nhiệt độ 28 °C thì hiệu quả loại bỏ photpho đạt trên 50%, loại bỏ được lượng P đồng kết tủa; khi nồng độ đạt 10 %, ở nhiệt độ 28 °C trên loại bỏ được 70% lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ở nhiệt độ cao đến 90°C loại bỏ được trên 90 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Hình 3.8. Độ tan của CaSO<sub>4</sub> trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> theo nhiệt độ và nồng độ

Điều kiện loại bỏ P đạt TCVN 11833:2017 dùng cho vật liệu xây dựng là kết hợp loại bỏ P, F và Si tại H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 % nhiệt độ thường và nhiệt độ cao 90°C. Nhiệt độ cao cho khả năng loại bỏ tối ưu cả P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, F, Si thích hợp cho tinh sạch sâu hơn PG để đáp ứng làm vật liệu cho sản xuất tấm thạch cao có yêu cầu SiO<sub>2</sub> < 3 % và loại bỏ P, F. Xử lý PG nhiệt độ thường với axit sunphuric khoảng 10 %, L/R = 3 cho loại bỏ P, thu hồi PG dùng làm phụ gia xi măng.

### 3.2.2. Nghiên cứu quá trình và kỹ thuật rửa bã thải thạch cao

#### 3.2.2.1. Khảo sát quá trình rửa

Với điều kiện xử lý tại axit 10%, nhiệt độ phòng, photpho giảm đi sau khi rửa. Kết quả khảo sát số lần rửa sau khi hoà tách axit thấy rửa 3 lần là thạch cao có chỉ số P<sub>ht</sub> < 0,1 %, bảng 3.3 cho thấy cần chọn rửa tối thiểu 3 lần.

Bảng 3.3. Khảo sát số lần rửa nước

Loại mẫu	Nồng độ axit sunphuric 10%	
	P <sub>5</sub> O <sub>5ht</sub> (%)	Tỉ lệ nước/PG (ml/g)
Bã rắn axit	1,031	
Bã rửa lần 1	0,28	1,10
Bã rửa lần 2	0,20	2,10
Bã rửa lần 3	0,07	3,10

### 3.2.2.2. Quá trình trung hòa

Các tính toán nhiệt động học đã chứng minh photphat đó có thể thay thế canxi hydroxit  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  bằng canxi hydroxyapatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ . Trong điều kiện có  $\text{OH}^-$  và  $\text{PO}_4^{3-}$  xu hướng hình thành canxi hydroxyapatit rất mạnh [69]. Điều này giải thích vì sao cần loại bỏ tạp chất photpho hòa tan trong PG trước khi trung hòa xi măng. Bởi nếu không loại bỏ photpho, photpho sẽ phản ứng với  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  trong quá trình trung hòa hoặc thủy hóa xi măng và tạo dạng đồng kết tủa như phương trình 19.



Lượng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,018 M dùng để thêm vào quá trình trung hòa thạch cao sau ba lần rửa, ta tìm được lượng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  phù hợp nhất. Kết quả trình bày ở bảng 3.4:

Bảng 3.4. Ảnh hưởng của lượng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Thể tích $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,018 M (ml)	pH	Thể tích $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 0,018M (ml)	pH
5	5	18	7
10	6	20	8
15	7	25	8

Kết quả trên thấy lượng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  20 ml đã đủ để trung hòa các axit có trong bã thải.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ít quá thì chưa trung hòa hết các axit. Kiểm tra lượng photpho hòa tan và photpho tổng của mẫu sau trung hòa thấy hàm lượng photpho giảm, đạt yêu cầu theo TCVN 11833:2017, với kết quả trình bày trong bảng 3.5.

Bảng 3. 5. Kết quả phân tích photpho sau trung hòa

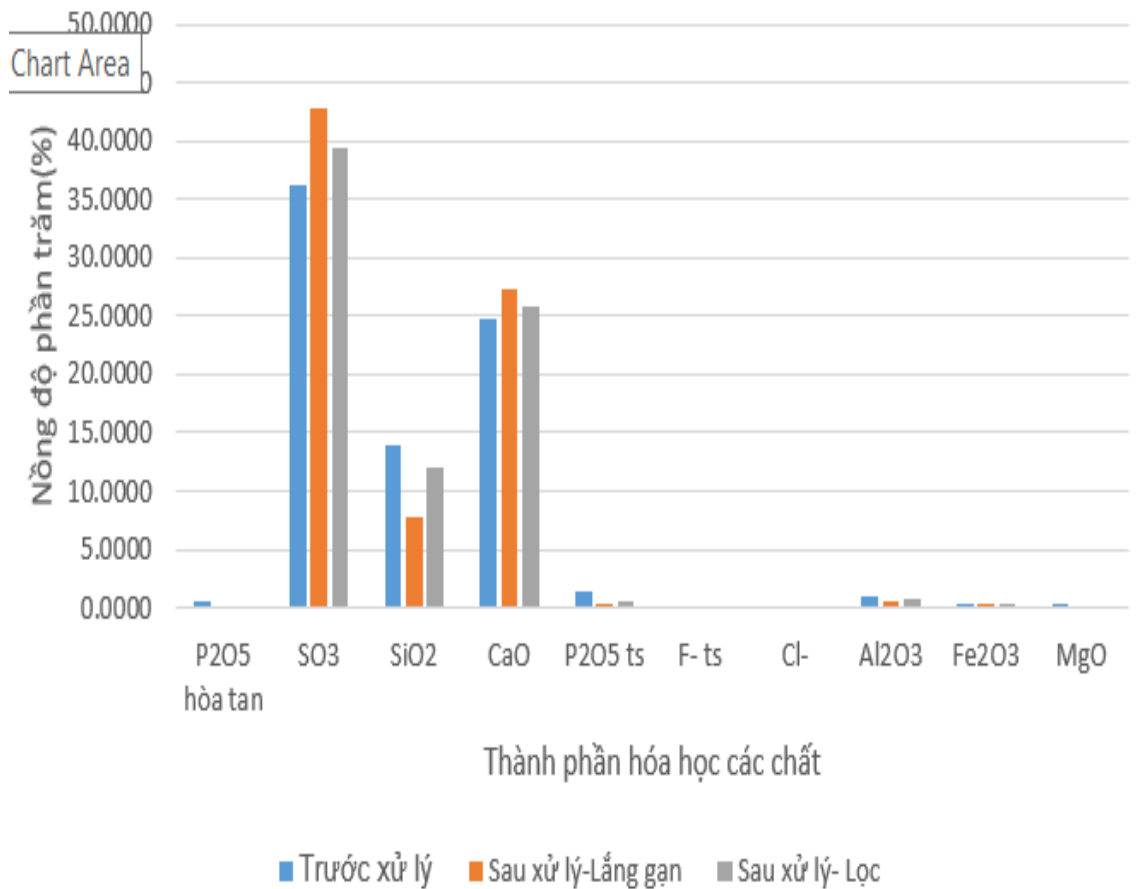
Photpho hòa tan	0,04 - 0,079 %
Photpho tổng số	0,37 - 0,42 %

Vậy lựa chọn lượng  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  phù hợp nhất với 20 ml  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  0,018 M, lượng CaO tỷ lệ sử dụng thấp chỉ 0,09 % - 0,11 % CaO so với khối lượng PG đem xử lý.

### 3.2.3. So sánh khả năng loại bỏ oxit kim loại của các kỹ thuật rửa

Hòa tách 500 gam PG trong  $\text{H}_2\text{SO}_4$  loãng nồng độ 10 %, L/R = 3, trong 1 giờ, tốc độ khuấy 350 vòng/phút, nhiệt độ 30°C. Lọc rửa 3 lần bằng nước, không trung

hòa CaO, để khô đưa về ẩm 10-13 % và đem phân tích trên mẫu sau xử lý trên công cụ phổ kế huỳnh quang tia X, phân tích hóa học, so quang.



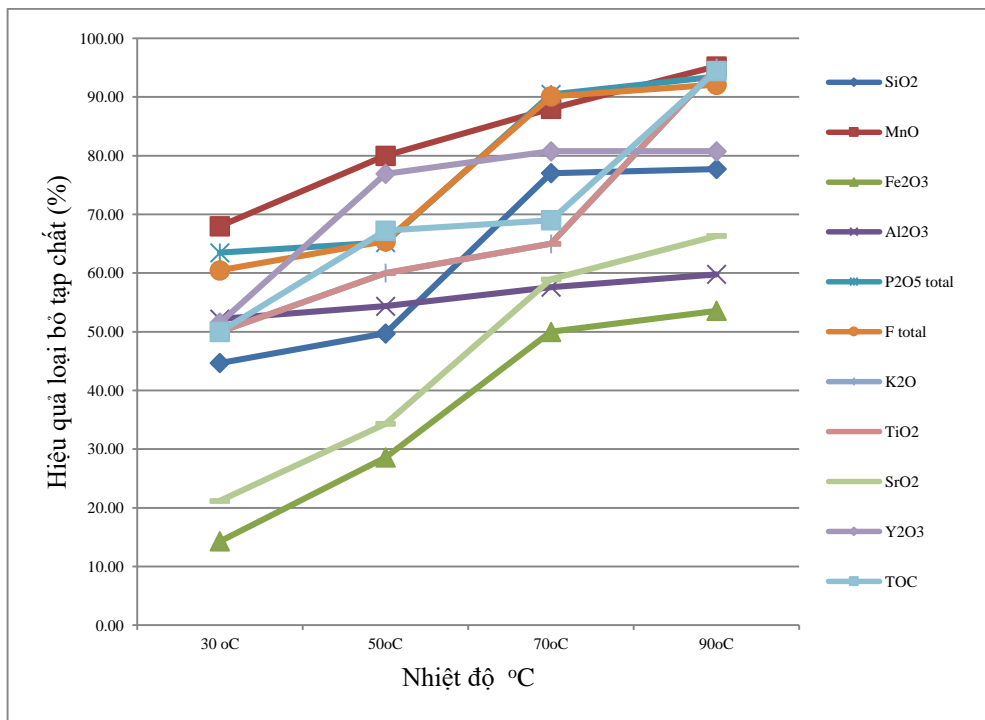
Hình 3.9. So sánh khả năng loại bỏ tạp chất giữa các kỹ thuật rửa

Nhận thấy kỹ thuật rửa mẫu bằng phương pháp gạn lắng trọng lực là hiệu quả hơn so với kỹ thuật lọc (mẫu trên giấy lọc). Do sự chênh lệch tỉ khối giữa các kim loại nên các kim loại có tỉ khối lớn khi không hòa tan trong axit sẽ lắng cùng thạch cao. Các kim loại kiềm và kiềm thổ nhẹ dễ dàng phản ứng với axit sunphuric và đi vào dung dịch dễ dàng loại bỏ theo cả phương pháp lọc và gạn. Hiệu quả loại bỏ silic của phương pháp lắng gạn cao gấp 3 lần so với không lắng gạn. Nhận thấy phương pháp gạn, hiệu suất loại bỏ  $Al_2O_3$  cao gấp đôi phương pháp lọc. Loại bỏ  $Fe_2O_3$  bằng phương pháp gạn và lọc là như nhau. Loại bỏ MgO phương pháp gạn cao gấp 1,5 lần so với phương pháp lọc. Hiệu quả loại bỏ  $SO_3$  phương pháp gạn cao gấp 2,56 lần phương pháp lọc. Hiệu quả thu CaO phương pháp gạn cao gấp 2,27 lần phương pháp lọc. Do đó nghiên cứu sử dụng kỹ thuật lắng gạn tạp chất trong thực nghiệm. Nhận thấy với mục đích dùng thạch cao nhân tạo từ PG làm phụ gia xi măng, có thể dùng axit loãng,

hiệt độ thường, kĩ thuật lắng gạn, rửa mẫu sau đó trung hoà, phơi sấy thu thạch cao ẩm đáp ứng yêu cầu TCVN11833:2017. Hiệu suất thu thạch cao nhân tạo sau xử lý theo phương pháp gạn đạt 50 %. Hiệu suất thu thạch cao nhân tạo sau xử lý theo phương pháp lọc là 99,8%.

### 3.2.4. Khảo sát hiệu quả loại bỏ tạp chất khác

Khảo sát hiệu quả loại bỏ các kim loại khác tiến hành tương tự như với P. Kết quả cho thấy nồng độ axit 10 % là tốt nhất để hoà tách các P, F,  $Al_2O_3$ , TOC ở 30°C với hiệu suất đạt 50%, nhiệt độ cao hơn 30°C-50°C hiệu quả cao trên 50%. Hoà tách hiệu quả phần lớn các kim loại là axit 10%, nhiệt độ tăng 70°C - 90°C, hiệu quả loại bỏ F và  $SiO_2$  cao trên 70% khi hoà tách với axit có lắng tách bột đen nổi, thu hồi thạch cao, đạt trên 90 % loại bỏ  $P_2O_5$ . Ảnh hưởng của nhiệt độ đến hoà tách các tạp chất khác trình bày trong hình 3.10.



Hình 3.10. Hiệu quả loại bỏ các tạp chất khác trong quá trình xử lý PG

Đa số các tạp chất kim loại, tạp chất hữu cơ (TOC) có hiệu quả hoà tách tạp đạt trên 50% ở nhiệt độ trên 50°C, trừ Fe và Sr. Để đạt yêu cầu về khả năng loại bỏ cao trên 70% đối với Si và F thì nhiệt độ hoà tách cần cao 70-90°C



### 3.2.5. Các dạng tồn tại của thạch cao

Dạng thạch cao dihydrat (DH)  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và hemihydrat (HH)  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  là 2 dạng chủ yếu trong PG. Đa phần thấy dạng DH do chế độ nhiệt phân huỷ quặng ở nhiệt độ thấp hơn  $78^\circ\text{C}$  tại bề phân huỷ. Dạng photpho đồng kết tủa  $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  cũng được quan sát thấy trên công cụ nhiễu xạ tia X.

Thạch cao sau xử lý với sunphuric 10% ở  $28^\circ\text{C}$ , rửa, trung hòa với sữa vôi, sấy 4 giờ ở  $140\text{-}150^\circ\text{C}$  thu  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  (HH).

Tăng nồng độ sunphuric axit hoà tách lên 25% và 30% ở  $90^\circ\text{C}$ , dạng DH chuyển pha sang AH. Thạch cao  $\text{CaSO}_4$  (AH) thu được đủ điều kiện cho sản xuất xi măng  $\text{CaSO}_4$  khan khi xử lý PG sử dụng axit nồng độ cao 25 - 30%. Cùng với quá trình chuyển pha của các dạng thạch cao khi tăng nhiệt độ và nồng độ hoà tách với tác nhân axit sunphuric thì silic cũng giảm đi.

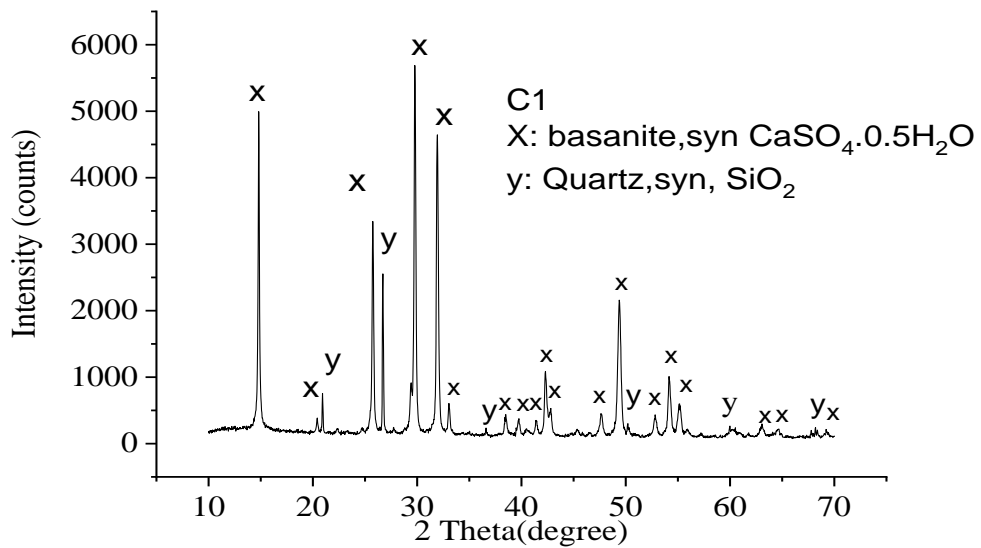
Kết hợp kết quả nghiên cứu sử dụng axit nồng độ thấp 10% ở phần trước, hình 3.10 ở điều kiện nhiệt độ  $30^\circ\text{C}$ , hiệu quả bỏ P và F đạt trên 60% và đạt tiêu chuẩn cho phép về nồng độ P, F còn tồn dư theo TCVN11833:2017.

Hiệu quả loại bỏ Si ở nhiệt độ thường chưa đáp ứng nhu cầu loại bỏ  $\text{SiO}_2$  đạt dưới 3 % để làm nguyên liệu cho sản xuất tấm thạch cao. Để tăng hiệu quả loại bỏ Si cần thực hiện nhiệt độ hoà tách và nồng độ axit sunphuric cao hơn (bảng 3.6)

Bảng 3. 6. Hiệu quả xử lý tạp chất  $\text{SiO}_2$  trên XRD

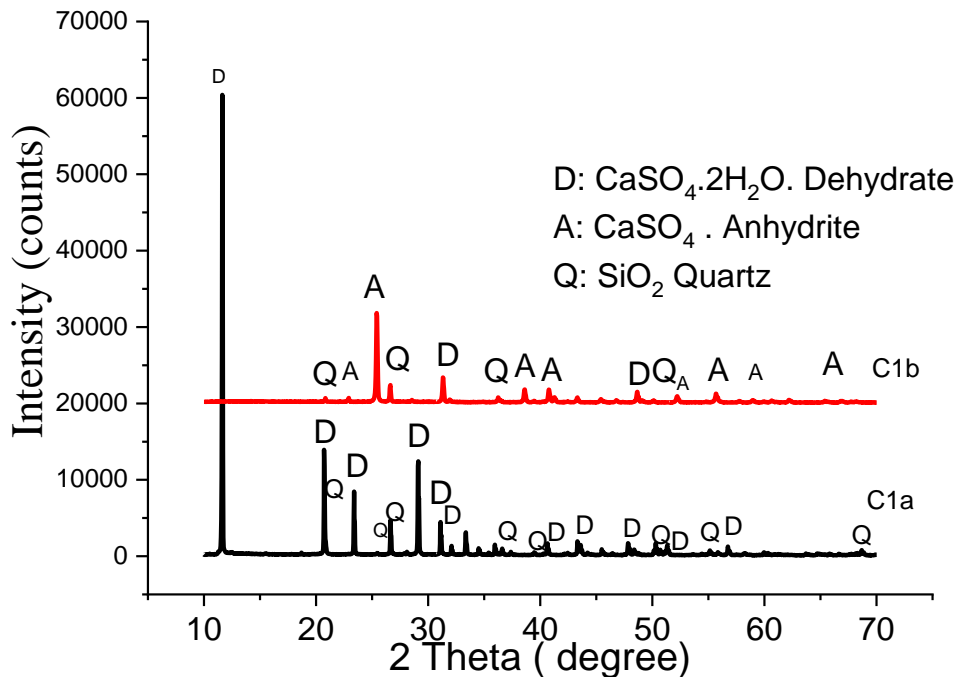
$\text{SiO}_2$	Đầu vào	$90\text{-}95^\circ\text{C}$ $\text{H}_2\text{SO}_4$ 30%, 2 giờ	$90^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 45%, 1 giờ	$90^\circ\text{C}$ , 25%, 1 giờ	$90^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 25%, 1 giờ Sấy $105^\circ\text{C}$ , 2 giờ	$95^\circ\text{C}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 25% 1 giờ	10%, $28^\circ\text{C}$
Kí hiệu		C1g	C1d	C1f	C1e	C1b	C1a
%	10,9	0,7	1,4	2,8	1,2	2,4	7,7
Hiệu quả, %		93,5	87,1	74,3	88,9	77,9	29,3

Kết quả phân tích các mẫu sau xử lý trên nhiễu xạ trình bày trong phụ lục Hình 1.2a,b,c,d,e,f.



Hình 3.11. Phổ XRD của mẫu C1

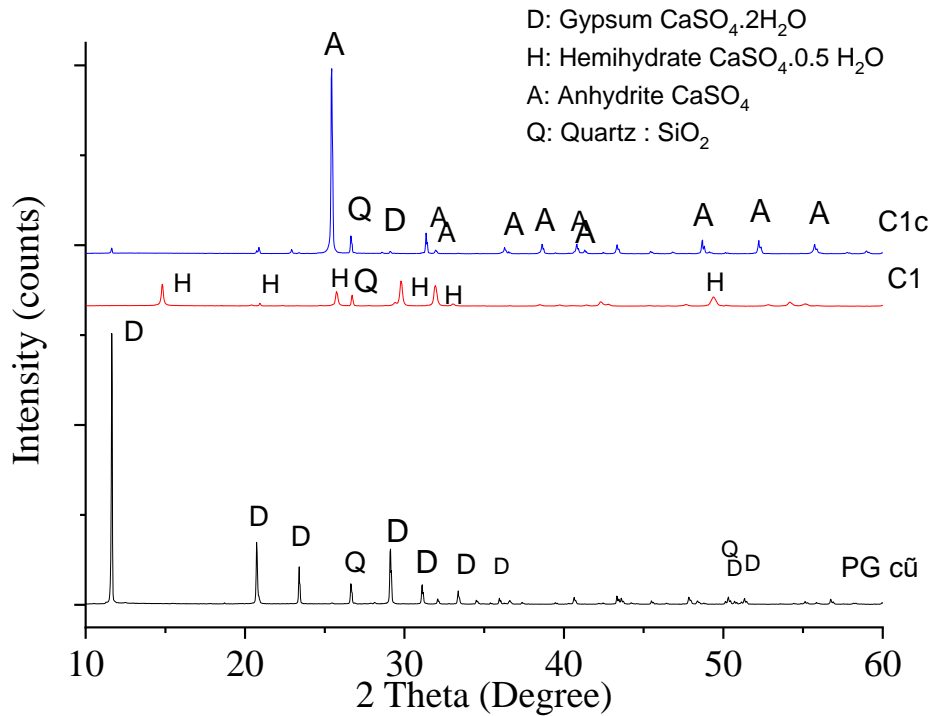
(Chú thích: mẫu sau xử lý với axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%, nhiệt độ  $28^\circ\text{C}$ , rửa với nước, phương pháp gạn, trung hòa với CaO sau đó sấy ở  $140^\circ\text{C}$  trong 4 giờ)



Hình 3.12. XRD của C1a và C1b

(Chú thích: C1a: 10% sunphuric, trung hòa, sấy  $45^\circ\text{C}$  thu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mẫu: C1b: xử lý ở  $90^\circ\text{C}$ - sunphuric 25%, trung hòa, sấy  $45^\circ\text{C}$  thu anhydrit, dihydrat).



Hình 3. 13. Phổ XRD của PG cũ, C1, C1c

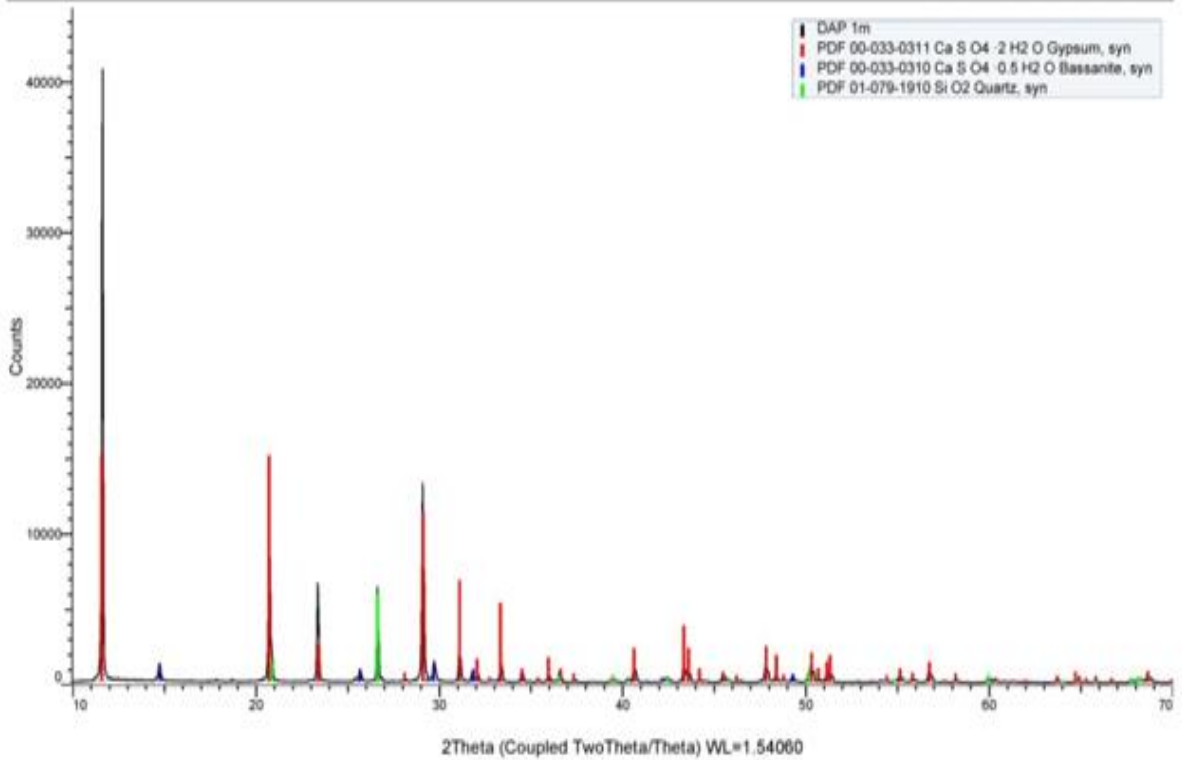
(Chú thích: Mẫu C1: PG sau xử lý với  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10%, trung hòa với CaO, sấy  $140^\circ\text{C}$  trong 4 giờ, thu nhận  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ . Mẫu C1c: PG sau xử lý ở  $95^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30%, trung hòa, sấy ở  $45^\circ\text{C}$  trong 4 giờ thu anhydrit  $\text{CaSO}_4$ . Mẫu PG cũ: mẫu trước xử lý)

Hình 3.13 thấy PG xử lý với axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nồng độ cao (25 - 30%), nhiệt độ cao ( $90^\circ\text{C}$ ) có sự chuyển pha thạch cao từ dihydrat – hemihydrat – anhydrit  $\text{CaSO}_4$  khan.  $\text{SiO}_2$  giảm 70-77% so trước xử lý và xử lý axit, gạn lọc, trung hoà, sấy mẫu PG1. Tuy vậy,  $\text{SiO}_2$  giảm xuống dưới 3 % (quan sát ở phổ XRD) và đạt chỉ tiêu  $\text{SiO}_2 < 3\%$  để sử dụng trong tấm thạch cao ở mẫu xử lý nhiệt độ cao. Tăng nhiệt độ hoà tách làm tăng khả năng hoà tách nhiều dạng muối chứa silic, cho phép đạt chỉ tiêu  $\text{SiO}_2 < 3\%$ .

#### ***Nghiên cứu dạng thạch cao DH, HH, AH sau xử lý trên công cụ XRD [112]***

Mẫu PG bãi sau xử lý axit 10 %, nhiệt độ thấp dạng DH tồn tại là chính (mẫu C1a). Mẫu xử lý với axit 10 %, nhiệt độ cao  $90^\circ\text{C}$  chuyển dịch sang hướng tạo nhiều HH trong phân huỷ quặng và cải tiến chế độ lọc đã quan sát thấy mẫu XRD có tồn tại dạng HH cao đến 42,4 %.

## PHONG HOA PHAN TICH



Hình 3. 14. Phổ XRD của PG<sub>mới</sub> sau xử lý (tỉ lệ HH 42,36%, DH 56,6%)

Dạng của thạch cao sau xử lý phụ thuộc vào nhiệt độ, nồng độ axit và PG đầu vào. Cụ thể trong mẫu PG sau xử lý có dạng HH, DH và có cả AH. Tỷ lệ % dạng tồn tại của thạch cao được tính toán (trên phổ XRD). Kết quả ta thấy HH có tỷ lệ 42,4 % và DH là 56,6 %, khi có nhiệt độ thích hợp kết hợp trạng thái quá bão hoà sẽ có chuyển dịch pha hình thành  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  khi phân huỷ trực tiếp tạo HH và HH do DH mất nước và chuyển pha DH/HH và HH/DH. Tính hàm lượng các cấu dạng của thạch cao có trong bã PG trước và sau xử lý với phổ XRD [112] - hình 3.14 với tín hiệu các peak DH (góc 20,6009, cường độ 981) và HH (góc 29,3013, cường độ 841) ( $k_1 = I_{\text{HH}}/I_{\text{DH}} = 841/981$ ;  $k_2 = I_{\text{AH}}/I_{\text{DH}} = 0/981 = 0$ ).

$$FDH = \frac{I_{\text{DH}} * 100}{I_{\text{DH}} + I_{\text{HH}} * k_1 + I_{\text{AH}} * k_2}$$

$$FHH = \frac{I_{\text{HH}} * k_1 * 100}{I_{\text{DH}} + I_{\text{HH}} * k_1 + I_{\text{AH}} * k_2}$$

Thay số ta có tỷ lệ thạch cao dạng dihydrat là  $F_{\text{DH}} = 56,6\%$

$$FDH = \frac{981 * 100}{981 + \frac{841*841}{941} + 0}$$

Thay số ta xác định được tỉ lệ thạch cao dạng hemidihydrat HH là  $F_{\text{HH}} = 42,36\%$

$$F_{HH} = \frac{(841 * 841) * 100/981}{981 + (841 * 841)/981}$$

Tổng % thạch cao sau xử lý 99 %, thạch cao tinh sạch, sử dụng làm tấm thạch cao.

Với mẫu bã PG có dạng DH, khi thử nghiệm xử lý với axit 25- 30% ở nhiệt độ cao 78-95°C có mất nước, chuyển pha DH của  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  không bền và sang dạng  $\text{CaSO}_4$  (AH) bền. Tuy nhiên trên phổ XRD, do quá trình hoà tách thực hiện 60 phút, tốc độ khuấy trộn 350 vòng/phút nên phản ứng xảy ra triệt để, không quan sát thấy chuyển qua HH. Nồng độ DH và HH nhỏ so với AH sau xử lý. Xử lý PG axit nồng độ 25 – 30 %, nhiệt độ 90 °C thu thạch cao AH đạt độ tinh sạch cao đến 97,18-99,91%. Công bố quốc tế cũng chứng minh thạch cao dạng AH đáp ứng độ bền cơ lí khi sử dụng làm phụ gia cho xi măng [77] và phụ gia cho sản xuất tấm thạch cao. Với thạch cao AH, công nghệ sử dụng axit 25- 30% và nhiệt độ 90 °C chứng minh thu nhận sản phẩm tinh sạch (phổ hình 3.15 và phương pháp tính toán).

Phổ XRD hình 3.15 cung cấp các số liệu dùng để tính toán nồng độ thạch cao dạng AH của PG sau xử lý axit 25 - 30%, nhiệt độ cao 90°C có chuyển pha qua HH với các tín hiệu:

i) AH (góc 25,4113 có  $I_{AH} = 11836$ ), ii) DH (góc 20,6009 có  $I_{DH} = 289$ ), ii) HH (góc 29,3013 có  $I_{HH} = 19$ ); ta có  $k_2 = I_{AH}/I_{DH} = 11836/289$ ,  $k_1 = I_{HH}/I_{DH} = 19/289$ , tính được:

$$F_{AH} = [11836 * 11836 * 100/289] / [289 + 19 * 19/289 + 11836 * 11836/289] = 99,91 \%$$

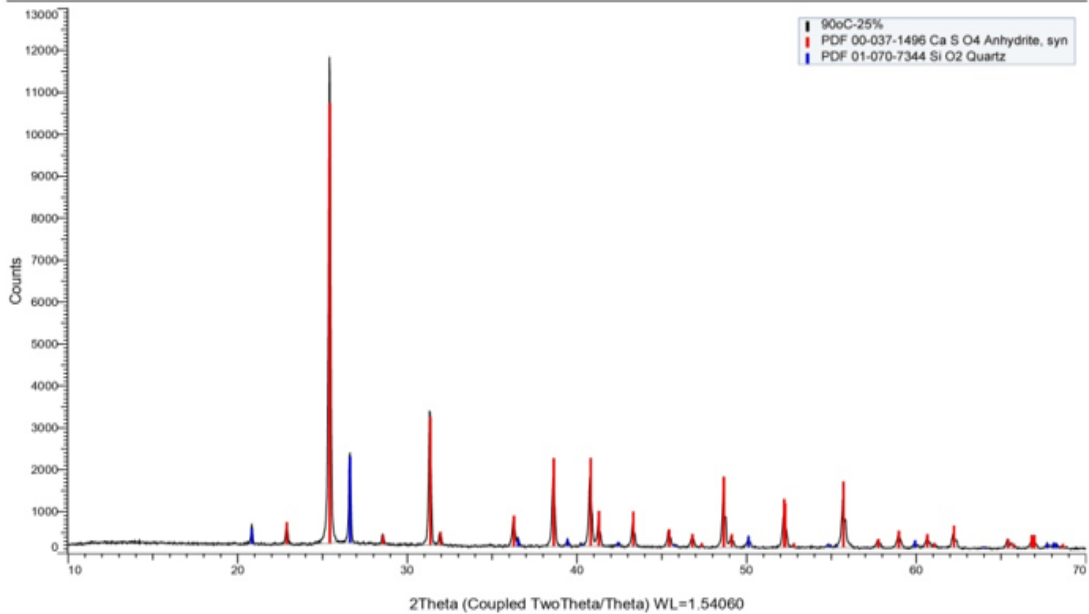
$$F_{HH} = [19 * 19 * 100/289] / [289 + 19 * 19/289 + 11836 * 11836/289] = 2,76 \%$$

$$F_{DH} = 289 * 100 / [289 + 19 * 19/289 + 11836 * 11836/289] = 0,059 \%$$

Nồng độ anhydrit canxi sunphat có độ tinh sạch đạt 97,18-99,91%

Thạch cao sunphat khan từ bã PG cho mục đích sử dụng làm vật liệu tăng cứng trong vật liệu xây dựng với axit sunphuric 25 % nhiệt độ 90°C.

## PHONG HOA PHAN TICH



Hình 3.15. XRD của mẫu sau xử lý chứa AH 97,18 % -99 %, HH 0 - 2,76 %

\**Kết luận:* Theo dõi thực nghiệm chuyển pha của thạch cao tại nhiệt độ cao, nồng độ cao và hiệu quả loại bỏ tạp chất tăng lên nhưng thạch cao nhân tạo thu nhận chuyển sang dạng HH, AH không đáp ứng theo TCVN 11833:2017, thu nhận thạch cao dạng DH dùng làm phụ gia xi măng tại Việt Nam. Do đó với mục đích thu nhận DH dùng làm phụ gia thay thế thạch cao nhân tạo trong xi măng và không tốn chi phí năng lượng chỉ cần hòa tách PG trong axit loãng, nhiệt độ phòng.

Theo khảo sát trong quá trình chuyển pha trên công cụ XRD, trong nghiên cứu này không khuyến nghị phương án nâng nhiệt độ và nồng độ sunphuric lên cao để loại bỏ tạp chất do hàm lượng Si trong PG cao đáp ứng tiêu chuẩn dùng cho sản xuất tấm thạch cao do quá trình cần sử dụng nhiệt, axit chi phí giá thành cao và đặc thù hàm lượng Si cao 10,1-13,4% trong PG.

Định hướng thu thạch cao  $\text{CaSO}_4$  dạng khan: Kết quả nghiên cứu cho thấy có thể thu được thạch cao AH tinh sạch bằng cách cho PG hoà tách với axit 25-30 % có khuấy trộn và gia nhiệt ở  $90^\circ\text{C}$  loại bỏ P hoà tan, P đồng kết tủa, Si và F. Rửa, trung hoà, sấy  $45^\circ\text{C}$  thu thạch cao  $\text{CaSO}_4$  AH 97,18-99,91%. Tuy nhiên phương án này không nằm trong hướng thử nghiệm của nghiên cứu sinh.

Từ thế kỷ XIX nhiều nhà nghiên cứu sự chuyển pha của thạch cao thành hemihydrat và thấy kết quả khả quan khi quan sát sản phẩm dạng anpha hemihydrate có nhiều thuộc tính tốt hơn như kích thước tinh thể lớn, độ hút ẩm nhỏ, thời gian đông rắn chậm. Tuy nhiên, tạo được mẫu anpha hemihydrat có tính chất tốt vẫn đã và đang

tốn nhiều thời gian công sức của các nhà khoa học. Theo dõi sự chuyển pha của thạch cao với  $H_2SO_4$  nồng độ, nhiệt độ cao tìm điều kiện và trạng thái chuyển pha từ DH sang HH trên công cụ XRD, tuy nhiên tỉ lệ dạng tồn tại của thạch cao HH thấp dưới 3%, tỉ lệ AH cao trên 90%, kiến nghị về vai trò thạch cao HH không bàn luận sâu.

### 3.2.6. Đánh giá hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG

Các nghiên cứu trên thế giới có đánh hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG, để kiểm tra sự an toàn của vật liệu khi đem sử dụng trong dân dụng, tiến hành kiểm tra mẫu PG sau xử lý với axit tại Viện Xạ Hiếm. Kết quả thể hiện ở Bảng 3.7

Trong đó: Li tính toán theo TCXDVN 397: 2007, đối tượng dùng xây nhà

$$Li = C Ra/300 + CTh/200 + C K/3000 = 102/300 + 11,3 /200 = 0,3965$$

Để thỏa mãn yêu cầu vật liệu dùng xây nhà thì  $Li \leq 1$ . Kết quả thể hiện trên bảng cho thấy, hoạt độ phóng xạ tự nhiên của sau PG xử lý thỏa mãn yêu cầu làm vật liệu xây nhà, đáp ứng theo tiêu chuẩn xây dựng Việt Nam 397:2007 [45], TCVN 11833:2017 [63], và quy định của ủy ban Châu Âu về “hoạt độ phóng xạ tự nhiên của vật liệu xây dựng- mức độ an toàn và các phương pháp thử nghiệm”[108].

Bảng 3. 7. Hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG sau xử lý

Tên chỉ tiêu	Ra, Bq/kg	U, Bq/kg	Th, Bq/kg
PG sau xử lý	102,6	98,2	11,3

(Kết quả của nghiên cứu đo tại Viện Công nghệ xạ hiếm, 2019)

### 3.2.7. Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình loại bỏ $P_2O_5$

#### 3.2.7.1. Thiết lập mô hình và xây dựng ma trận kế hoạch thực nghiệm

Các số liệu thí nghiệm ảnh hưởng của các thông số công nghệ đơn biến đến hàm mục tiêu Y1: hiệu quả loại bỏ photpho, chúng tôi lựa chọn mô hình bậc 2, kế hoạch hóa thực nghiệm theo mô tả Box-Wilson. Các mức gốc (0), mức thấp (-1) và mức cao (+1) của các yếu tố (với  $k = 3$ ) và khoảng biến thiên thể hiện ở bảng 3.8.

Bảng 3. 8. Các mức thí nghiệm của các biến công nghệ

Tên biến, khoảng biến thiên			Mức nghiên cứu				
Biến thực	Biến mã	Khoảng biến thiên ( $\Delta$ )	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Z <sub>1</sub> : Nồng độ axit (%)	A	5	3,9	5	10	15	16,1
Z <sub>2</sub> : Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu (v/w).	B	2	0,6	1	3	5	5,5
Z <sub>3</sub> : Nhiệt độ (°C)	C	3	25,4	26	29	32	32,6

Sử dụng phần mềm Design expert 11.0 để xây dựng ma trận kế hoạch thực nghiệm với 15 thí nghiệm. Ta xác định được 3 yếu tố ảnh hưởng ( $k=3$ ) là nồng độ axit sunphuric, tỉ lệ dung môi/nguyên liệu, nhiệt độ hòa tách thêm 1 thí nghiệm lặp lại tại tâm ( $n_0 = 1$ ) và hệ số  $\alpha = 1,215$  nên sẽ có tổng cộng 15 thí nghiệm được bố trí. Hàm mục tiêu là  $Y$  (%): hiệu suất loại bỏ photpho trong bã PG.

*Bảng 3.9. Bố trí thí nghiệm theo giá trị mã hóa của quá trình loại bỏ P*

STT	Biến thực			Biến mã			Y (%)
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	A	B	C	
1	10	3	32,6	0	0	1,215	72,4
2	5	5	26	-1	1	-1	53,5
3	15	1	32	1	-1	1	61,7
4	5	5	32	-1	1	1	67
5	15	1	26	1	-1	-1	58,7
6	3,9	3	29	-1,215	0	0	58,9
7	10	3	25,4	0	0	-1,215	65,8
8	10	0,6	29	0	-1,215	0	60
9	10	5,4	29	0	1,215	0	72
10	16,1	3	29	1,215	0	0	69
11	15	5	26	1	1	-1	64
12	15	5	32	1	1	1	72,2
13	5	1	32	-1	-1	1	57
14	5	1	26	-1	-1	-1	50,1
15	10	3	29	0	0	0	72,5

### 3.2.7.2. Kiểm tra sự có ý nghĩa của mô hình

Sự có ý nghĩa của mô hình hồi quy bậc hai của quá trình xử lý photpho trong bã PG và các hệ số được tiến hành bằng việc phân tích phương sai (ANOVA), kết quả thể hiện ở bảng 3.10.



Kết quả phân tích mô hình ở bảng 3.10 cho thấy mô hình này là hoàn toàn tương hợp với thực nghiệm điều này được chứng minh với các chuẩn số F (Fisher) của mô hình có giá trị với hàm Y1 (51,6). Mô hình này có ý nghĩa thống kê với độ tin cậy cao với các giá trị p liên quan đến kiểm định F của mô hình ở bảng 3.11 có giá trị nhỏ hơn 0,05 (0,0005) cho thấy độ tương thích của phương trình hồi quy với thực nghiệm từ đó cho thấy mô hình xây dựng bởi phần mềm Design expert có nghĩa. Các số hạng A, B, C, AC, BC, A<sup>2</sup>, B<sup>2</sup>, C<sup>2</sup> đều có ý nghĩa.

Sự phù hợp của mô hình thực nghiệm cũng được kiểm chứng bằng hệ số xác định R<sup>2</sup>. Giá trị R<sup>2</sup> càng gần 1 thì giá trị thực nghiệm càng gần với giá trị dự đoán của mô hình. Theo số liệu phân tích bảng 3.11, hệ số xác định của mô hình Y là 0,9893 (98,92 %). Hệ số xác định R<sup>2</sup> của mô hình cho biết 98,92 % sự biến đổi của hiệu suất loại bỏ photpho thu được là do ảnh hưởng của các biến độc lập như nồng độ axit, tỷ lệ dung môi/nguyên liệu, nhiệt độ hòa tách.

Bên cạnh đó giá trị R<sup>2</sup> hiệu chỉnh là 0,9702 (97,02 %) lớn hơn 0,8 và giá trị Adeq-Precision là 23,3113 lớn hơn 4. Điều này cho thấy giá trị của hàm mục tiêu phụ thuộc lớn và các biến ảnh hưởng, mô hình thiết lập là tương hợp với thực nghiệm.

*Bảng 3. 10.* Hệ số hồi quy mô hình đa thức bậc hai với hiệu suất loại bỏ photpho

Nguồn gốc	Hàm mục tiêu Y		
	Giá trị F	Giá trị P	Nhận xét
Mô hình	51,6	0,0002	Có ý nghĩa
A	99,01	0,0002	Có ý nghĩa
B	111,41	0,0081	Có ý nghĩa
C	91,23	0,0002	Có ý nghĩa
AB	0,4584	0,5284	Không có ý nghĩa
AC	6,74	0,0485	Có ý nghĩa
BC	11,08	0,0208	Có ý nghĩa
A <sup>2</sup>	85,07	0,0003	Có ý nghĩa
B <sup>2</sup>	47,75	0,0010	Có ý nghĩa
C <sup>2</sup>	11,64	0,019	Có ý nghĩa
R <sup>2</sup>	0,9893		
R <sup>2</sup> hiệu chỉnh	0,9702		
Adeq-Precision	23,3113		

Sự tương hợp của mô hình cũng có thể được đánh giá thông qua biểu đồ thực nghiệm và dự đoán (predicted and actual value plots) và các biểu đồ phân bố ngẫu nhiên của các lần thí nghiệm (residuals versus runs models) thể hiện ở hình 3.16. Mô hình có sự tương quan tốt giữa thực nghiệm và lý thuyết khi các điểm thí nghiệm tập trung theo dạng đường chéo ở đồ thị thứ nhất và phân bố của các điểm thí nghiệm là ngẫu nhiên trong phạm vi  $(-3, 3)$  ở đồ thị thứ hai.

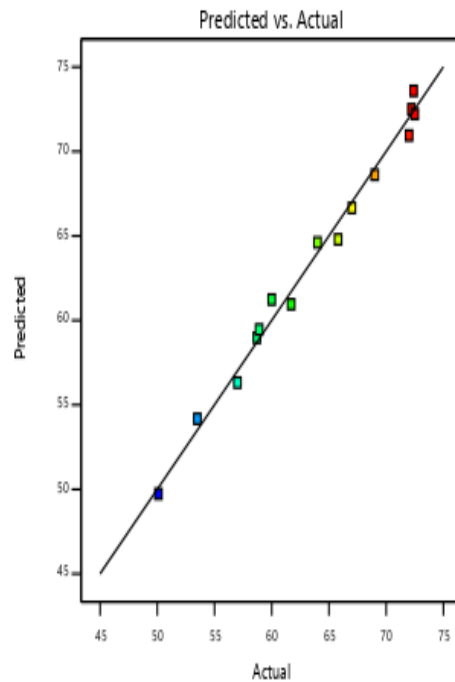
Design-Expert® Software

R1

Color points by value of

R1:

50.1  72.5



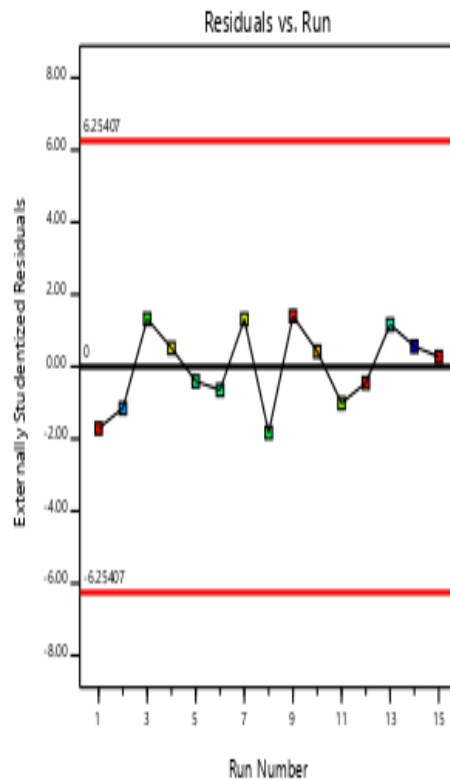
Design-Expert® Software

R1

Color points by value of

R1:

50.1  72.5



Hình 3.16. Biểu đồ thực nghiệm và dự đoán, phân bố ngẫu nhiên của Y

Sau khi loại bỏ các biến không có ý nghĩa ( $p > 0,05$ ), hàm mục tiêu  $Y$  của mô hình được xác định và biểu diễn bằng phương trình hồi quy bậc 2 như sau.

$$Y = 72,22 + 3,77 A + 3,997 B + 3,62 C - 1,15 AC + 1,475 BC - 5,53 A^2 - 4,15 B^2 - 2,05 C^2 \quad (1)$$

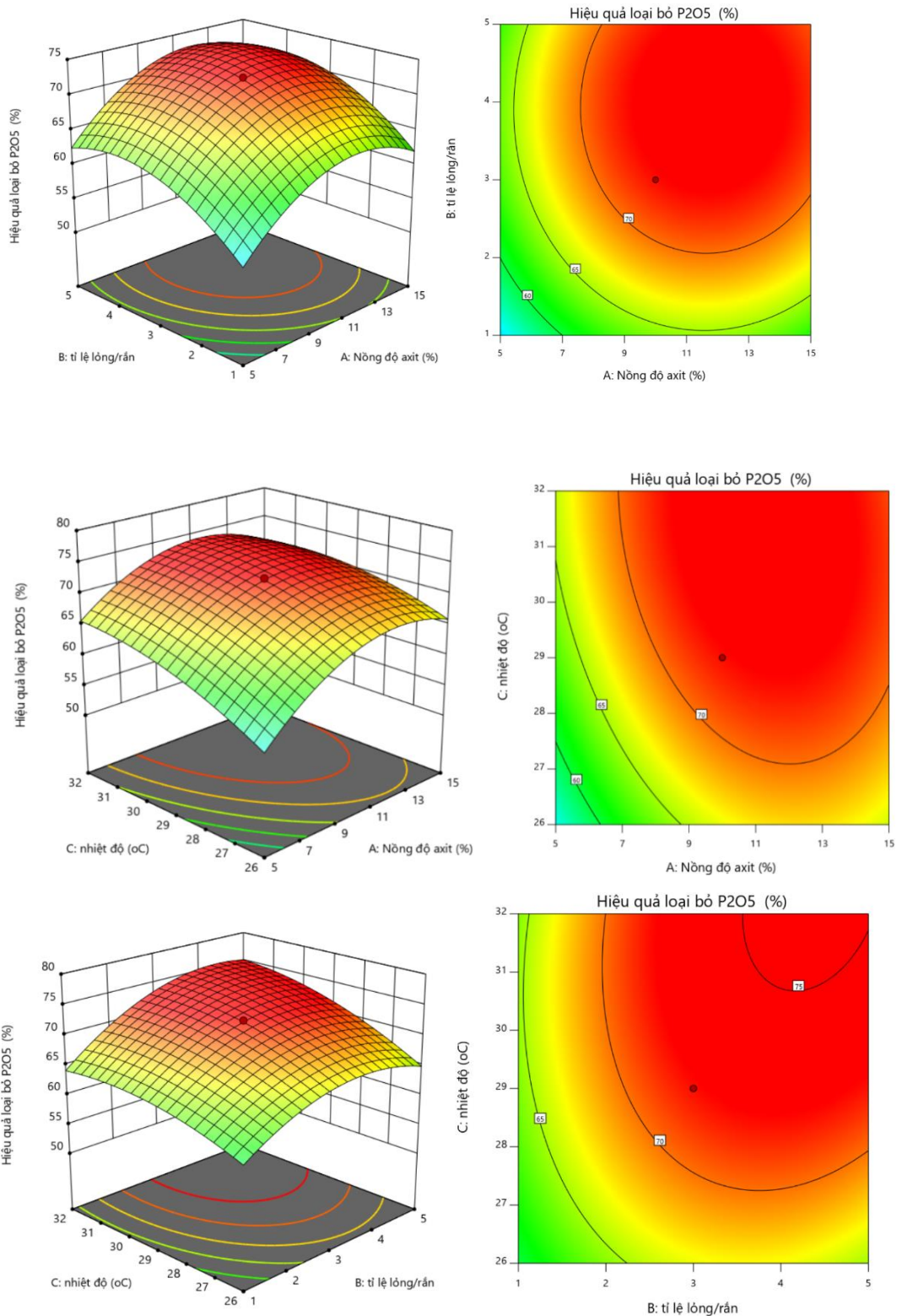
Sự ảnh hưởng của các yếu tố bình phương ( $A^2, B^2$ ) đến giá trị hàm mục tiêu là lớn nhất, sau đó là ảnh hưởng của các yếu tố ( $A, B, C$ ) và ảnh hưởng ít nhất đến giá trị hàm mục tiêu là yếu tố  $C^2, BC$  và  $AC$ .

Dựa trên mô hình đa thức bậc 2, dữ liệu thử nghiệm được phân tích bằng phần mềm DE 11.0. Các trục  $X$  và  $Y$  của bề mặt phản ứng ba chiều đại diện cho hai yếu tố công nghệ tương tác với nhau trong khi yếu tố công nghệ còn lại được giữ ở mức cơ bản (mức 0); trục  $Z$  thể hiện giá trị hàm mục tiêu chịu ảnh hưởng của 2 yếu tố thể hiện ở trục  $X$  và  $Y$ .

Từ phương trình hồi quy (1) ta thấy cả 3 yếu tố  $A, B, C$  đều ảnh hưởng đồng biến (tương tác dương) đến hàm  $Y$ . Trong đó mức độ ảnh hưởng của chúng theo thứ tự giảm dần  $B > A > C$  tương ứng với các hệ số của chúng trong phương trình (1).

Ảnh hưởng của các cặp yếu tố công nghệ thể hiện ở hiệu ứng tương tác đôi đến các hàm mục tiêu được biểu thị thông qua các bề mặt đáp ứng của quá trình loại bỏ photpho thể hiện hiệu ứng tương tác đôi của các cặp yếu tố công nghệ ( $AB, AC, BC$ ) thể hiện trong hình 3.17.

Đối với giá trị hàm mục tiêu  $Y$ , dựa trên phương trình hàm hồi quy, chúng ta có thể thấy rằng sự tương tác giữa các cặp yếu tố tới giá trị hàm mục tiêu giảm theo thứ tự  $BC > AC > AB$  tương ứng với độ mạnh yếu của các đơn yếu tố công nghệ  $B > A > C$  tương ứng với các hệ số của chúng trong phương trình hồi quy (1). Sự ảnh hưởng của các cặp yếu tố công nghệ lên giá trị hàm mục tiêu cũng được thể hiện qua các bề mặt đáp ứng hình 3.17. Trong các bề mặt đáp ứng, vùng màu đỏ là vùng thể hiện các giá trị lớn nhất (vùng tối ưu), diện tích vùng tối ưu của các bề mặt đáp ứng giảm dần theo các cặp tương tác  $BC > AC > AB$ .

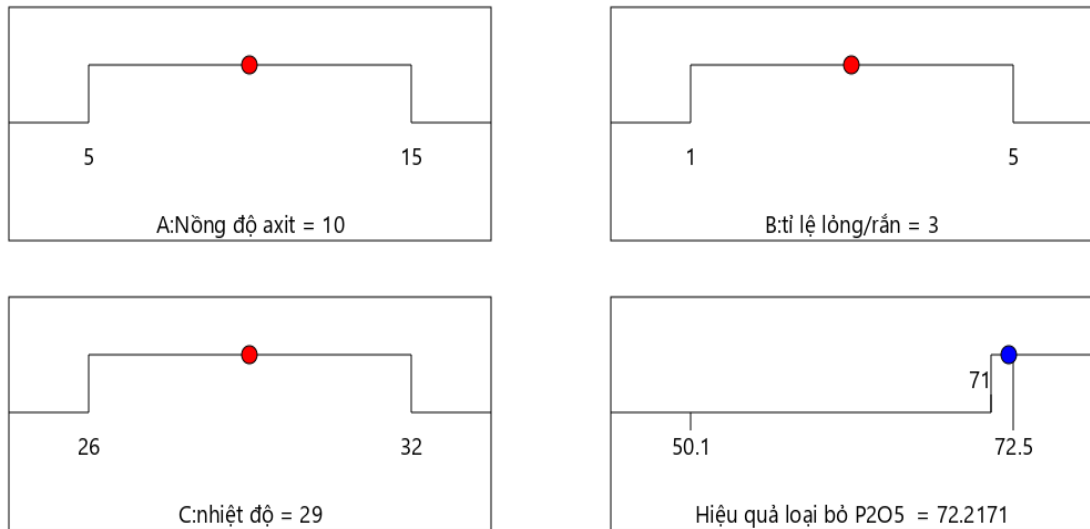


Hình 3.17. Bề mặt đáp ứng của các cặp yếu tố công nghệ lên hàm mục tiêu

### 3.2.7.3. Tối ưu hóa quá trình loại bỏ $P_2O_5$ trong bã PG

Trong nghiên cứu này, chúng tôi đã sử dụng phần mềm Design Expert 11.0.0 để tối ưu hóa các yếu tố công nghệ của quy trình. Giá trị tối ưu của các biến độc lập được xác định bằng cách giải phương trình bậc hai theo phương pháp hàm mục tiêu

sao cho hiệu suất loại bỏ  $P_2O_5$  đạt yêu cầu tối thiểu 71%. Mức độ của hàm mục tiêu được lựa chọn là mức 3.



Desirability = 1.000  
Solution 1 out of 38

Hình 3. 18. Điều kiện tối ưu

Kết quả lựa chọn điều kiện tối ưu trình bày trong bảng 3.11.

Bảng 3.11. Giá trị các hàm mục tiêu tại điều kiện lý thuyết và thực tế

Nồng độ axit (%)	Tỷ lệ L/R	Nhiệt độ (°C)	loại bỏ photpho theo lý thuyết (%)	loại bỏ photpho theo thực nghiệm, (%)
10	3	29	72,217	72,218±0,04

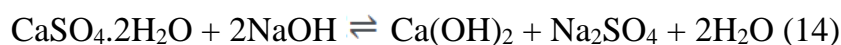
Tại điều kiện tối ưu, nồng độ axit 10 %, nhiệt độ phòng 29 °C, tỉ lệ L/R = 3, tiến hành thực nghiệm so sánh kết quả thực nghiệm với kết quả tính lý thuyết cho thấy mức độ sai khác là rất nhỏ, một lần nữa khẳng định mô hình có tính tương hợp cao.

Hàm mục tiêu biến thực theo biến thực được biểu diễn như sau  $Y = -200,17 + 7,40 Z_1 + 1,09Z_2 + 14,45Z_3 - 0,08Z_1 Z_3 + 0,25Z_2Z_3 - 0,22Z_1^2 - 1,04 Z_2^2 - 0,23 Z_3^2$

### 3.3. Nghiên cứu thu nhận $\text{CaCO}_3$ kích thước hạt nanomet, micromet

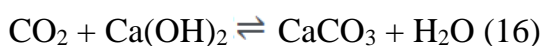
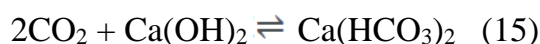
#### 3.3.1. Theo dõi quá trình phản ứng

Thạch cao phản ứng với NaOH theo phương trình



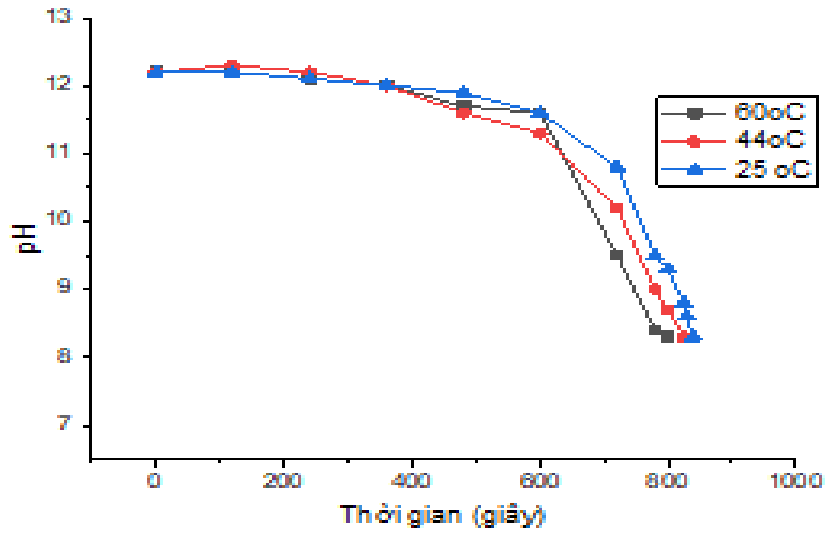
Tại tốc độ khuấy 350 vòng/phút ở nhiệt độ phòng, khi nồng độ  $\text{SO}_4^{2-}$  trong dung dịch kiểm soát đạt mức độ cân bằng, tỷ lệ  $\text{H}_2\text{O}/\text{TCNT} = 5$ , thời gian 3 giờ để so sánh kết quả với thực nghiệm, tương tự của C. Cárdenas-Escudero [89].

Sục khí  $\text{CO}_2$  vào dung dịch khi nồng độ  $\text{SO}_4^{2-}$  bão hoà, thu  $\text{CaCO}_3$  kết tủa theo phản ứng. Kết quả chụp trên công cụ nhiễu xạ tia X cho thấy phản ứng xảy ra dịch chuyển theo chiều tạo  $\text{CaCO}_3$  theo phương trình sau

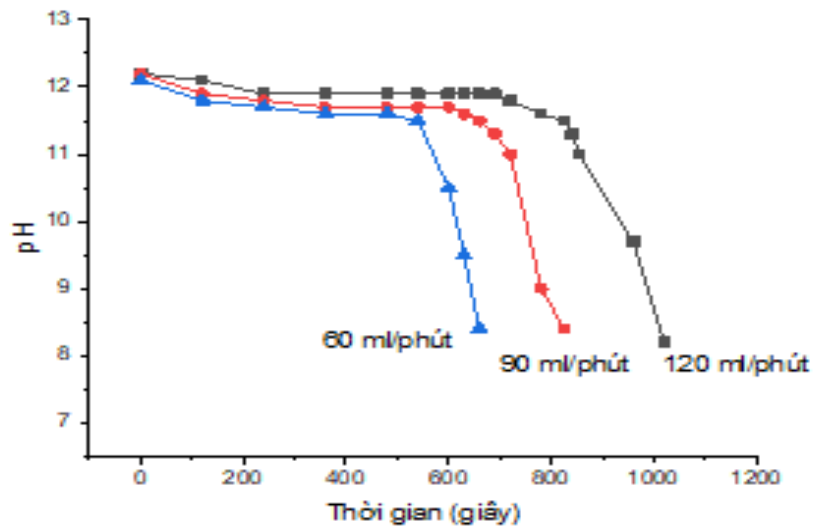


Khi tỉ lệ mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 < 1$  sẽ xảy ra phản ứng (16) tạo ra kết tủa  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{Ca(OH)}_2$  còn dư. Khi tỉ lệ mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 = 1$ , phản ứng vừa đủ dung dịch thu được kết tủa  $\text{CaCO}_3$ , pH dung dịch = 7. Khi  $1 < \text{tỉ lệ mol CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 < 2$ , xảy ra phản ứng (15) và (16) tạo  $\text{CaCO}_3$  và  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . Khi mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 = 2$ , phản ứng (15) vừa đủ, tạo ra  $\text{Ca(HCO}_3)_2$ . Khi mol  $\text{CO}_2/\text{Ca(OH)}_2 > 2$  phản ứng (15) tạo  $\text{Ca(HCO}_3)_2$  và  $\text{CO}_2$  dư. Do đó, kiểm soát pH,  $\text{SO}_4^{2-}$  và độ kiềm, tốc độ và lượng khí  $\text{CO}_2$  sục là yếu tố cần thiết để quan sát kết tủa  $\text{CaCO}_3$ . Thí nghiệm tiến hành sục khí đến pH từ trên 12 đến 8 thu  $\text{CaCO}_3$ . Tỉ lệ  $[\text{OH}^-]/\text{Ca}^{2+}$  giữ ở 2,1 cao hơn so với tỉ lệ phản ứng của phương trình hóa học theo. Do độ tan của  $\text{CaSO}_4$  ( $K_{\text{sp}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$ ) là thấp hơn  $\text{Ca(OH)}_2$  ( $K_{\text{sp}} = 6,5 \cdot 10^{-5}$ ) trong nước đề ion ở nhiệt độ phòng khi đó dịch chuyển ngược từ  $\text{Ca(OH)}_2$  về  $\text{CaSO}_4$  khó xảy ra [89, 118, 126].

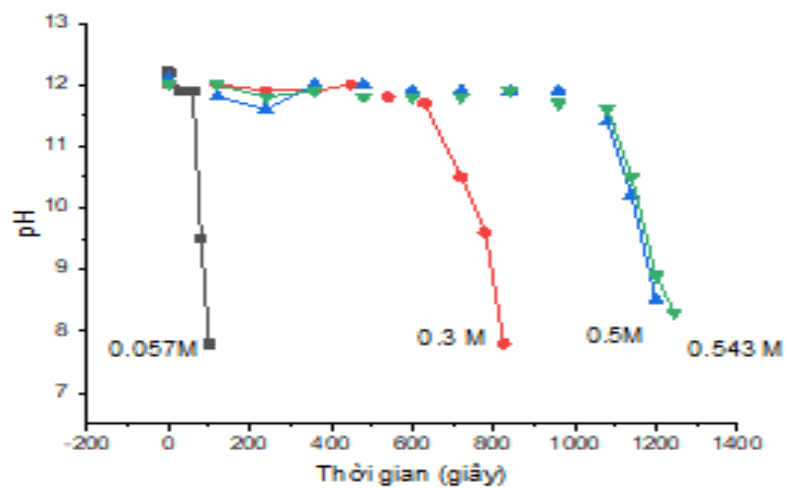
Theo dõi pH quá trình phản ứng giảm dần từ trên 12 về khoảng 8 theo thời gian khi thay đổi nồng độ  $\text{Ca(OH)}_2$ , nhiệt độ và tốc độ sục khí, kết quả trình bày trình bày trên Hình 3.20 đến Hình 3.22. Hình 3.20 cho thấy, tăng nhiệt độ từ 25 đến 64°C với tốc độ sục khí 90 ml/phút nồng độ 0,3 M, tăng nhiệt độ phản ứng làm thay đổi và giảm thời gian phản ứng, thời gian phản ứng tại nhiệt độ 64 °C ngắn hơn so với tại nhiệt độ 44°C và nhiệt độ 25°C nhưng sự thay đổi không đáng kể giữa 44°C và 25°C.



Hình 3.19. Biến thiên pH theo thời gian ( $\text{Ca(OH)}_2$  0,3 M, 90 ml  $\text{CO}_2$ /phút)



Hình 3.20. Biến thiên pH theo thời gian ( $\text{Ca(OH)}_2$  0,3 M, 44°C)

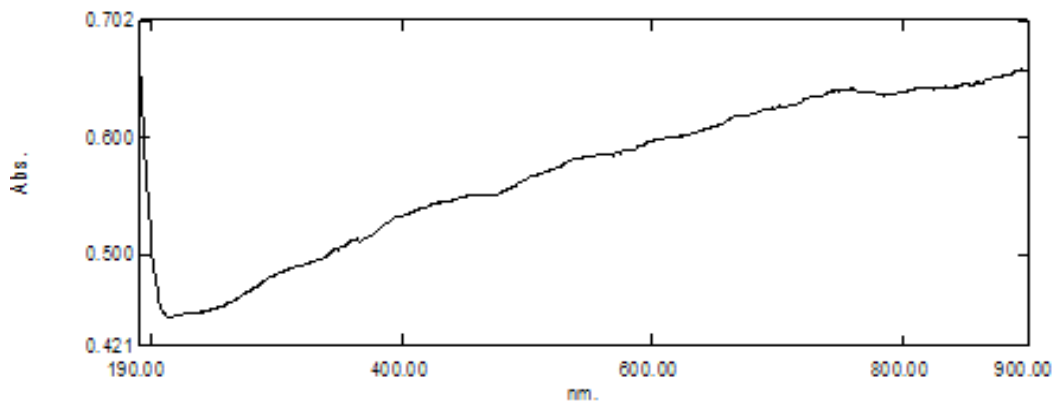


Hình 3.21. Biến thiên pH quá trình sục khí (44°C, 90 ml  $\text{CO}_2$ /phút)

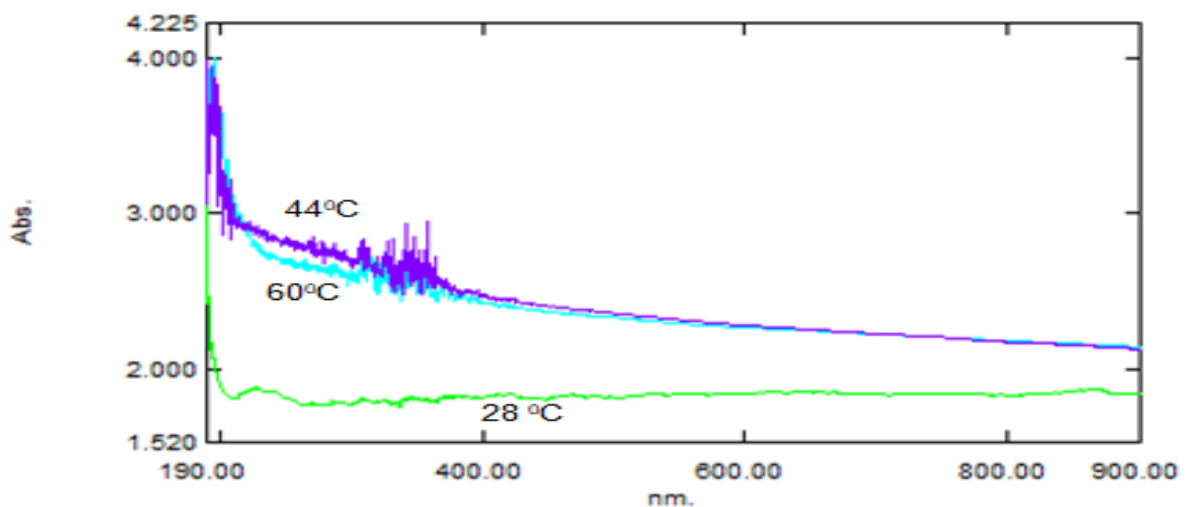
Hình 3.20 cho thấy, tăng tốc độ sục khí từ 60 ml/phút đến 120 ml/phút, nồng độ 0,3 M, nhiệt độ 44 °C, thời gian phản ứng giảm dần. Kết quả thu được cho thấy sự tương đồng với kết quả được công bố trước đó bởi Bourargane và Jun Hwan Bang [88, 118, 127]. Theo dõi quá trình phản ứng trình bày trên hình 3.21 cho thấy, khi nồng độ  $\text{Ca(OH)}_2$  đầu vào là 0,057 M thì pH giảm về 8 nhanh chóng sau khoảng 100 giây. Khi tăng nồng độ  $\text{Ca(OH)}_2$  lên 0,3 M và 0,5 M và 0,053 M thì pH dung dịch giảm về 8 trong thời gian 825 giây, 1200 giây và 1245 giây, tương ứng. Kết quả cho thấy sự tương đồng với nghiên cứu đã công bố.

### 3.3.2. Quan sát các mẫu $\text{CaCO}_3$ trên máy so quang

Sự hình thành của  $\text{CaCO}_3$  được xác nhận bằng cách chụp phổ hấp thụ UV trên máy Shimadzu UV 1800 và so sánh với phổ hấp thụ của  $\text{CaCO}_3$  thương mại. Phổ hấp thụ UV của  $\text{CaCO}_3$  thương mại được thể hiện trên hình 3.22

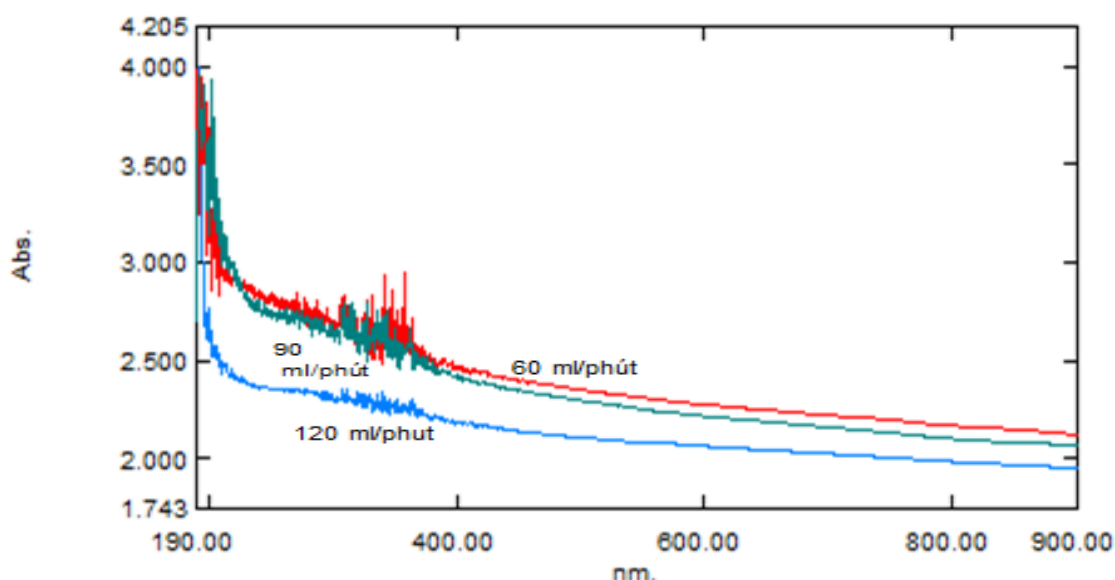


Hình 3. 22. Phổ hấp thụ UV  $\text{CaCO}_3$  thương mại



Hình 3. 23. Phổ hấp thụ UV của  $\text{CaCO}_3$  theo nhiệt độ tại nồng độ  $\text{Ca(OH)}_2$  ban đầu 0,3 M, tốc độ sục khí 60 ml  $\text{CO}_2$ /phút





Hình 3.24. Phổ hấp thụ UV của  $\text{CaCO}_3$  tại nồng độ  $\text{Ca(OH)}_2$  ban đầu 0,3 M,  $44^\circ\text{C}$

Kết quả thu được trên hình 3.23 và 3.24 cho thấy,  $\text{CaCO}_3$  tổng hợp thu được có các peak ở trong khoảng bước sóng 200 - 400 nm có sự tương đồng với  $\text{CaCO}_3$  thương mại và  $\text{CaCO}_3$  tổng hợp từ vỏ sò, tương tự peaks của  $\text{CaCO}_3$  theo các tài liệu tham khảo [113, 114, 128].

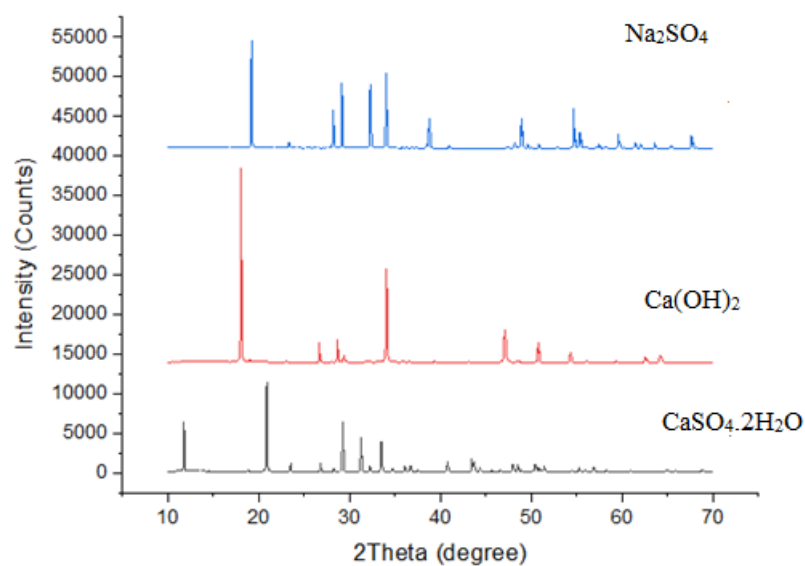
Kết quả tổng hợp các bước sóng của  $\text{CaCO}_3$  thu nhận được và so sánh kết quả nghiên cứu trình bày trong bảng 3.12.

Bảng 3.12. So sánh kết quả nghiên cứu và tổng hợp peaks  $\text{CaCO}_3$  trên UV

Điều kiện thí nghiệm									Peaks tham khảo			
0,3 M, 60 ml/phút			0,3 M $44^\circ\text{C}$			$44^\circ\text{C}$ , 90 ml/phút			$\text{CaCO}_{3\text{tm}}$	A	B	C
Nhiệt độ			Tốc độ, ml/phút			Nồng độ, M						
28	44	60	60	90	120	0,057	0,3	0,543	454			
	533		533						363,5	538	356	
467	462		462								254	265
	358	376	358	362		366	362	376			233	
					264							
229												205

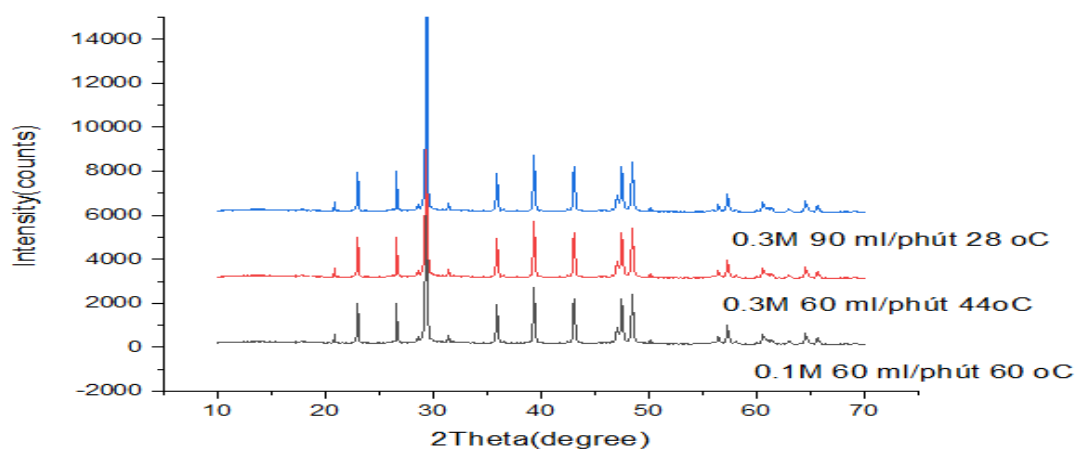
TM:  $\text{CaCO}_3$  Thương mại; (a)  $\text{CaCO}_3$  tổng hợp từ vỏ sò [128]; (b)  $\text{CaCO}_3$  tổng hợp bởi Aripomal 2012 [113], và (c) Nangare 2014 [114].

### 3.3.3. Nhận diện $\text{CaCO}_3$ trên nhiễu xạ tia X



Hình 3.25. Phổ XRD của PG,  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Hòa PG trong nước và bổ sung dung dịch NaOH tạo kết tủa trắng có kết quả tương thích cao nhất với portlandite (Canxi hydroxit,  $\text{Ca(OH)}_2$ , PDF number: 99-100-0115) như trình bày trên hình 3.25 theo phương trình phản ứng:  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Ca(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ . Đồng thời, phổ nhiễu xạ tia X của muối kết tinh thu được khi bay hơi phần dung dịch cho thấy thành phần chứa chủ yếu là thenardite ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , PDF number: 99-100-4889), cũng tương ứng với phản ứng trên. PG trước phản ứng hấp thụ  $\text{CO}_2$  bao gồm 94,8%  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 5,2%  $\text{SiO}_2$  và có dạng đơn hình (monoclinic). Sau khi PG phản ứng với NaOH thu được hỗn hợp  $\text{Ca(OH)}_2$  gồm 82,5%  $\text{Ca(OH)}_2$ , 12,4%  $\text{SiO}_2$  và 5,1%  $\text{CaCO}_3$ . Việc này có thể được giải thích là do trong quá trình phản ứng,  $\text{Ca(OH)}_2$  trong hỗn hợp đã tác dụng với  $\text{CO}_2$  trong không khí và hình thành  $\text{CaCO}_3$ .  $\text{Ca(OH)}_2$  có dạng hình hộp chữ nhật 6 cạnh (Hexagonal).  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  có dạng tinh thể trực thoi (orthorhombic).



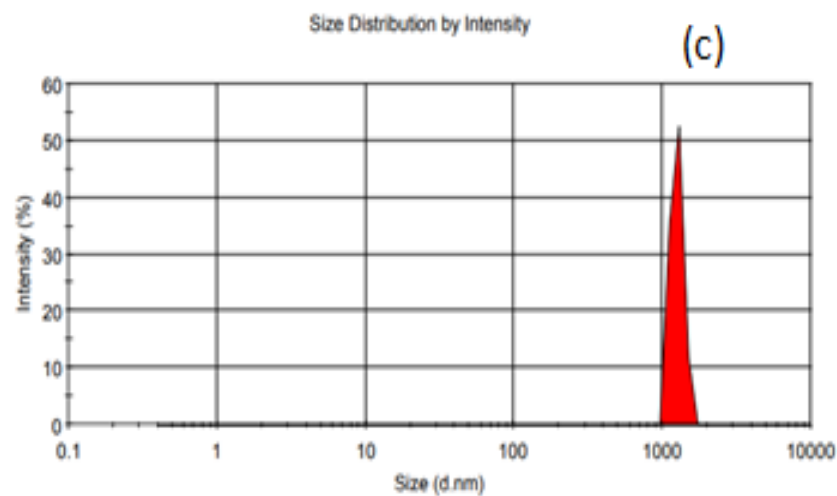
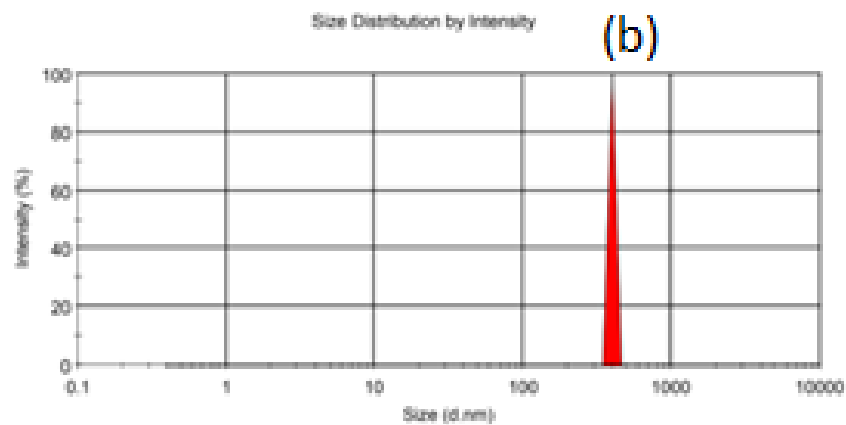
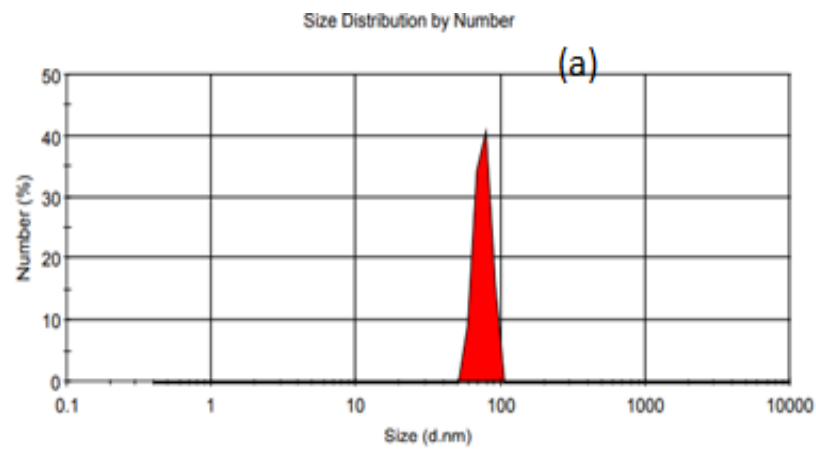
Hình 3.26. Phổ XRD của  $\text{CaCO}_3$  thu nhận

Kết quả nhiễu xạ tia X của các mẫu thu nhận  $\text{CaCO}_3$  NPs tại một số điều kiện khác nhau trình bày trên hình 3.26 và các thông số kỹ thuật đi kèm khẳng định bản chất của các hạt nano  $\text{CaCO}_3$ , độ tinh khiết trên 90%. Cấu trúc tinh thể của  $\text{CaCO}_3$  tổng hợp được khẳng định trên kết quả nhiễu xạ tia X cho thấy bản chất tinh thể thu được là các tinh thể  $\text{CaCO}_3$  với góc 2 theta từ  $10^\circ$  đến  $70^\circ$  cho thấy peak đặc trưng của  $\text{CaCO}_3$  xuất hiện tại (012), (104), (110), (113), (202), (016), (018), (122). Kết quả phổ nhiễu xạ tia X tương tự kết quả nghiên cứu nano  $\text{CaCO}_3$  [129, 130]. Quá trình thu nhận được  $\text{CaCO}_3$  thạch cao nhân tạo thu sản phẩm quan sát trên phổ nhiễu xạ tia X có các phổ XRD tương đồng phổ chuẩn  $\text{CaCO}_3$  ngân hàng phổ JCPDS# 47-1743 [130]. Tuy nhiên, do nano  $\text{CaCO}_3$  thu nhận từ bã thải thạch cao photpho có chứa silic nên trong sản phẩm thu nhận vẫn còn lẫn tinh thể  $\text{SiO}_2$ .

Từ kết quả XRD, thu nhận được sản phẩm có chứa 81,7% - 89,6%  $\text{CaCO}_3$  dạng Rhombohedral canxit và 10,4 - 18,3%  $\text{SiO}_2$  là các pha tinh thể chiếm ưu thế. Trên XRD, tốc độ 90 ml/phút,  $44^\circ\text{C}$  khi nồng độ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tăng từ 0,057M, tới 0,3M, 0,5 M kích thước tinh thể  $\text{CaCO}_3$  tăng từ 49,33; 50,8 và 51,4 nm. Kết quả của Ritaguta 2004 cũng tương tự [85]. Ở tốc độ phản ứng 90 ml/phút 0,3 M  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  khi nhiệt độ tăng từ 28 lên 44 lên  $60^\circ\text{C}$  kích thước tinh thể  $\text{CaCO}_3$  tăng lên từ 44,7 lên 50,8 lên 60,5 nm tương ứng. Cấu trúc hình thái  $\text{CaCO}_3$  trên nhiễu xạ tia X và kính hiển vi điện tử quét quan sát thấy hình thái canxit, dạng khối Rhombohedral (khối hộp trụ hình thoi) có sự tương đồng với công bố của Yash Boyjoo và cộng sự 2014 [131]. Tuy nhiên không thấy có sự chuyển hóa hình thái sang dạng aragonit khi tăng nhiệt độ lên 50 đến  $70^\circ\text{C}$  như của H.G.Britain 2016 [127]

#### **3.3.4. Kích thước hạt $\text{CaCO}_3$ trên DLS**

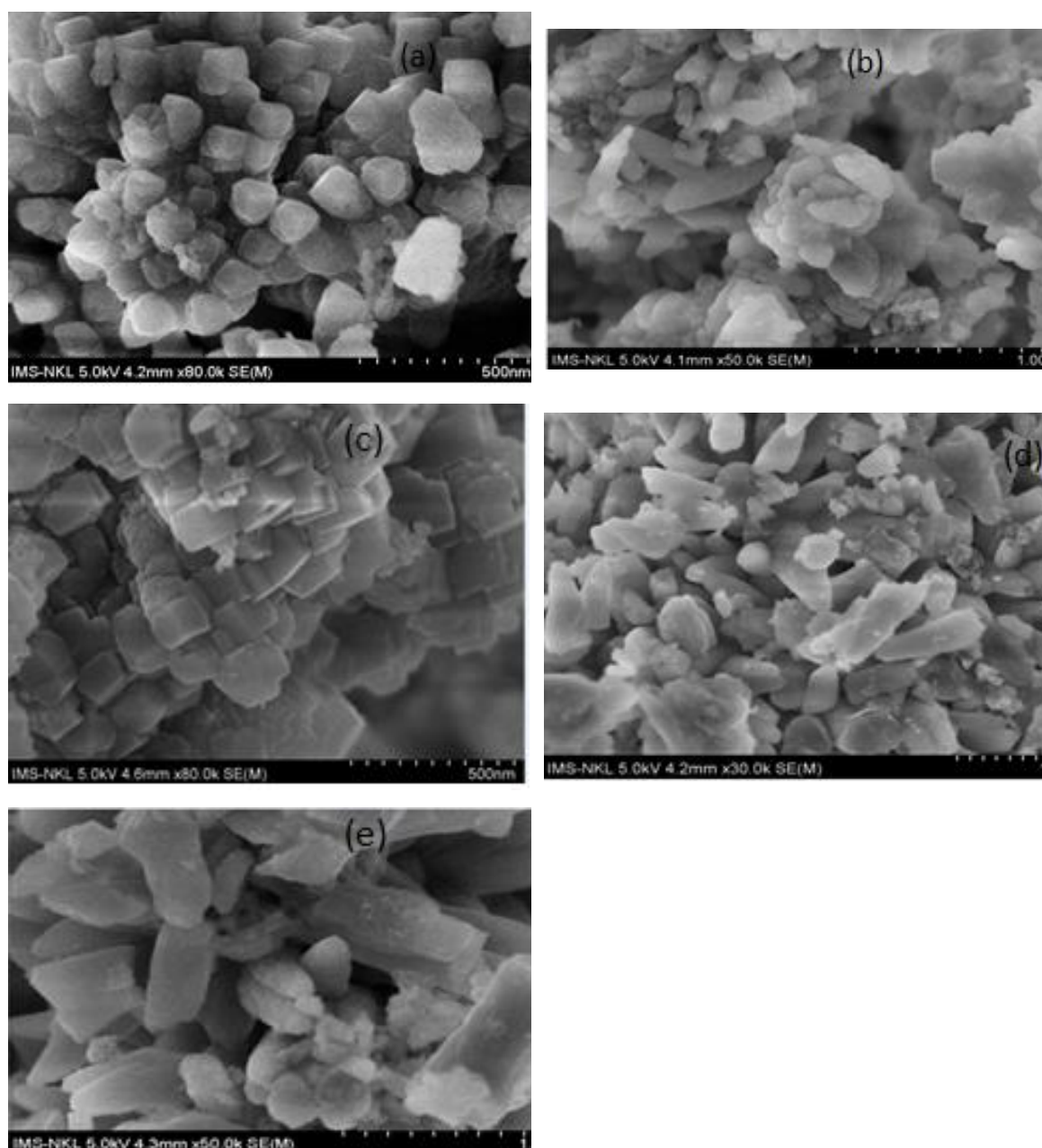
Kết quả đo phân bố kích thước hạt trong dung dịch trên máy zeta size cho thấy khi tăng nồng độ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  thì kích thước hạt trong dung dịch tăng. Tăng nồng độ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  từ 0,1 M lên 0,3 M lên 0,5 M ở cùng nhiệt độ  $60^\circ\text{C}$  và tốc độ sục khí 60 ml/phút làm tăng kích thước hạt trung bình tăng lên đáng kể (Hình 3.27). Chênh lệch tốc độ sục khí giữa 60 ml/phút và 90 ml/phút tương đối gần, kết quả thí nghiệm không có sự thay đổi đáng kể khi đánh giá ảnh hưởng tốc độ sục khí 60 ml/phút và 90 ml/phút.



Hình 3. 27. Kích thước  $\text{CaCO}_3$  tại  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (a) 0,1 M, (b) 0,3 M, (c) 0,5 M

### 3.3.5. Kết quả đo SEM

Kết quả phân tích SEM (a,b,c,d,e) cho thấy hình thái  $\text{CaCO}_3$  NPs là canxit khối Rombohedral. Khi nồng độ  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tăng từ 0,04; 0,05, tới 0,1 và 0,3 và 0,5 M kích thước hạt tương ứng tăng dần. Kết quả này cũng phù hợp với nghiên cứu của Jun Hwang Bang và cộng sự 2015 [132].



Hình 3. 28. Ảnh SEM  $\text{CaCO}_3$  thu nhận tại nồng độ  $\text{Ca(OH)}_2$  khác nhau

Chú thích: (a) 0,04 M; (b) 0,057 M; (c) 0,1 M; (d) 0,3 M; (e) 0,543 M

### 3.3.6. Hiệu suất thu nhận $\text{CaCO}_3$ và tiềm năng giữ $\text{CO}_2$ của bã thải PG

Hiệu quả thu nhận  $\text{Ca(OH)}_2$  dùng để tổng hợp  $\text{CaCO}_3$  trình bày trong bảng 3.13. Trong đó tỉ lệ thu nhận  $\text{Ca(OH)}_2$  từ PG<sub>tiền xử lý</sub> chiếm 45,088%. Với thu nhận  $\text{CaCO}_3$  kích thước nanomet, tỉ lệ  $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$  là 33% nên tỉ lệ  $\text{CaCO}_3$  thu nhận từ PG chiếm 14,8%. Với thu nhận  $\text{CaCO}_3$  kích thước micromet, tỉ lệ  $\text{CaCO}_3/\text{Ca(OH)}_2$  là có hiệu suất thu hồi 99% (PL.Bảng 2.1) nên hiệu suất thu  $\text{CaCO}_3$  kích thước micromet từ PG tương đương hiệu suất thu nhận  $\text{Ca(OH)}_2$  từ PG và chiếm 45%.

Bảng 3.13. Hiệu suất thu nhận  $\text{Ca(OH)}_2$  từ PG<sub>xử lý</sub>

TN	Khối lượng (gam)					Cặn đen
	Khối lượng PG <sub>sau xử lý</sub> (g)	Khối lượng NaOH (g)	Khối lượng giấy lọc (g)	Khối lượng $\text{Ca(OH)}_2$ (g)	Khối lượng giấy lọc (g)	
1	50,11	25,0012	2,0636	24,7901	1,38	7,2976
2	50,07	25,0202	-	17,9945	-	11,5696
3	50,02	25,100	1,8625	18,6285	1,1504	12,8701
4	50,13	25,0210	1,3999	18,5017	1,4613	9,4704
5	50,15	25,0500	1,5175	18,6774	1,3501	9,9138
6	50	25,0800	1,5078	21,6445	1,5807	7,4436
7	50	25,0701	1,4906	13,853	1,4229	12,842
8	50,13	25,1602	1,3954	23,4166	1,3617	6,4849
9	53,07	25,84	1,3710	23,1211	1,322	6,3510
Tổng (g)	400,61	200,5012		180,6274		84,2130
Tỉ lệ (%)				45,0880		21,0211

Bên cạnh việc tinh sạch PG, tạo ra vật liệu  $\text{CaCO}_3$  từ PG việc xử lý PG còn góp phần thêm cơ sở khoa học về tiềm năng lưu giữ  $\text{CO}_2$  của bã PG DAP1. Ước tính tiềm năng giữ  $\text{CO}_2$  từ PG quá trình thí nghiệm như sau:

Với 1,48 g  $\text{Ca(OH)}_2$  trong 200 ml dung dịch, sục  $\text{CO}_2$  thu nhận  $\text{CaCO}_3$  thì cứ 1,44g  $\text{Ca(OH)}_2$  tạo 2 gam  $\text{CaCO}_3$  và giữ được 0,88g  $\text{CO}_2$

Với thí nghiệm quy mô lớn nhất trong nghiên cứu: 7,4 g  $\text{Ca(OH)}_2$  trong 200 ml dung dịch, sục  $\text{CO}_2$  thu nhận  $\text{CaCO}_3$  thì cứ 7,4 g  $\text{Ca(OH)}_2$  tạo 10 gam  $\text{CaCO}_3$  và có tiềm năng giữ được 4,4 g  $\text{CO}_2$ . Từ bảng 3.13 thì tính ra cứ 16 g PG sẽ cho ra 7,4 g  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Vậy từ kết quả nghiên cứu, một ước tính về khả năng thu giữ  $\text{CO}_2$  của PG như sau: 16 triệu tấn PG cho ra 7,4 triệu tấn  $\text{Ca(OH)}_2$  tạo ra 10 triệu tấn  $\text{CaCO}_3$  và PG có

tiềm năng thu giữ và giảm thiểu phát thải 4,4 triệu tấn CO<sub>2</sub>. Với cách tiếp cận này có thể đồng thời tái xử lý PG làm vật liệu nano, micro CaCO<sub>3</sub> định hướng ứng dụng trong xây dựng do đó góp phần giảm thiểu diện tích bãi chôn lấp PG, đồng thời dùng PG làm nguồn canxi hấp thụ CO<sub>2</sub> có tiềm năng góp phần giảm phát thải khí nhà kính [89].

Đã tổng hợp CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet từ chất thải thạch cao photpho mà không sử dụng chất phân tán. Hiệu suất thu nhận CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet là 14,8 % tính theo PG đã xử lý, hiệu suất thu nhận CaCO<sub>3</sub> kích thước micromet là 45 %. Kết quả nghiên cứu minh chứng trên các công cụ XRD, DLS, UV-Vis, SEM và khẳng định hình thái CaCO<sub>3</sub> thu nhận dạng canxit có nhiều tiềm năng ứng dụng. Vật liệu thạch cao sau loại bỏ tạp chất an toàn về phóng xạ thỏa mãn yêu cầu vật liệu dùng xây nhà, nên các hạt canxit thu nhận từ PG được khuyến cáo dùng trong vật liệu xây dựng.

### **Kết luận phần 3.3**

Sử dụng PG như nguồn canxi của quá trình tạo CaCO<sub>3</sub> dựa trên hấp thụ CO<sub>2</sub> không chỉ là cách sử dụng lại nguồn thải tạo vật liệu ứng dụng trong xây dựng mà còn là hướng mới để làm giảm chi phí của việc chế tạo chất hấp phụ khí nhà kính từ CaO. Nghiên cứu cho thấy tiềm năng quan trọng trong việc vừa góp phần giải quyết bã thải PG vừa góp phần vào giảm phát thải khí nhà kính CO<sub>2</sub>.

Các công cụ nghiên cứu và phân tích đã chứng minh được việc thu nhận hạt kích thước nano, micro CaCO<sub>3</sub> từ PG với hiệu suất thu nhận nano và micro CaCO<sub>3</sub> từ 14 đến 45 %. CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet thu nhận được chủ yếu ở dạng hình thái canxit cấu trúc rombohedral.

Nghiên cứu đã tạo ra nano, micro CaCO<sub>3</sub> dạng canxit từ PG vàng sau xử lý với tác nhân Ca(OH)<sub>2</sub> nồng độ ban đầu 0,1 M, 0,3 M, 0,5 M tốc độ sục khí trung bình 100 ml/phút, và không sử dụng thêm chất hoạt động bề mặt. Nghiên cứu cho thấy ảnh hưởng của nồng độ huyền phù Ca(OH)<sub>2</sub> ban đầu và tốc độ sục khí CO<sub>2</sub> đến quá trình tạo thành kích thước nanomet, micromet. Các kết quả chụp vật liệu trên SEM, XRD, DLS, UVVis khẳng định kết quả nghiên cứu này. Sản phẩm CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet thu nhận từ nguồn PG đã kiểm tra an toàn phóng xạ nên có tiềm năng và khuyến khích sử dụng làm vật liệu xây dựng.

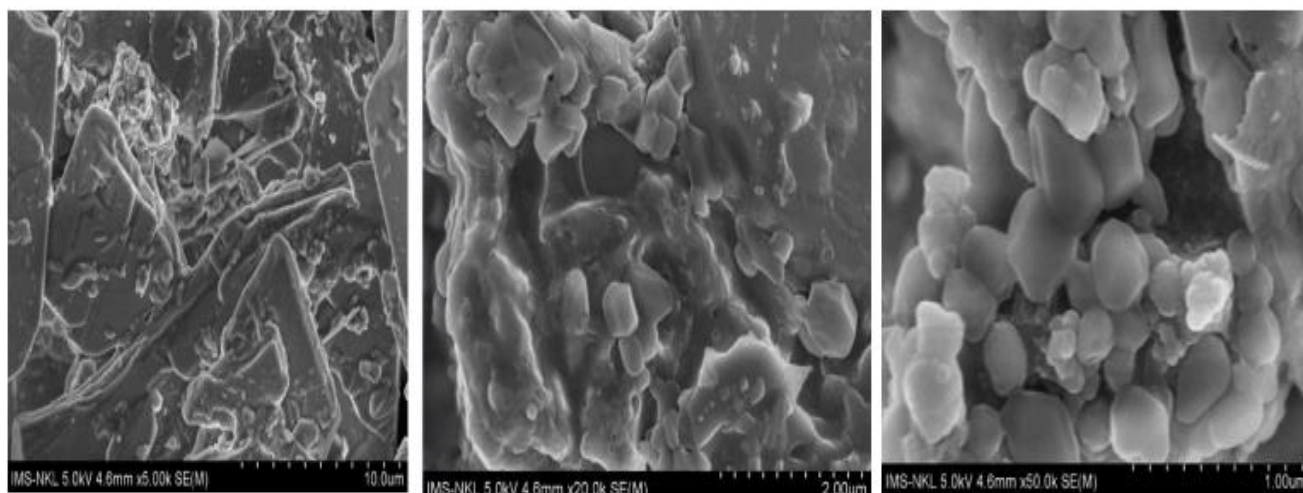
### 3.4. Cacbonat hóa PG<sub>mới</sub> đồng thời tách tạp chất

#### 3.4.1. Thành phần hóa học của PG<sub>mới</sub> trước và sau xử lý

Tỉ lệ trung bình thành phần hóa học của PG<sub>mới</sub> và PG sau xử lý với axit- trung hòa (điều kiện có và không có quá trình cacbonat hóa) trình bày trong bảng 3.14 và hình 3.30. PG<sub>mới</sub> có tổng hàm lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> là 1,38%, gypsum CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O là 77,86% và tổng flo là 1,15%, SiO<sub>2</sub> là 10,48%. Tổng photpho và flo của PG<sub>mới</sub> lấy trên bánh lọc là cao hơn tiêu chuẩn quốc gia TCVN 11833:2017 [63]. Hình ảnh SEM của PG<sub>mới</sub> ở độ phân giải 5 đến 30 lần, hình 3.29 cho thấy kích thước tinh thể gypsum có hình cột dài, trong hình cho thấy các tạp chất là các hạt mịn trên bề mặt gypsum.

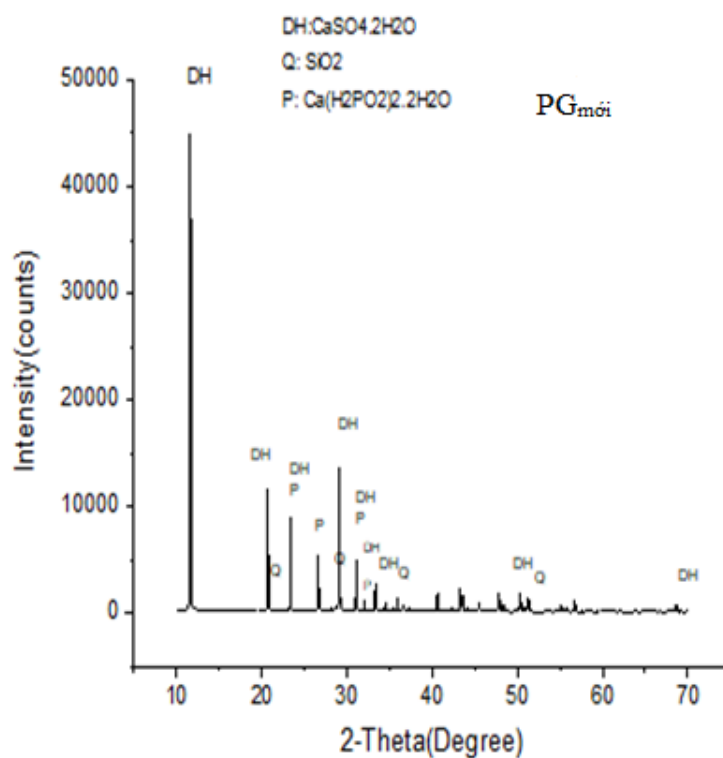
Bảng 3.14. Thành phần hóa học PG<sub>mới</sub> và PG sau thử nghiệm tại DAP1

Chỉ tiêu, %	PG <sub>mới</sub>	M1	M2	M3	TCVN11833
SiO <sub>2</sub>	10,48	7,73	7,70	8,82	
TOC	1,23	0,31	0,20	0,54	
P <sub>2</sub> O <sub>5ht</sub>	0,55-0,56	0,03	0,024	0,13	0,1 %
P <sub>2</sub> O <sub>5ts</sub>	1,38	0,43	0,4	0,44	0,7 %
HQ loại bỏ P <sub>2</sub> O <sub>5ts</sub>		68,84	71,01	68,11	
HQ trung bình loại bỏ P <sub>2</sub> O <sub>5ts</sub>		69,32			
CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	77,86	86,5	86,12	84,04	
Âm	39,02	12,57	12,71	12,95	



Hình 3.29. Ảnh SEM của PG<sub>mới</sub> trước xử lý





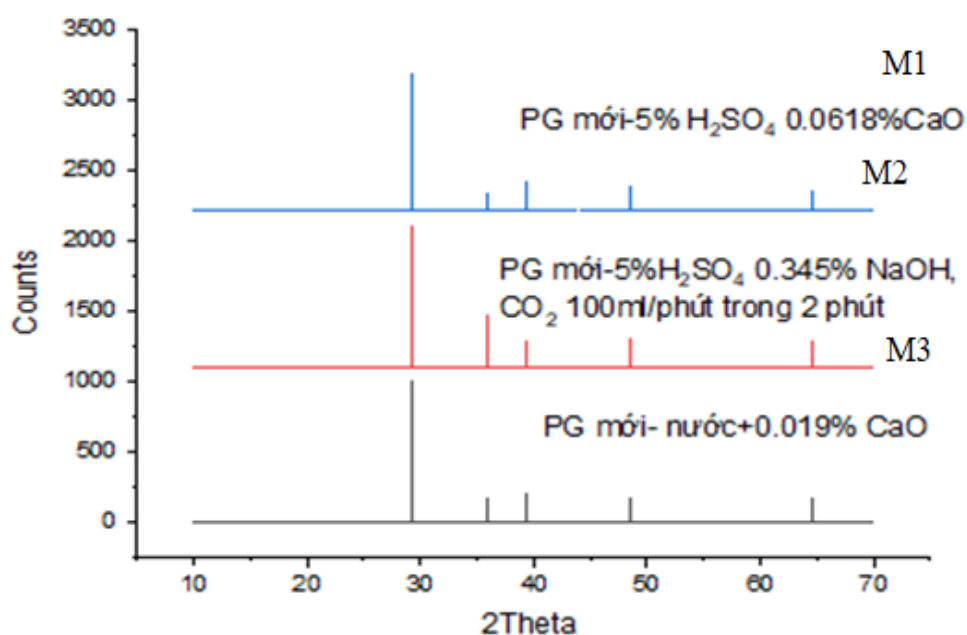
Hình 3.30. Phổ nhiễu xạ tia X của PG<sub>mới</sub>

### 3.4.2. So sánh mẫu sau xử lý có cacbonat hóa và không cacbonat hóa PG<sub>mới</sub>

CaCO<sub>3</sub>: So với thẻ chuẩn của CaCO<sub>3</sub> PDS No. 01-071-3699 về tín hiệu phổ XRD, về cường độ tín hiệu đặc trưng mạnh nhất của CaCO<sub>3</sub> tại góc 2theta = 29,3°, tương ứng mặt (1 0 4), kết quả phân tích trên XRD, tại vị trí 2theta = 29,3° tín hiệu nhiễu xạ của các mẫu M1, M2, M3, M21 và M22 lần lượt là 997, 1012, 981, 2103 và 6417 count tương ứng. Cho thấy gợi ý rằng mẫu M2 thu nhận sau quá trình tách tạp chất và cacbonat hóa có thể có nồng độ CaCO<sub>3</sub> cao hơn M1 và M3 (Hình 3.31). Và trong các mẫu cacbonat hóa thì cường độ nhiễu xạ tại vị trí đặc trưng của canxit ở 29,3° của mẫu M22 cao hơn mẫu M21 và M2

Bảng 3.15. Cường độ nhiễu xạ tia X của CaCO<sub>3</sub> các mẫu PG<sub>mới</sub> sau xử lý

2 $\theta$ (Hkl)	M1	M2	M3	M21	M22
29,3013 (104)	997	1012	981	2103	6417



Hình 3. 31. Tín hiệu  $\text{CaCO}_3$  mẫu PG sau xử lý (M1, M2, M3)

- M2 có cường độ tín hiệu của  $\text{CaCO}_3$  cao,  $\text{SiO}_2$  thấp. Các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng trên công cụ XRD có thể thấy tín hiệu của các tạp chất như  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$ ,  $\text{SiO}_2$ , và  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (bảng 3.14 và 3.16) của M2 là thấp nhất, phương án kỹ thuật xử lý thu mẫu M2 với axit loãng sau đó dùng kiềm dư và sục khí  $\text{CO}_2$  về pH trung hòa loại bỏ nhiều  $\text{P}_2\text{O}_5$  và  $\text{SiO}_2$  và có thể tạo ra nhiều  $\text{CaCO}_3$  hơn. Thông tin về so sánh tín hiệu phổ nhiễu xạ tia X của  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaHPO}_4$  trước và sau xử lý trình bày trong bảng 3.16.

Bảng 3.16. Tín hiệu phổ XRD của  $\text{PG}_{\text{mới}}$  và sau xử lý M1, M2, M3

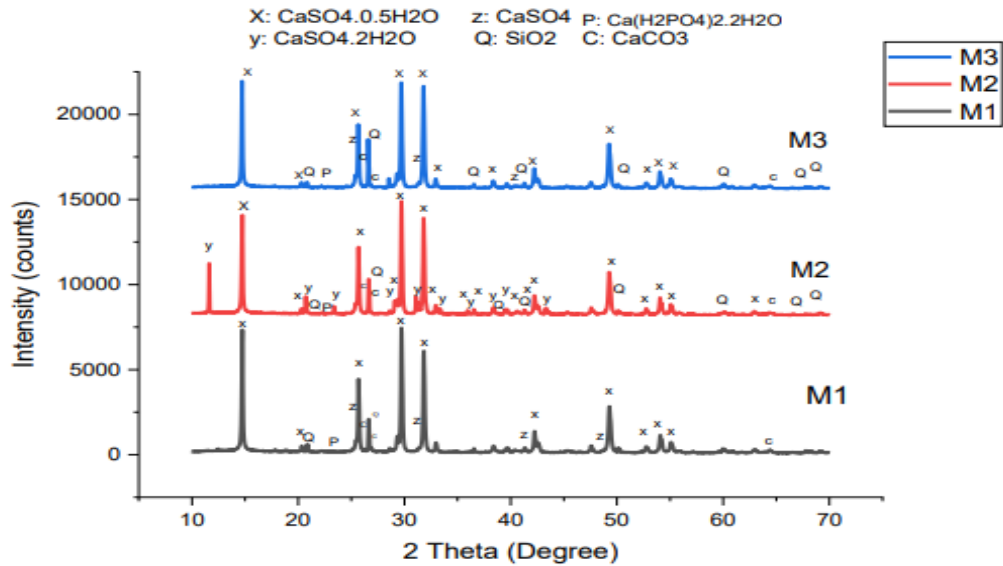
Cường độ nhiễu xạ ở $2\theta$ , hiệu quả (%)	$\text{PG}_{\text{mới}}$	M1	M2	M3
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^* 2\theta = 23,51^\circ$ (Counts)	1242	186	185	187
$\text{CaHPO}_4^* 2\theta = 26,48^\circ$ (Counts)	500	267	235	270

Chú thích: Thẻ chuẩn XRD của  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : PDS 0903047 tại  $2\theta = 23,51^\circ$ [133],  $\text{CaHPO}_4$ : PDS 770128 tại góc  $2\theta = 26,48^\circ$ [134].

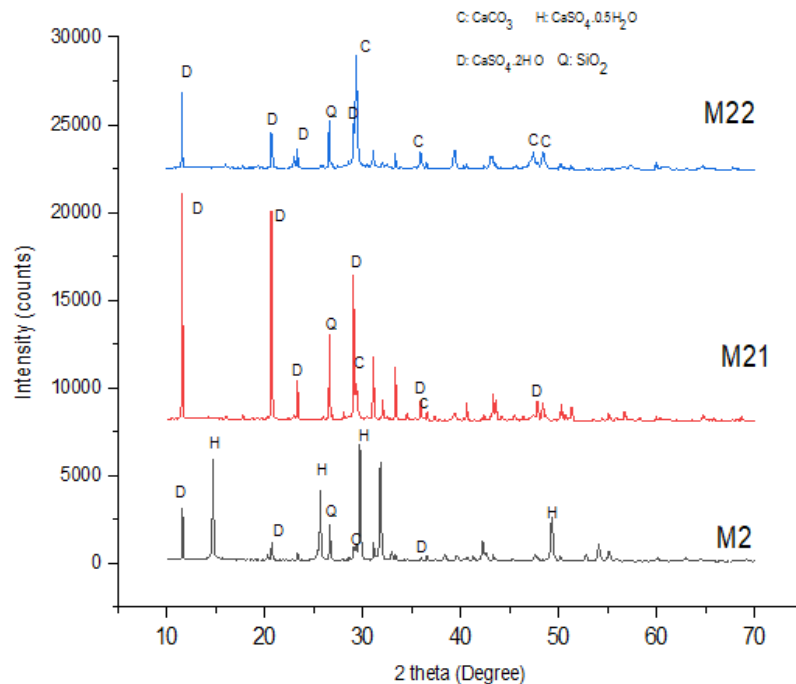
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$  mẫu M2 thu nhận từ  $\text{PG}_{\text{mới}}$  sau quá trình vừa tiến hành tiền xử lý với axit sunphuric 5% và cacbonat hóa với NaOH và sục khí  $\text{CO}_2$  có hiệu quả loại bỏ  $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$  là 71%, M2 có cường độ tín hiệu  $\text{CaCO}_3$  cao hơn so với mẫu M1 và M3. Đối với thu nhận mẫu M3, PG mới khuấy trong nước dư axit không trung hòa thấy M3 còn nhiều tạp chất photpho đồng kết tủa hơn M1 và M2 (Bảng 3.16, Hình 3.33).

$\text{CaHPO}_4$  là một trong những dạng muối photpho đồng kết tủa và khó tan trong nước do độ tan của  $\text{CaHPO}_4$  là  $1.10^{-7}$ . Sau quá trình xử lý, cường độ  $\text{CaHPO}_4$  tại vị trí  $2\theta = 26,48^\circ$  của M1, M2, M3 lần lượt là 267, 235 và 270 counts.

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  eutectic photpho trong  $\text{PG}_{\text{mới}}$  được xác định bằng XRD, tín hiệu của  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ở góc  $2\theta = 23,51^\circ$  của M1, M2, M3 lần lượt là 186, 185 và 187 counts tương ứng. Cường độ nhiễu xạ của  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  và  $\text{CaHPO}_4$  giảm đi đáng kể sau quá trình xử lý.



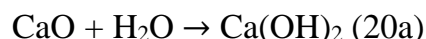
Hình 3.32a. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu  $\text{PG}_{\text{mới}}$  sau xử lý (M1, M2, M3)



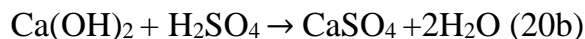
Hình 3.32b. Phổ nhiễu xạ tia X của mẫu  $\text{PG}_{\text{mới}}$  sau xử lý (M2, M21, M22)

### 3.4.3. Các phản ứng xảy ra khi cacbonat hóa PG mới có mặt NaOH, CO<sub>2</sub>

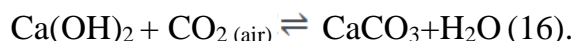
Trong trường hợp thu nhận mẫu M1, sau khi tách loại tạp chất với axit và rửa nước, bổ sung CaO và đảo trộn để đạt pH trung hòa xảy ra phản ứng



Trung hòa PG sau xử lý có thể theo phản ứng (20b), (20c)



CaCO<sub>3</sub> có thể tạo ra theo phản ứng (16)

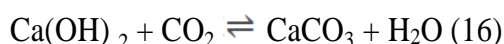
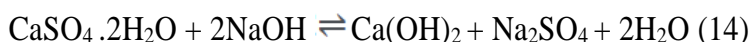


Trong trường hợp cacbonat hóa PG mới thu nhận M2, M21, M22, nồng độ NaOH (0,075M; 3,25M và 6,25M) được đưa vào dịch gypsum sau đó khí CO<sub>2</sub> được sục vào dung dịch đến pH trung hòa, và có phản ứng xảy ra giữa Ca<sup>2+</sup> từ PG mới, OH<sup>-</sup> của NaOH, và CO<sub>2</sub> để tạo ra CaCO<sub>3</sub>, tỉ lệ giữa nồng độ OH<sup>-</sup> và Ca<sup>2+</sup> được trình bày trong bảng 3.17.

Bảng 3.17. Tỉ lệ [OH<sup>-</sup>]/[Ca<sup>2+</sup>] trong thực nghiệm cacbonat hóa PG

Tốc độ sục CO <sub>2</sub>	100 ml CO <sub>2</sub> /phút		
[Ca] <sup>2+</sup> (M)	1,38	1,38	1,38
[OH] <sup>-</sup> (M)	0,0172	0,625	1,25
R=[OH] <sup>-</sup> /[Ca] <sup>2+</sup>	0,012	0,453	0,906
Mẫu	M2	M21	M22

Khi CO<sub>2</sub> được sục vào dịch PG sau tiên xử lý với axit, pH của dịch NaOH-PG giảm nhanh chóng về pH trung hòa. Bổ sung NaOH và CO<sub>2</sub> trong dịch PG sau xử lý axit theo phản ứng (14) và (16) để tạo CaCO<sub>3</sub> in situ bởi vì CaSO<sub>4</sub> x 2H<sub>2</sub>O tan tốt hơn Ca(OH)<sub>2</sub>, hằng số độ tan K<sub>sp</sub> của CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O và Ca(OH)<sub>2</sub> ở 25°C tương ứng là 2.4x10<sup>-5</sup>; 6.5x10<sup>-6</sup> trong nước. Phản ứng nghịch của phương trình (14) hầu như không xảy ra.

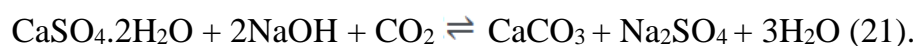


Ca(OH)<sub>2</sub> là sản phẩm phụ của phương trình (14) sau đó phản ứng với CO<sub>2</sub> để tạo thành CaCO<sub>3</sub> in situ trình bày trong phản ứng (16). Độ tan của CaCO<sub>3</sub> (4.5x10<sup>-9</sup>) là thấp hơn của Ca(OH)<sub>2</sub>, phản ứng nghịch của phản ứng (16) hầu như không xảy ra, và CaCO<sub>3</sub> in situ được quan sát thấy theo phương trình (14) và (16). Theo Yuan và cộng sự, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O chuyển hóa nhanh chóng thành Ca(OH)<sub>2</sub> trong phương trình (14) và nồng độ NaOH từ 0,01 đến 0,1 mol/l thì hầu hết CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O tan trong nồng độ dung

dịch NaOH trên [135]. Độ tan của canxi sunphat ngâm hai phân tử nước là hàm của nồng độ NaOH ở nhiệt độ phòng, độ tan của  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  tăng lên khi tăng nồng độ NaOH cho đến khi độ tan đạt tối đa, sau đó độ tan giảm đi. Theo nghiên cứu của Bang và cộng sự, sự hình thành của  $\text{CaCO}_3$  tăng lên khi tỉ lệ  $R = [\text{OH}]^- / [\text{Ca}]^{2+}$  là dưới 1,25 [118], trong nghiên cứu của tôi, tỉ lệ  $R = [\text{OH}]^- / [\text{Ca}]^{2+}$  là từ 0,012; 0,453; 0,906 phù hợp để phân hủy  $\text{Ca}^{2+}$ .

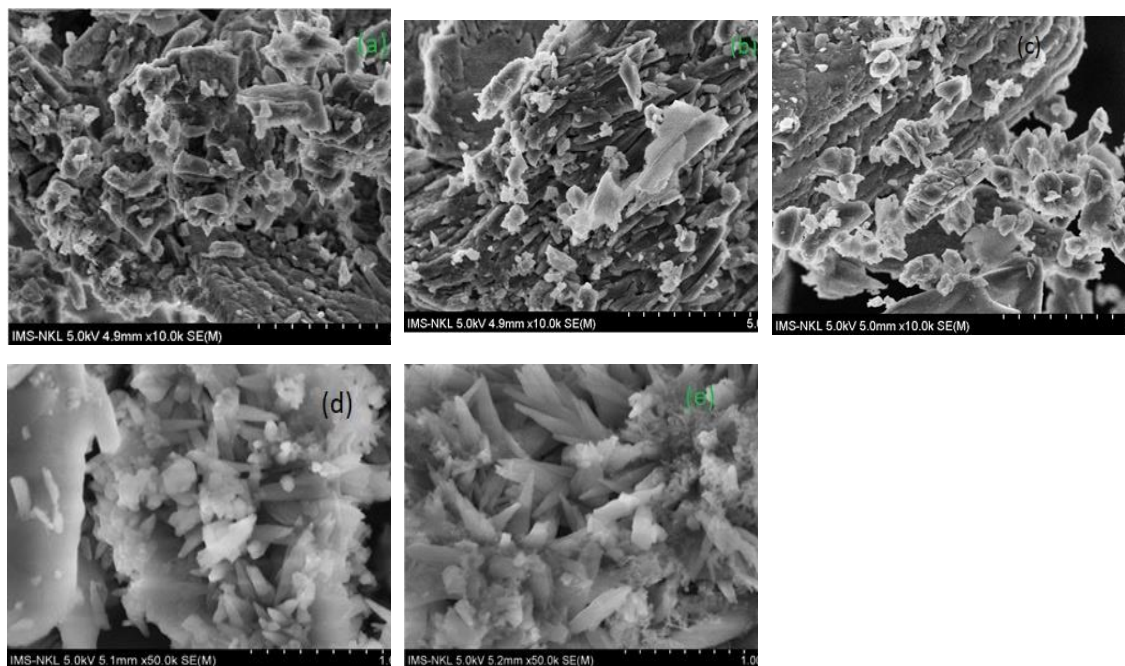
Các hạt  $\text{CaCO}_3$  *in situ* thu nhận từ quá trình cacbonat hóa tạo các mẫu M2, M21, M22 được quan sát trên hình ảnh SEM (Hình 3.33 b,d, e). Các pha tinh thể  $\text{CaCO}_3$  của mẫu M2, M21, M22 được quan sát trên XRD hình 3.32b.

Khi có mặt của khí  $\text{CO}_2$  trong dung dịch NaOH-PG, các hạt  $\text{CaCO}_3$  đạt được theo phản ứng:



Do thiếu NaOH, M2, M21, M22 tạo thành gồm cả gypsum và  $\text{CaCO}_3$  *in situ* (Hình 3.33 b, d, và e; và Hình 3.32b).

So sánh các hình ảnh SEM của  $\text{PG}_{\text{mới}}$  và PG sau xử lý cho thấy rằng trên bề mặt  $\text{PG}_{\text{mới}}$  chứa nhiều tạp chất hơn so với các mẫu M1, M2, M3 (Hình 3.33 abc). M3 thu nhận sau quá trình khuấy PG trong nước và axit dư có sẵn trong  $\text{PG}_{\text{mới}}$ , do đó M3 vẫn còn nhiều tạp chất hơn so với M1 và M2 (bảng 3.15, Hình 3.33).



Hình 3. 33. Ảnh SEM của PG sau xử lý (a)M1, (b)M2, (c)M3, (d)M21, (e)M22

Ảnh SEM của M2, M21, và M22 cho thấy sự tồn tại đồng thời của gypsum và tinh thể canxi cacbonat. Các tinh thể gypsum hình cột dài và ngắn, và các tinh thể canxit ở hệ rhombohedral, xuất hiện hình đế hoa. Các tinh thể canxi cacbonat với kích thước nano và micro nằm trên bề mặt tinh thể gypsum là kết quả của quá trình cacbonat hóa thạch cao sau tiền xử lý bằng axit sau đó bổ sung NaOH và sục khí CO<sub>2</sub>. Ảnh SEM (hình 3.33d, 3.33e) của mẫu M21, M22 sản phẩm thu được gồm tinh thể gypsum tương tự ảnh SEM của Hình 4 trong nghiên cứu của Rahman [136] và Hình 2 trong công bố của Rajkovic [137], Hình 5a (cả dạng gypsum và canxit) trong công bố của Zarga [138]. Các tinh thể canxit tạo thành liên tục theo phản ứng số (16) sử dụng ion canxi của phương trình (14) và khí CO<sub>2</sub>. Quá trình cacbonat hóa này là liên tục từ tiền xử lý PG mới bằng axit sunphuric, sau đó cacbonat hóa PG sau xử lý bởi NaOH và sục khí CO<sub>2</sub>.

Trong nội dung nghiên cứu này, cơ chế của quá trình cacbonat hóa tương tự như quá trình cacbonat hóa sản phẩm Ca(OH)<sub>2</sub> thu được từ xử lý PG với axit trong phần nghiên cứu trên, nhưng các bước thực hiện được tiến hành liên tục và rút gọn bước thu nhận Ca(OH)<sub>2</sub> sản phẩm. Trong phần nghiên cứu trên, tổng hợp nano, micro CaCO<sub>3</sub> từ Ca(OH)<sub>2</sub> thu nhận từ PG bao gồm ba bước tiến hành liên tiếp, bao gồm tinh sạch PG bằng axit sunphuric, tổng hợp Ca(OH)<sub>2</sub> từ PG tinh sạch, và tổng hợp nano và micro CaCO<sub>3</sub> từ Ca(OH)<sub>2</sub> thu nhận được.

Các tạp chất quan sát thấy trên bề mặt của PG<sub>mới</sub> (hình 3.29). Bề mặt của PG sau xử lý (hình 3.33) mượt hơn và sạch hơn so với ảnh SEM của PG chưa xử lý, tương tự với kết quả nghiên cứu của Rajkovic [137].

#### **3.4.4. Bước đầu nghiên cứu thủy hóa vữa xi măng**

PG<sub>mới</sub> trước khi xử lý chứa nhiều tạp chất không đáp ứng yêu cầu phụ gia làm xi măng theo TCVN 11833:2017 nên không thử nghiệm thủy hoá xi măng có sử dụng PG<sub>mới</sub>. PG<sub>mới</sub> sau xử lý thử nghiệm trộn vữa xi măng tỉ lệ khối lượng thay thế 2% xi măng PC40, kết quả thử nghiệm cường độ nén và ảnh SEM của mẫu vữa xi măng thủy hóa M1V, M2V, M3V chứa PG sau xử lý M1, M2, M3 trình bày trong bảng 3.20, hình 3.34.

PG sau xử lý chứa CaSO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> khi bị thay thế bởi 2% khối lượng PC để đóng vữa xi măng (M1V, M2V, M3V). Trong quá trình thủy hóa xi măng, CaSO<sub>4</sub> và CaCO<sub>3</sub> phản ứng với các thành phần hóa học của xi măng PC (như clanhke, các

khoáng  $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ) để hình thành hydro silicat canxi (C-S-H), ettringit (AFt) dạng cấu trúc đồng nhất làm xi măng cứng hơn.

#### Quan sát Ettringit trong mẫu vữa xi măng trên SEM

Ettringit (AFt) là một trong các chất chính của tính chất thủy hóa và biểu hiện của xi măng poóc lăng ở giai đoạn sớm như cường độ sớm của vữa xi măng đóng rắn [49, 120, 139, 140]. Trong hình 3.34, 3.35 về cấu trúc của vữa xi măng đóng rắn các hạt ettringit hình kim dài được quan sát thấy trên ảnh SEM và XRD của mẫu M1V, M2V, tương đồng với các kết quả nghiên cứu đã công bố [49, 120, 140]. Hình 3.34a và 3.34b cho thấy các tinh thể ettringit hình kim bị lấp trong các khoảng trống của vữa xi măng mẫu M2V nhiều hơn so với mẫu M1V, AFt bị lấp đầy ở M1V, M2V tốt hơn so với ở M3V, các phân tử ettringit tăng cường và dài hơn ở M2V. Do AFt tinh thể hình kim nhọn có khả năng làm tăng tỉ khối của vữa xi măng và làm tăng cường độ nén của vữa xi măng. Các hạt AFt được tăng cường và dài hơn ở mẫu M2V làm tăng tỉ khối và cường độ nén vữa xi măng trong mẫu M2V. Các vật liệu chưa phản ứng của vữa xi măng (hình 3.34c) quan sát được các lỗ trong mẫu M3V. Cường độ nén vữa xi măng M1V, M2V là cao hơn so với M3V do vữa M1V, M2V có cấu trúc đặc hơn.

#### Quan sát $Ca(OH)_2$ mẫu vữa xi măng trên XRD

Cường độ tín hiệu của  $Ca(OH)_2$  trong mẫu M1V, M2V, và M3V trên XRD quan sát thấy ở vị trí  $2\theta = 18,05^\circ$  [53]. Tổng cường độ của  $Ca(OH)_2$  mẫu M1V, M2V và M3V lần lượt là 953, 905 và 972 counts, hàm lượng  $Ca(OH)_2$  trên XRD của mẫu M1V, M2V và M3V lần lượt là 72, 68 và 73%, với  $Ca(OH)_2$  trong mẫu vữa M2V là thấp nhất, có thể  $Ca(OH)_2$  đã hấp thụ  $CO_2$  chuyển sang dạng  $CaCO_3$  nanomet, micromet hoặc  $Ca(OH)_2$  đã tham gia vào việc tạo liên kết C-S-H, cho thấy rằng  $Ca(OH)_2$  của mẫu vữa M2V tham gia quá trình thủy hóa vữa xi măng tốt nhất so với M1 và M3. Đồng thời, mẫu vữa M2V cũng có kết quả cường độ nén là cao nhất (Bảng 3.19, Bảng 3.20).

#### Quan sát Ettringit trong mẫu vữa xi măng trên XRD

Ettringit (AFt) là sản phẩm của phản ứng giữa tricanxi aluminat ( $C_3A$ ) và  $CaSO_4$  [139]. AFt cho thấy bền vững trong giai đoạn thủy hóa sớm của vữa xi măng [139, 141]. Khi sunphat giảm đi, nếu  $C_3A$  dư trong phản ứng, AFt bắt đầu chuyển hóa thành Afm. AFt-ettringit xuất hiện ở vị trí  $2\theta = 17,77^\circ$  theo thể

chuẩn PDF No.00 041 1451 và tài liệu tham khảo của X. Quian và cộng sự [142] và S. Luo và cộng sự [141]. Cường độ của AFt ở  $2\theta$  17,77 của mẫu vữa xi măng M2V là cao nhất cho thấy rằng lượng AFt tạo thành từ quá trình thủy hóa của vữa M2V là cao nhất, bảng 3.18, và ảnh SEM hình 3.35b. Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy sự bổ sung mẫu PG sau cacbonat hóa chứa thạch cao và canxit có thể tạo ra nhiều ettringit, sự hình thành ettringit tạo ra nhiều sản phẩm rắn và giảm độ rỗng của xi măng thủy hóa do sự giãn nở thể tích lớn của ettringit và do đó tăng cường lực vữa xi măng.

*Bảng 3.18.* Cường độ tín hiệu AFt vữa xi măng

AFt ở vị trí $2\theta = 17,77$	M1V	M2V	M3V
Cường độ nhiễu xạ (counts)	550	836	516

*Bảng 3.19.* Cường độ tín hiệu nhiễu xạ của  $\text{CaCO}_3$  và cường độ nén vữa xi măng

Mẫu	Cường độ $\text{CaCO}_3$ ở $2\theta = 29,3^\circ$ (counts)	Cường độ nén 3 ngày ( $\text{N/mm}^2$ )	Cường độ nén, 3 ngày ( $\text{N/mm}^2$ )
M1V	813	12	17,04
M2V	854	14	17,28
M3V	686	11	10,55
Chú thích	PDS Card No 01-071- 3699	Vữa trong điều kiện bảo quản khô	Vữa điều kiện ngâm nước

#### Quan sát $\text{CaCO}_3$ mẫu vữa xi măng trên XRD

$\text{CaCO}_3$  cũng có vai trò trong thủy hóa xi măng, tham gia hình thành kết tủa của vài dạng hydro silicat canxi (C-S-H) [143].  $\text{CaCO}_3$  có thể phản ứng canxi silicat ( $\text{C}_3\text{S}$ ) trong xi măng tạo gel C-S-H, càng có nhiều  $\text{CaCO}_3$  sẽ càng có nhiều liên kết CSH [144]. Cường độ tín hiệu nhiễu xạ của  $\text{CaCO}_3$  đối chiếu với thẻ chuẩn  $\text{CaCO}_3$  PDS.No. 01-071-3699 tại vị trí  $2\theta$  29,3 trình bày trong bảng 3.19, trong đó vữa M2V sử dụng mẫu PG<sub>mới</sub> sau xử lý với axit sunphuric và cacbonat hóa với NaOH và  $\text{CO}_2$  có cường độ nén thời điểm 3 ngày là cao hơn mẫu M1V và M3V (các mẫu vữa không có quá trình cacbonat hóa với NaOH và sục khí  $\text{CO}_2$ ) (Bảng 3.19).



Cường độ tín hiệu đặc trưng của  $\text{CaCO}_3$  của M2V ở vị trí  $2\theta = 29,3$ , đạt giá trị cao hơn so với M1V và M3V do M2V sử dụng mẫu M2 có quá trình cacbonat tại chỗ giữa  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_2$  và  $\text{NaOH}$ . Khi M2 trộn với xi măng PC40,  $\text{CaCO}_3$  trong M2 phản ứng với C3S tạo gel C-S-H, càng có nhiều  $\text{CaCO}_3$  càng nhiều gel C-S-H [144]. Kết quả về thử nghiệm cường độ nén của vữa M1V, M2V, M3V trình bày trong bảng 3.20 và M2V có cường độ nén cao nhất tại thời điểm 3 ngày, sau đó đến M1V và M3V trong cả điều kiện bảo quản không ngâm nước và có ngâm nước.

*Bảng 3.20. So sánh cường độ nén của mẫu vữa xi măng sử dụng PG sau xử lý*

Chỉ tiêu	M1V	M2V	M3V
F (N)	27265	27335	16890
Cường độ nén 3 ngày tuổi ( $\text{N}/\text{mm}^2$ )	17,040	17,284	10,556

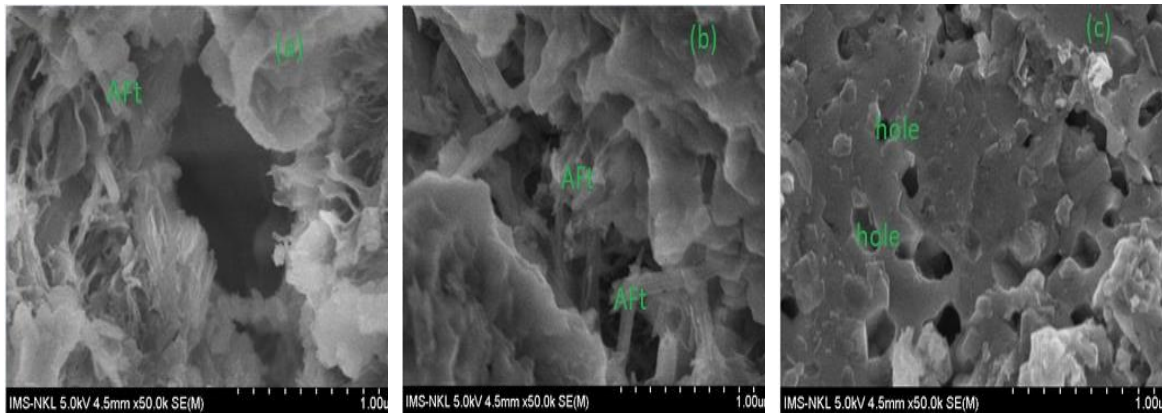
(Kết quả thử nghiệm tại Viện Khoa học Công nghệ xây dựng năm 2021)

Các kết quả cho thấy rằng cường độ nén của vữa thử nghiệm với PG sau xử lý mẫu M1V và M2V chênh lệch nhau ít nhưng cường độ nén M2V cao hơn M1V. Trong cả điều kiện ngâm nước và không khí, cường độ nén của M1V, M2V cao hơn M3V.

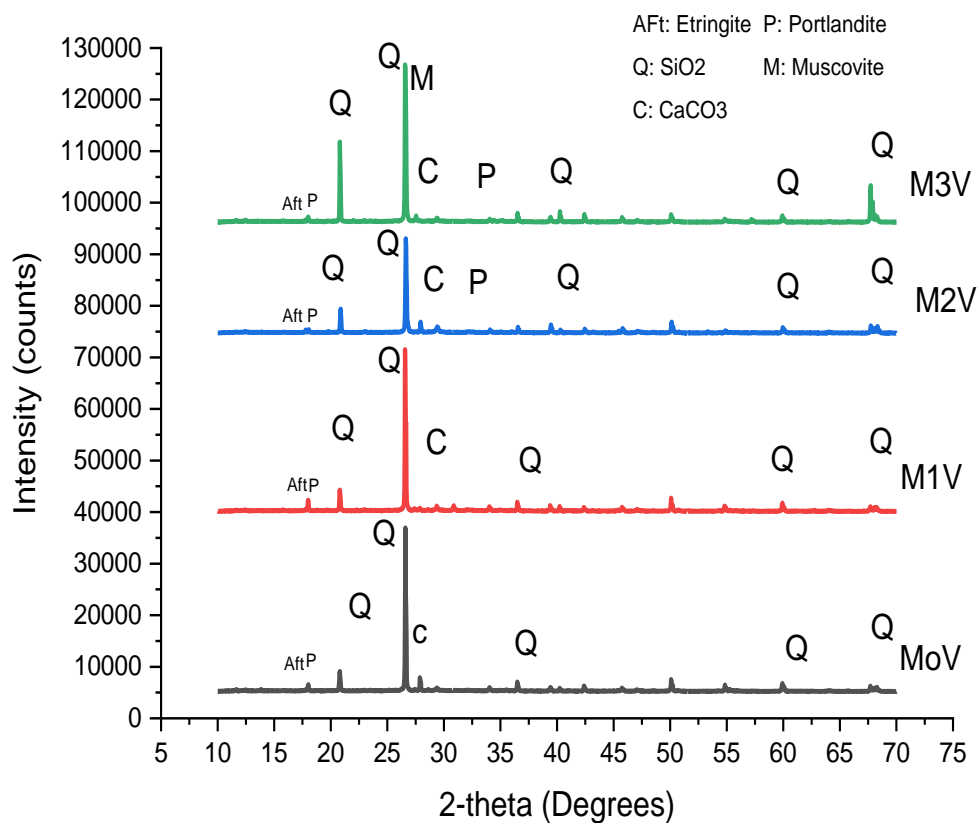
#### Kết quả phân tích nhiệt vữa xi măng

Kết quả phân tích DTA-TG trên hình 3.36 và 3.37 của các mẫu vữa thử nghiệm M1V, M2V cho thấy mất mát khối lượng theo nhiệt độ của các sản phẩm thủy hóa trong mẫu vữa xi măng M2V và M1V. Nhận thấy rằng mẫu M1V và mẫu M2V bị mất khối lượng dần dần khi tăng dần nhiệt độ. Theo tài liệu nghiên cứu, quan sát thấy sự mất mát nhiệt đầu tiên xuất hiện tương ứng trực tiếp TG ở khoảng dưới  $100^\circ\text{C}$  theo tài liệu tham khảo là tín hiệu do mất mát khối lượng của ettringit [141]. Các kết quả phân tích nhiệt mẫu vữa xi măng nghiên cứu thực hiện ở giai đoạn thủy hóa sớm (3 ngày), không cho thấy bất kỳ peak nào xung quanh vị trí  $250-300^\circ\text{C}$  liên quan đến phân hủy hydro canxi monosulfo aluminat (AFm) [141]. Theo tài liệu tham khảo, sự phân hủy của  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  là ở khoảng từ  $400-550^\circ\text{C}$  theo Qi và cộng sự 2016 [49], ở  $400-600^\circ\text{C}$  theo nghiên cứu của Taylor 1997 [100], ở  $470^\circ\text{C}$  và  $450^\circ\text{C}$  theo Stepkowska và cộng sự 2005 [144], ở  $500-600^\circ\text{C}$  theo Ramachandran và cộng sự 2003 [145]. Từ các kết quả TG, dự đoán rằng sự phân hủy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  của M1V và

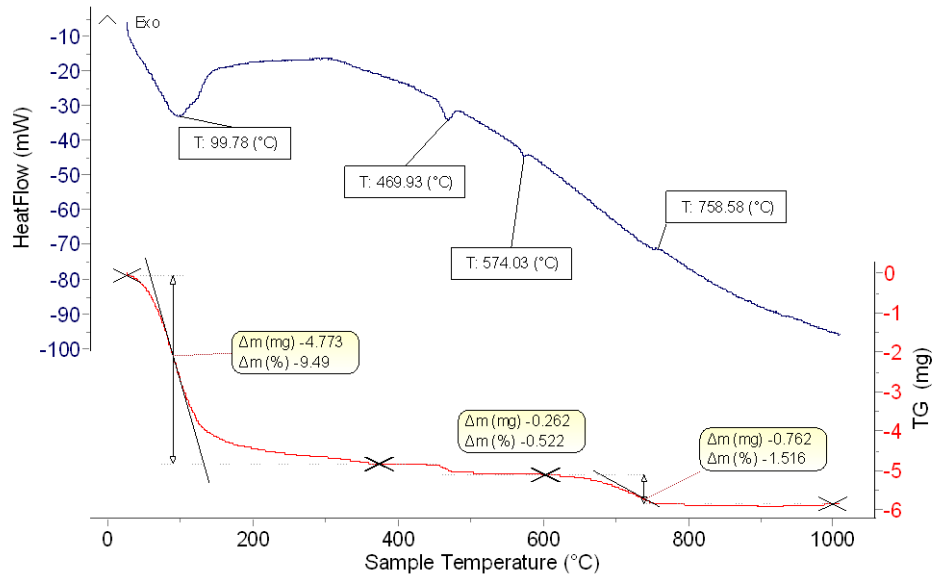
M2V là ở 469,93°C/574,03°C và 466,9 °C/572,7°C. Hàm lượng CH hoặc Ca(OH)<sub>2</sub> được tính theo mất mát khối lượng ở dải nhiệt độ từ 450-550°C [120, 146], hàm lượng Ca(OH)<sub>2</sub> của M1V, M2V lần lượt là 8,74 g/100 g xi măng và 6,17 g/100 g xi măng tương ứng, cho thấy rằng quá trình thủy hóa diễn ra tốt hơn trong mẫu M2V so với mẫu M1V.



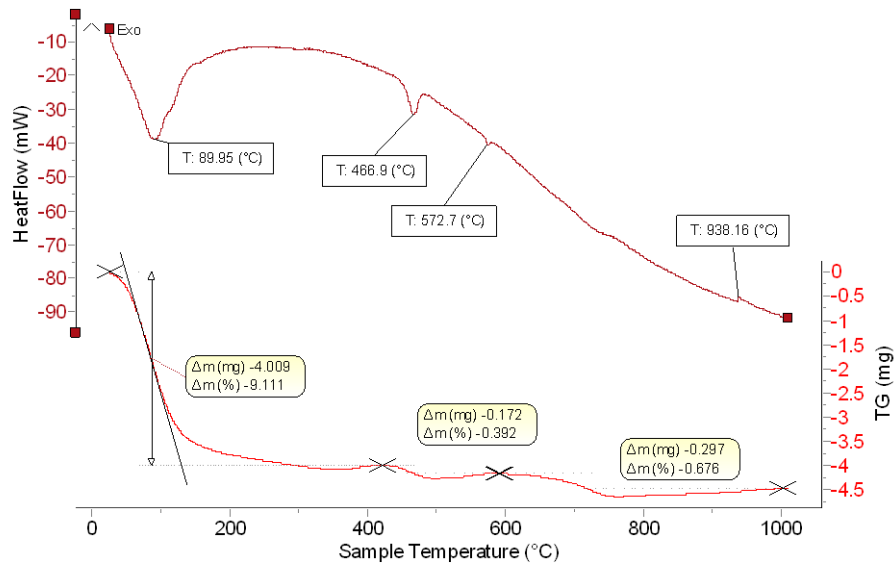
Hình 3. 34. Ảnh SEM (a) M1V, (b) M2V nhận dạng rõ AFt (c) M3V



Hình 3. 35. Phổ XRD vữa xi măng MoV, M1V, M2V, M3V



Hình 3. 36. Phổ DTA-TG của vữa xi măng M1V



Hình 3. 37. Phổ DTA-TG của vữa M2V

Theo Zemei Wo 2015, tăng hàm lượng nano  $\text{CaCO}_3$  từ 3,2 lên 6,4% độ rỗng tăng lên từ 12,5% - 17,5%. Mặc dù nano  $\text{CaCO}_3$  có thể lấp hiệu quả các lỗ trống bên trong của vữa xi măng thủy hóa, hàm lượng cao của các hạt nano có thể tạo ra sự tích tụ và giảm độ chảy và tăng độ nhớt [147]. Trong nghiên cứu này, thấy sự có mặt của PG đã cacbonat hóa vào vữa xi măng thủy hóa ở thời điểm 3 ngày quan sát thấy sự tạo thành của ettringit, AFt có hình kim tạo ra nhiều sản phẩm rắn làm giảm độ rỗng của khối vữa thủy hóa do AFt có độ giãn nở thể tích cao gấp 3 lần so với các vật liệu khác do đó làm đông đặc vi cấu trúc và làm tăng cường độ nén của vật liệu. Kết quả nghiên cứu thử nghiệm bước đầu phù hợp với các nghiên cứu trên thế giới công bố rằng bổ sung 2-5 % thạch cao và bột mịn

CaCO<sub>3</sub> vào xi măng póc lãng làm cải thiện cường lực vữa xi măng tuổi sớm [91, 92, 94, 95, 97].

**Kết luận bước đầu nghiên cứu cacbonat hóa PG<sub>mới</sub>:** Với hàm lượng P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sub>ts</sub> của PG<sub>mới</sub> là 1,38%. Quá trình xử lý PG bằng axit sunphuric và trung hòa cho thấy rằng hiệu quả loại bỏ trung bình của P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sub>ts</sub> là 69,32 % và cường độ nhiễu xạ của Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O và CaHPO<sub>4</sub> giảm đi đáng kể

Cacbonat hóa PG sau xử lý axit sử dụng NaOH và CO<sub>2</sub> ở tỉ lệ [OH]<sup>-</sup>/[Ca<sup>2+</sup>] là 0,012; 0,453 và 0,906 là phù hợp để tạo CaCO<sub>3</sub> nano in situ. Khi xử lý với PG<sub>mới</sub>, so với quá trình không cacbonat hóa thì quá trình cacbonat hóa cho thấy hiệu quả về phát triển cường độ nén của vữa xi măng trong quá trình thủy hóa. Kết quả nghiên cứu minh họa bởi kết quả phân tích SEM, XRD và TG.

Kết quả nghiên cứu cacbonat hóa PG<sub>mới</sub> cho thấy có thể xử lý chất thải PG tại băng tải lọc của nhà máy phân bón DAP để loại bỏ tạp chất phot pho đồng kết tủa. Và có khả năng sử dụng cacbonat từ quá trình cacbonat hóa PG<sub>mới</sub> để làm vật liệu xây dựng.

### 3.5. Thử nghiệm thạch cao sau xử lý trên vữa xi măng

Tối ưu hóa các thông số công nghệ xử lý PG<sub>cũ</sub> được thực hiện trên phần mềm Design Expert 7.0, nồng độ axit 10% ở nhiệt độ thường, L/R=3 thu được kết quả điều kiện chế độ công nghệ tối ưu xử lý PG

Tiến hành thử nghiệm xử lý PG tại các thông số công nghệ trên tại nhà máy DAP1 thấy hiệu suất thực tế và lý thuyết thu được là tương đương nhau. Đề xuất quy trình xử lý PG<sub>cũ</sub> làm phụ gia xi măng, trong đó sử dụng axit sunphuric 10%, tỉ lệ lỏng/rắn = 3, nhiệt độ 29°C, sau đó lắng 10 phút và gạn rửa với nước 3 lần, tỉ lệ nước/chất rắn =1, trung hòa CaO 0,09% thu được CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O đáp ứng yêu cầu dùng làm phụ gia xi măng theo thử nghiệm đáp ứng TCVN11833:2017 và IS12679:1989, thử nghiệm độc lập tại Viện vật liệu xây dựng đạt các chỉ tiêu hoá lý (Bảng 3.24 và Bảng 3.25) khi sử dụng PG làm phụ gia xi măng.

*Bảng 3.21. Kết quả thành phần hóa học thạch cao sau xử lý*

Thành phần %	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O,	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	F
C1a, %	87,5	0,37	11,2	40,82	0
TCVN11833	>75	< 0,7			<0,6

C1a: Mẫu sau xử lý tại điều kiện tối ưu

*Bảng 3.22. Thử nghiệm xi măng tại công ty cổ phần Thạch Cao Đình Vũ*

Tên mẫu	Cấp phối, %		Nước TC(%)	BĐ (phút)	KT (phút)	3 ngày (MPa)	7 ngày (MPa)	28 ngày (MPa)
	Clanke	TCTN						
TCTN	95,3	4,0	30,00	120	160	27,3	32,88	50,55
C1a	95,30	4,5	30,50	130	170	25,18	32,85	49,94
C1 lọc	95,30	4,5	30,25	130	170	24,80	32,17	45,39

Mẫu C1a: PP gạn: tách tạp nổi, lắng, rửa 3 lần, trung hòa sữa vôi.

Mẫu C1 lọc: PP lọc: tách tạp bằng phương pháp lọc, rửa nước 3 lần, trung hòa sữa vôi

Đánh giá thời gian đông kết và chênh lệch thời gian đông kết của C1a và C1 lọc được thử nghiệm tạo Phòng phân tích – Cty Thạch cao Đình Vũ đưa trong bảng 3.23.

*Bảng 3.23. Kết quả thời gian đông kết và chênh lệch thời gian đông kết*

Mẫu	Thời gian kết thúc đông kết (phút)	Chênh lệch thời gian kết thúc đông kết $\Delta T_{kt} = T_{tn} - T_{đc}$	Yêu cầu về chênh lệch thời gian kết thúc đông kết theo TCVN11833:2017
C1a- PP gạn	170	10	< 120 phút
C1 lọc -PP lọc	170	10	< 120 phút
Thạch cao thiên nhiên	160		

*(Kết quả của nghiên cứu được kiểm định tại PTN của Cty Thạch cao Đình Vũ)*

Chênh lệch thời gian kết thúc đông kết so với xi măng đối chứng của thạch cao xử lý phương pháp gạn và lọc đều đạt. Mức giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng của mẫu PG xử lý theo phương pháp lọc (hiệu suất thu gần 100% thạch cao) tại các thời điểm 3, 7 và 28 ngày không đáp ứng dưới 5%. Mức giảm cường độ nén của mẫu PG sau xử lý theo phương pháp gạn (hiệu suất thu sản phẩm 50%) tại các thời điểm 3, 7 và 28 ngày đều đáp ứng độ giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng dưới 5% (Bảng 3.24).

Tại thời điểm 3 ngày hay kết quả kiểm nghiệm tại Công ty cổ phần thạch cao Đình Vũ, mức giảm cường độ nén là 7,76 % trong khi kết quả thử nghiệm tại Viện Vật liệu xây dựng, mức giảm cường độ nén là -5,8 %. Kết quả thử nghiệm tại Viện

vật liệu xây dựng cho thấy tại thời điểm 3 ngày cường độ nén của thạch cao thử nghiệm tốt hơn rất nhiều so với thạch cao thiên nhiên (bảng 3.24).

Kết quả cường độ chịu nén 28 ngày đạt yêu cầu cho phép với mức sai số thí nghiệm 5-6%. Kết luận mẫu PG ở điều kiện tối ưu cho phép ứng dụng thành công PG sau xử lý làm phụ gia xi măng.

Viện Vật liệu xây dựng thử nghiệm sử dụng clanhke của nhà máy xi măng Bút Sơn, độ Blain 3600 cm<sup>2</sup>/gam. Công ty cổ phần thạch cao Đình Vũ sử dụng clanhke của Visai Ninh Bình, độ Blain 3600-3800 cm<sup>2</sup>/gam. Hai đơn vị đều sử dụng TCNT 4 đến 4,5%.

*Bảng 3.24. Cường độ nén và độ giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng*

Mẫu	Cường độ nén (MPa)	Giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng $L_R = \frac{R_{dc} - R_m}{R_{dc}} \times 100$	Phương pháp TCVN 6016:2011 (ISO 679:2009) Chú thích
PG-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C1 lọc	R <sub>tn</sub> 24,80		
3 ngày	R <sub>tn</sub> 32,17	9,157 %	L <sub>R</sub> > 5
7 ngày	R <sub>tn</sub> 45,39	2,159%	L <sub>R</sub> < 5
28 ngày		10,2077 %	L <sub>R</sub> > 5
PG H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , C1a			
3 ngày	R <sub>tn</sub> 25,18	+ 7,76%	L <sub>R</sub> > 5
7 ngày	R <sub>tn</sub> 32,85	+ 0,09%	L <sub>R</sub> < 5
28 ngày	R <sub>tn</sub> 49,94	+ 1,206%	L <sub>R</sub> < 5
Thạch cao TN			
3 ngày	R <sub>dc</sub> 27,30		
7 ngày	R <sub>dc</sub> 32,88		
28 ngày	R <sub>dc</sub> 50,55		

*(Kết quả của nghiên cứu được thử nghiệm tại Phòng thử nghiệm – Cty Thạch cao Đình Vũ, 2019)*

Bảng 3.25. Kết quả thí nghiệm trên mẫu xi măng tại Viện vật liệu xây dựng

TT	Mẫu C1a/Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả	PP thử
1	Mức tăng lượng nước tiêu chuẩn so với xi măng đối chứng	%	0,5	TCVN 1833: 2017
2	Chênh lệch thời gian kết thúc so với xi măng đối chứng	Phút	30 phút	
3	Mức giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng	%		
	3 ngày		-5,8%	
	28 ngày	6,2		
4	Mức giảm độ lưu động của vữa xi măng so với xi măng đối chứng	%	0,5	
5	Độ ổn định thể tích, phương pháp Le Chaterlier	Mm	Không đổi	TCVN 6017: 2015

(Kết quả của nghiên cứu được thử nghiệm tại Viện VLXD, 2019)

Nước tiêu chuẩn của mẫu có PG xử lý và thạch cao thiên nhiên là 30,50 % và 30 % do đó sự tăng lượng nước tiêu chuẩn là 0,5 % giá trị này thấp hơn 1 % do đó mẫu có độ ổn định thể tích là không đổi đáp ứng theo TCVN 11833: 2017.

Kết quả thử nghiệm tại Phòng thí nghiệm và nghiên cứu vật liệu xây dựng LAS-115 cũng cho thấy PG sau xử lý đáp ứng TCVN 11833:2017 (Bảng 3.26).

Các kết quả thử nghiệm và ứng dụng cho thấy PG<sub>cũ</sub> nhà máy DAP1 được hoà tách tạp chất tại điều kiện axit (axit dư, axit sunphuric đến 10%), ở nhiệt độ thường với tỷ lệ L/R =3, khuấy 350 vòng/phút, trong 60 phút, lắng nhanh 10 phút, rửa 3 lần với nước tỷ lệ L/R = 1/1, trung hoà đến pH = 7, lọc, phơi nắng, sấy 45°C thu mẫu đạt điều kiện phù hợp thu thạch cao nhân tạo sử dụng làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết trong sản xuất xi măng.

Bảng 3. 26. Thử nghiệm PTN và nghiên cứu Vật liệu xây dựng LAS-115

TT	Mẫu C1a/Chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả	PP thử
1	Mức tăng lượng nước tiêu chuẩn so với xi măng đối chứng	%	0,3	TCVN 1833: 2017
2	Chênh lệch thời gian kết thúc so với xi măng đối chứng	H	0,5	
3	Mức giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng 3 ngày 28 ngày	%	2	
			2	
4	Mức giảm độ lưu động của vữa xi măng so với xi măng đối chứng	%	2	
5	Độ ổn định thể tích, phương pháp Le Chatelier	Mm	Không đổi	TCVN 6017: 2015
6	Mức ăn mòn cốt thép so với đối chứng	%	2	TCVN 3121- 3:2003
7	Tính tương thích giữa xi măng, phụ gia giảm nước, so đối chứng - Mức giảm độ lưu động của hồ xi măng sau trộn - Mức tăng tổn thất độ lưu động của hồ xi măng sau 60 phút	%	5	
			3	

(Kết quả thử nghiệm- Phòng thí nghiệm và nghiên cứu Vật liệu xây dựng LAS-115)

Có thể thay thế hoàn toàn thạch cao tự nhiên bằng thạch cao đã xử 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.

Khi tăng hàm lượng thạch cao trong xi măng thì lượng nước tiêu chuẩn giảm và thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết tăng, cường độ nén ở tuổi sớm tăng, cường độ nén ở 28 ngày tuổi ở mức chấp nhận. Mẫu thạch cao không chứa thành phần nguy hại phóng xạ.

Mẫu PG đã xử lý hoà tách với tác nhân axit, trung hòa làm tăng cường độ cứng khi sử dụng làm phụ gia trong sản xuất xi măng và do đó nó có thể được sử dụng trong ngành xây dựng để thay thế thạch cao tự nhiên trong sản xuất, phối trộn xi măng.



## KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 1. KẾT LUẬN

Sau quá trình thực hiện luận án, luận văn của tôi đã hoàn thành các nội dung nghiên cứu và thu được các kết quả khoa học công nghệ sau:

1) Đã khảo sát đặc điểm thành phần hóa học bã thải PG<sub>cũ</sub> lấy trên bãi chôn lấp và PG<sub>mới</sub> phát sinh trên dây chuyền lọc của nhà máy phân bón DAP1 và nhà máy DAP2. Hàm lượng thạch cao CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O trong PG trước xử lý chiếm 74,550 % đến 77,825% thấp hơn so với thành phần thạch cao trong PG trên thế giới. Hàm ẩm trung bình của bã thải thạch cao Việt Nam 32,110% đến 32,850%, hàm lượng nước liên kết trung bình chiếm 15,255% đến 15,750%. Tạp chất P<sub>2</sub>O<sub>5ts</sub>, F<sub>ts</sub>, và SiO<sub>2</sub> lần lượt là 1,265% đến 1,340%; 1,08% đến 1,195%; và 10,369 % đến 11,848% cao hơn so với thành phần tạp chất trong bã thải PG trên thế giới. Hàm lượng P<sub>2</sub>O<sub>5 ts</sub> trung bình của DAP1 và DAP2 trong PG<sub>mới</sub> cao hơn so với PG<sub>cũ</sub>. Bã PG<sub>mới</sub> của DAP1 có hàm lượng photpho chiếm là 1,38% cao hơn so với trong PG<sub>cũ</sub> chỉ 1,15%. Tỷ lệ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> khó tan chiếm trung bình 61,45% cao hơn so với tỷ lệ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hòa tan trung bình (38,6%).

2) Nghiên cứu đã tìm được phương trình tối ưu thể hiện liên quan các thông số công nghệ của quá trình loại tạp chất photpho trong bã thải PG<sub>cũ</sub>:  $Y = 72,22 + 3,77 A + 3,99 B + 3,62 C - 1,15 AC + 1,48 BC - 5,53 A^2 - 4,15 B^2 - 2,05 C^2$ , các thông số công nghệ tối ưu thích hợp loại bỏ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> trong bã thải thạch cao photpho: nồng độ axit sunphuric 10%, L/R = 3 (ml/g), nhiệt độ 29°C. Sau quá trình xử lý, hiệu suất thu nhận thạch cao nhân tạo đạt 50 % so với khối lượng PG đầu vào.

Đề xuất quá trình công nghệ loại bỏ photpho và các tạp chất trong bã thải PG<sub>cũ</sub> của nhà máy DAP1 qua các bước (1) hòa tách bã PG trong axit sunphuric nồng độ 10 %, L/R = 3, tốc độ khuấy 350 vòng/phút trong 1 giờ, sau hòa tách gạn lắng hoặc bơm xả 2/3 thể tích dung dịch chứa tạp chất, gạn sạch nước, bổ sung nước vào bã thạch cao sau hòa tách, tỷ lệ nước/chất rắn =1, tiến hành rửa nước 3 lần, thu chất rắn trung hòa với CaO tỷ lệ 0,09 - 0,11 % thu thạch cao dạng CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O đáp ứng tiêu chuẩn làm phụ gia xi măng TCVN11833:2017.

3) Kết quả nghiên cứu đã thu nhận nano, micro CaCO<sub>3</sub> thông qua Ca(OH)<sub>2</sub> tạo thành từ PG khi có mặt NaOH và CO<sub>2</sub> khi thay đổi nồng độ ban đầu của dung dịch huyền phù Ca(OH)<sub>2</sub> từ 0,1 M đến 0,5 M, nhiệt độ 28 °C đến 50°C, tốc độ sục khí CO<sub>2</sub> 60 đến 120 ml/phút, kết quả cho thấy ảnh hưởng rõ rệt của nồng độ huyền phù

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  ban đầu đến quá trình thu nhận  $\text{CaCO}_3$  kích thước nanomet, micromet. Kết quả nghiên cứu thu nhận được các hạt  $\text{CaCO}_3$  hình thái canxit kích thước nanomet, micromet từ bã thải PG cũ nhà máy DAP1 mà không sử dụng chất phân tán. Hiệu suất thu nhận  $\text{CaCO}_3$  kích thước nanomet là 14,8 % tính theo PG đã xử lý, hiệu suất thu nhận  $\text{CaCO}_3$  kích thước micromet là 45,08 %. Kết quả cho thấy cơ sở khoa học về tiềm năng thu giữ  $\text{CO}_2$  từ quá trình xử lý chất thải thạch cao DAP1 Đình Vũ Việt Nam. Vật liệu thạch cao sau loại bỏ tạp chất an toàn về phóng xạ thỏa mãn yêu cầu vật liệu dùng xây nhà, nên các hạt canxit thu nhận từ thạch cao sau xử lý được khuyến cáo dùng trong vật liệu xây dựng

4) Kết quả nghiên cứu bước đầu về quá trình đồng thời tách tạp chất và cacbonat hóa PG<sub>mới</sub> và ứng dụng mẫu sau xử lý vào vữa xi măng cho thấy quá trình xử lý PG bằng axit có sự tham gia của tác nhân cacbonat hóa trong giai đoạn trung hòa NaOH và sục khí  $\text{CO}_2$  có vai trò tăng cứng vữa xi măng tốt hơn so với mẫu xử lý không có quá trình cacbonat hóa. Kết quả cường độ nén trung bình của vữa xi măng trộn mẫu PG<sub>mới</sub> được cacbonat hóa là cao hơn so với các mẫu vữa xi măng không trộn mẫu PG<sub>mới</sub> cacbonat hóa. Kết quả trên SEM, XRD, TG cho minh chứng cho thấy vai trò của quá trình cacbonat hóa PG đối với tăng cứng vữa xi măng so với quá trình không có cacbonat hóa.

PG<sub>mới</sub> sau khi hoà tách tạp chất bằng axit sunphuric 5% và cacbonat hóa PG<sub>mới</sub> khi bằng NaOH dư, sục khí  $\text{CO}_2$  về trung tính, cho thấy PG hoà tách tạp bằng axit sunphuric là nguồn  $\text{Ca}^{2+}$  thích hợp để hấp thụ  $\text{CO}_2$ , tạo  $\text{CaCO}_3$  *in situ*. Các minh chứng trên SEM và XRD và cơ chế phản ứng cho thấy sự xuất hiện của  $\text{CaCO}_3$  *in situ* trong quá trình đồng thời tách tạp chất và cacbonat hóa.

## 2. KIẾN NGHỊ

Tiếp tục nghiên cứu phối hợp với doanh nghiệp hoàn thiện xử lý PG làm phụ gia xi măng đáp ứng các mục tiêu kinh tế tuần hoàn, phát triển bền vững.

Định hướng tiếp tục nghiên cứu khả năng tái sử dụng  $\text{P}_2\text{O}_5$  hòa tan trong nước thải quá trình xử lý PG dùng cho mục đích nông nghiệp.

Định hướng nghiên cứu quay vòng nước rửa và thu hồi flo cho sản xuất của nhà máy sản xuất phân bón DAP.

## NHỮNG ĐÓNG GÓP MỚI CỦA LUẬN ÁN

1) Đã nghiên cứu tối ưu hóa các điều kiện loại bỏ photpho trong PG và đã tìm được phương trình hồi quy mô tả quan hệ giữa hiệu suất loại bỏ photpho trong bã PG trên bãi của nhà máy DAP1 và các thông số công nghệ: nồng độ axit, tỷ lệ lỏng/rắn và nhiệt độ;

2) Một trong những nghiên cứu đầu tiên thu nhận canxi cacbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) kích thước hạt nanomet, micromet từ bã thải PG bãi lưu chứa của nhà máy DAP1, Đình Vũ – Việt Nam.

3) Nghiên cứu bước đầu cho thấy vai trò của quá trình đồng thời tách tạp chất và cacbonat hóa trong xử lý bã PG mới phát sinh đến hiệu quả tăng cứng vữa xi măng.

## CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC ĐÃ CÔNG BỐ

1. Ngô Kim Chi, **Đặng Ngọc Phượng**, Chu Quang Truyền, Nguyễn Mai Linh, Đặng Thị Dinh, Nguyễn Thị Hằng, Đỗ Thủy Tiên, Phí Hoàng Thúy Quỳnh, Trần Đại Lâm, *Nghiên cứu thành phần bã thạch cao phosphogypsum, loại bỏ tạp chất, thu hồi thạch cao dùng trong sản xuất vật liệu xây dựng*, Tạp chí Môi trường, 2019, chuyên đề 1, 33-38.
2. **Đặng Ngọc Phượng**, Ngô Kim Chi, Chu Quang Truyền, Hoàng Hữu Luật, Trần Đại Lâm, *Nghiên cứu thu nhận nano  $CaCO_3$  từ chất thải thạch cao phốt pho nhà máy phân bón DAP*, Tạp chí Môi trường, 2020, chuyên đề 1, 89-92.
3. **Đặng Ngọc Phượng**, Ngô Kim Chi, Trần Đại Lâm, Chu Quang Truyền, Trần Trung Kiên, Đặng Thị Dinh, *Purification of phosphogypsum for use as cement retarder by sulfuric acid treatment*, Vietnam Journal of Science and Technology, 2020, Vol.58, No.3A, 32-41. (Hội thảo quốc tế- IFGTM 2019- tổ chức tại Đại học xây dựng)
4. **Dang Ngoc Phuong**, Ngo Kim Chi, Tran Le Minh, Hoang Huu Luat, Chu Quang Truyen, Tran Dai Lam, *Preparation of  $CaCO_3$  nano and microparticles from phosphogypsum of Dinh Vu DAP plant, Vietnam*, Vietnam J. Chem..2021, 59(4), 440-445.(SCOPUS).
5. **Dang Ngoc Phuong**, Ngo Kim Chi, Tran Dai Lam, *Comparative study of fresh phosphogypsum treatment by sulfuric acid and newtralization with NaOH and  $CO_2$* , Vietnam J. Chem. 2022, 1-9, submitted (đang phản biện)

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Y. Chernysh, H. Roubik, V. Chubur, *Phosphogypsum Recycling: a review of Environmental Issues, Current and Prospects, Applied Sciences, 2021, Vol. 11, No. 4, PP. 1575.*
2. H. Tayibi, M. Choura, F. A. López, F. J. Alguacil, A. López-Delgado, *Environmental impact and management of phosphogypsum, Journal of Environmental Management, Vol. 90, No. 8, 2009, PP. 2377-86.*
3. Q. Cai, J. Jiang, B. Ma, Z. Shao, Y. Hu, B. Qian, L. Wang, *Efficient removal of phosphate impurities in waste phosphogypsum for the production of cement, Science of the Total Environment, 2021, Vol 780, PP. 146600.*
4. H. V. Đức, *Tổng hợp nano CaCO<sub>3</sub> từ nguồn đá vôi Yên Bái bằng phương pháp kết tủa trọng trường cao, luận án tiến sỹ hóa vô cơ, Viện Công nghệ xạ hiếm, 2016, Hà Nội.*
5. J. Wang, F. Dong Zhaojia Wang, F. Yang, M. Du, K. Fu, Z. Wang, *A novel method for purification of phosphogypsum Physicochem, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 2020, Vol. 56, No. 5, PP. 975-983.*
6. N. H. Hào, *Báo cáo tổng kết đề tài “Nghiên cứu công nghệ chế biến bã thải photpho của nhà máy DAP Hải Phòng để sản xuất các vật liệu xây dựng”, Viện Hóa học công nghiệp Việt Nam, 2012, Hà Nội.*
7. N. V. Quang, *Nghiên cứu chế biến phế thải Photphogyp làm phân bón và phụ gia xi măng, luận án tiến sỹ hóa học, 2016, Đại học Bách Khoa Hà Nội.*
8. K. Grabas, A. Pawełczyk, W. Stręk, E. Szełęg, S. Stręk, *Study on the Properties of Waste Apatite Phosphogypsum as a Raw Material of Prospective Applications, Waste and Biomass valorization, 2019, Vol. 10, No. 10, PP.3143-3155.*
9. P. Becker, *Phosphate and phosphoric acid, raw material, technology and economics of the wet process, Marcel Dekker Inc, 1983, Vol. 3, New York.*
10. F. Al. Fariss, H. O. ozbelge, H. S. H. El. Shall, *Process Technology for Phosphoric Acid Production in Saudi Arabia, J. King Saud Univ, 1992, Vol. 4, No. 2, PP. 239-254.*
11. A. V. Slack, *Phosphoric Acid, Fertilizer Science and Technology Series, Marcel Dekker Inc, 1968, Vol. 1, New York.*
12. S. V. Houghtaling, *DGP-Prayon Modern Dihydrate Process, Paper Presented before the American Chemical Society, Division of Fertilizer and Soil Chemistry, 1973, Chicago, Illinois.*
13. A. Arman, R. K. Seals, *A preliminary assessment of utilization alternatives for phosphogypsum, Proceeding of the Third International Symposium on phosphogypsum, 1990, PP. 562-583, Florida.*

14. C. W. Berish, *Potential environmental hazards of phosphogypsum storage in central Florida, Proceeding of the Third International Symposium on phosphogypsum, Florida Institute of Phosphate Research, 1990, PP. 1-29.*
15. L. Kacimi, A. Simon-Masseron, A. Ghomari, Z. Derriche, *Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum, Journal of Hazardous Materials, 2006, Vol. 137, No. 1, PP. 129- 137.*
16. T. Guo, R. F. Malone, K. Rusch, *Stabilized phosphogypsum: Class C fly ash: Portland II cement composites for potential marine applications, Environmental Science and Technology, 2001, Vol. 35, PP. 3967-3973.*
17. R. Keren, I. Shainberg, *Effect of dissolution rate on the efficiency of industrial and mined gypsum in improving infiltration of a sodic soil, Soil Science Society of America Journal, 1981, Vol. 45. No. 1. PP.103-107.*
18. B. Rajkovic Milos, V. Tosovic Dragan, *Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy, Acta Periodica Technologica, 2003, Vol. 34, PP. 61-70.*
19. A. Carbonell Barrachina, R. D. DeLaune, A. Jugsujinda, *Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions, Waste Management, 2002, Vol. 22, No. 6, PP. 657-665.*
20. S. M. B. Oliveira, R. A. Imbernon, *Weathering alteration and related REE concentration in the Catalão I carbonatite complex, central Brazil, Journal of South American Earth Sciences, 1998, Vol. 11, No. 4, PP. 379–388.*
21. R. Taha, R. K. Seals, *Engineering properties and potential uses of by product phosphogypsum, Proceedings of Utilization of Waste Materials in Civil Engineering Construction, American Society of Civil Engineering, 1992, New York.*
22. M. Choura, *Short and medium action program III-Tunisia: Environmental evaluation of the treatment of phosphate in the south coastal zone of Sfax, Municipality of Sfax, Internal report, 2007, Tunisia.*
23. P. M. Rutherford, M. J. Dudas, R. A. Samek, *Environmental Impacts of Phosphogypsum, The science of the total Environment, 1994, Vol. 149, PP. 1-38.*
24. M. Singh, *Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture, Cement and Concrete Research, 2002, Vol. 32, No. 7, PP. 1033-1038.*
25. H. Tayibi, C. Pérez, F. A. López, M. Choura, A. López-Delgado, , *A phosphogypsum stabilization process using a sulphur polymer matrix, International Congress of Solid Waste Management & Sustainable Development, 2008, Hammamet (Tunisia).*
26. A. B. Parreira, Jr. A. R. K. Kobayashi, O. B. Silvestre, *Influence of Portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement-stabilized phosphogypsum, Journal of Environmental Engineering, 2003, Vol. 129, PP. 956- 960.*

27. J. Yang, W. Liu, L. Zhang, B. Xiao, *Preparation of load-bearing building materials from autoclaved phosphogypsum*, *Construction and Building Materials*, 2009, Vol. 23, PP. 687-693.
28. B. Bouargane, M. G. Biyoune, A. Mabrouk, A. B. B. Bakiz, H. A. Ahsaine, S. M. Billah, A. Atbir, *Experimental Investigation of the Effects of Synthesis Parameters on the Precipitation of Calcium Carbonate and Portlandite from Moroccan Phosphogypsum and Pure Gypsum Using Carbonation Route*, *Waste and Biomass Valorization*, 2020, Vol. 11, No. 12, PP. 6953–6965.
29. J. L. Mas, E. G. San Miguel, J. P. Bolívar, F. Vaca, J. P. Pérez-Moreno, *An assay on the effect of preliminary restoration tasks applied to a large TENORM wastes disposal in the south-west of Spain*, *Science of Total Environment*, 2006, Vol. 364, PP. 55–66.
30. M. Lysandrou, A. Charalambides, I. Pashalidis, *Radon emanation from phosphogypsum and related mineral samples in Cyprus*, *Radiation Measurements*, 2007, Vol. 42, PP.1583-1585.
31. A. May, J. W. Sweeney, *Evaluation of radium and toxic element leaching characteristics of Florida phosphogypsum stockpiles*, U.S. Bureau of Mines, Report No. 8776, 1983, PP. 1-19.
32. A. May, J. W. Sweeney, *Assessment of environmental impacts associated with phosphogypsum in Florida*, Bureau of Mines, U.S, Report No. 8639, 1982, PP.1-19.
33. O. C. Carter, B. J. Scheiner, *Investigation of metal and non-metal migration through phosphogypsum*. In: P. E. Richardson, & H. El-Shall (Eds.), *AIME proceedings on the symposium on emerging process technologies for a cleaner environment*, 1992, PP. 205-210.
34. L. Reijnders, *Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials: A review*, *Building and Environment*, 2007, Vol. 42, No. 2007, PP. 1036–1042.
35. M. S. Al-Masri, Y. Amin, S. Ibrahim, F. Al-Bich *Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum*, *Applied Geochemistry*, 2004, Vol. 19, PP. 747-753.
36. A. M. Rashad, *Phosphogypsum as a construction material*, *Journal of Cleaner Production*, 2017, Vol. 166, PP. 732-743.
37. B. Schug, K. Mandel, G. Schottner, A. Shmeliov, V. Nicolosi, R. Baese, B. Pietschmann, M. Bieblm, G. Sextl *A mechanism to explain the creep behavior of gypsum plaster*, *Cement and Concrete Research*, 2017, Vol. 98, PP. 122-129.
38. D. C. Engbrecht, D. A. Hirschfeld, *Thermal analysis of calcium sulfate dihydrate sources used to manufacture gypsum wallboard*, *thermochimica Acta*, 2016, Vol. 639, PP. 173-185.
39. G. M. S. Islam, F. H. Chowdhury, M. T. Raihan, S. S. S. Amit, M. R. Islam, *Effect of Phosphogypsum on the Properties of Portland Cement*, *Procedia Engineering*, 2017, Vo. 171, PP. 744-751.

40. T. P. Mashifana, *Chemical treatment of phosphogypsum and its potential application for building and construction*, *Procedia Manufacturing*, 2019, Vol. 35, PP. 641-648.
41. <https://patentscope.wipo.int/search/en/search.jsf>.
42. I. Garcia-Diaz, F. J. Lopez, F.G. Alguacil, J. P. Bolivar, M. Gazquez, *Valorization of two inorganic in PG for manufacturing sulfur polymer concrete*, *Chemical Engineering Transactions*, 2013, Vol. 34, PP. 115-120.
43. S. Türkel, E.A., *Comparative study on use of fly ash and phosphogypsum in brick production*, *Sadhana*, 2012, Vol. 37, PP. 595–607.
44. CN102701619A, *Technology using waste phosphogypsum to produce gypsum block*, 2012.
45. TCXDVN 397:2007, *Hoạt độ phóng xạ tự nhiên của vật liệu xây dựng - mức an toàn trong sử dụng và phương pháp thử*.
46. Y. Min, Q. Jueshi, P. Ying, *Activation of fly ash-lime systems using calcined phosphogypsum*, *Construction and Building Materials*, 2008, Vol. 22, PP. 1004-1008.
47. N. Degirmenci, *Utilisation of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products*, *Construction and Building Materials*, 2008, Vol. 22, PP. 1857-1862.
48. S. Weiguo, Z Mingkai, Z Qinglin, *Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder*, *Construction and Building Materials*, 2007, Vol. 21, No. 7, PP. 1480-1485.
49. L. Qi, J. Liu, Q. Liu, *Compound Effect of CaCO<sub>3</sub> and CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O on the Strength of Steel Slag Cement Binding Materials*, *Materials Research-ibero-american Journal of Materials*, 2016, Vol. 19, No. 2, PP. 269-275.
50. M. S. Al-Hwaiti, *Influence of treated waste phosphogypsum materials on the properties of ordinary portland cement*, *Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research*, 2015, Vol. 50, No. 4, PP. 241-250.
51. H. Yang, *Effects of Nano-CaCO<sub>3</sub>/Limestone Composite Particles on the Hydration Products and Pore Structure of Cementitious Materials*, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, Vol. 2018, Article ID 5732352, PP. 1-8.
52. T. M. Mendes, D. Hotza, W. L. Repette, *Nanoparticles in cement based materials: a review*, *Reviews on Advanced Materials Science*, 2015, Vol. 40, PP. 89-96.
53. W. M. S. Supit, U. A. F. Shaikh, *Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> on Compressive Strength Development of High Volume Fly Ash Mortars and Concretes*, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2014, Vol. 12, No. 6, PP. 178-186.
54. M. Singh, M. Garg, S. S. Rehsi, *Purifying phosphogypsum for cement manufacture*, *Construction and Buiding Materials*, 1992, Vol. 7, No. 1, PP. 3-7.



55. M. Singh, G. Mridul, C. L. Verma, S. K. Handa, K. Rakesh, *An improved process for the purification of phosphogypsum*, *Construction and Building Materials*, 1996, Vol. 10, No. 8, PP. 597-600.
56. S. Al-Jabbari, F. Faisal, S. Ali, S. Nasir, *The physical methods for Purification of the Phosphogypsum for using it as building materials*, *Journal of Building Research*, Scientific Research Council Baghdad, 1988, Vol. 7, PP. 49-69.
57. H. Olmez, E. Erdem, *The effect of phosphogypsum on the setting and mechanical properties of Portland cement and trass cement*, *Cement and Concrete Research*, 1989, Vol. 19, PP. 337–384.
58. J. H. Potgieter, S. S. Potgieter, R. I. McCrindle, C. A. Strydom *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*, 2003, Vol. 33, No. 8, PP. 1223-1227.
59. A. H. T. Kandil, M. F. Cheira, H. S. Gado, M. H. Soliman, H. M. Akl, *Ammonium sulfate preparation from phosphogypsum waste*, *Journal of Radiation Research and Applied Sciences*, 2017, Vol. 10, No.1, PP. 24-33.
60. E. M. van der Merwea, C. A. Strydom, *Purrification of South Africal PG for use as Portland cement retarder by a combined thermal and sulfuric acid treatment method*, *South African Journal of Science*, 2004, Vol. 100, PP. 411-414.
61. M. A. Aliedeh, N. A. Jarrah, *Application of full factorial design to optimize phosphogypsum beneficiation process ( $P_2O_5$  Reduction) by using sulfuric and nitric acid solutions*, *Sixth Jordanian International Chemical Engineering Conference*, 2012, Amman, Jordan, PP.1-10.
62. IS 12679:1989, *By-Product gypsum for use in Plaster, Blocks and Boards- Specification*.
63. TCVN 11833: 2017, *Tiêu chuẩn thạch cao phốtpho dùng để sản xuất xi măng*.
64. M. J. J. M van Kemenade, P. L. de Bruyn, *A kinetic Study of Precipitation from supersaturated Calcium Phosphate solution*, *Journal of Colloidal and Interface Science*, 1987, Vol. 118, No. 2, PP. 564-585.
65. NIST Standard Reference Database 46, *Version 7(2003) NIST Critically Seleted Stability Constants of Metal Compoundsd*, MD 20899, 2003, Gaithersburg, USA.
66. A. Kaziliunas, V. Leskeviciene, B. vektaris, Z. Valancius, , *The study of newtralization of the Dehydrate Phosphogypsum impurity*, *Ceramics – Silikáty*, 2006, Vol. 50, No. 3, PP. 178-184.
67. N. Kybartiene, Z. Valancius, V. Leskeviciene, L. Urbonas, *Influence of the composition of phosphate rock on the amount of water-insoluble phosphate impurites in semi-hydrate phosphogypsum*, *Ceramics – Silikáty*, 2015, Vol. 59, No. 1, PP. 29-36.

68. Antanas Kaziliunas, Violeta Ieskeviciene, Bronius Vektaris, Zenonas Valancius, *The study of neswtralization of the dihydrate phosphogypsum impurites*, *Ceramics – Silikáty*, 2006, 50 (3) 178-184.
69. D. J. Naus, C. H. Mattus, L. R. Dole, *Final Report - Assessment of Potential Phosphate Ion-Cementitious Materials Interactions, Prepared for the U.S. Nuclear Regulatory Commission- Office of Nuclear Regulatory Research Under Interagency Agreement No. 1886-N600-2N-NRC FIN No. N6002*, 2006.
70. R. W. Nurse, *The effect of phosphate on the constitution and hardening of portland cement*, *Journal of Applied Chemistry*, 1952, Vol. 2, No. 12, PP. 708-716.
71. E. C. Eckel, *Cements, Limes and Plasters*, John Wiley&Sons, 1922, 2nd, New York.
72. F. M. Lea, C. H. Desch, *The Chemistry of Cement and Concrete*, Edward Arnold & Co, 1935, 1 st, London.
73. J. Wang, F. Dong, Z. Wang, F. Yang, M. Du, K. Fu, *A novel method for purification of phosphogypsum Physicochem, Probl. Miner. Process*, 2020, Vol. 5, PP. 975-983.
74. K. V. Mat, V. V. Chien, N. Q. Bac, D. T. Dung, P. T. H. Chi, D. T. Lim, N. T. H. Thu, N. N. Phuong, D. N. Nhiem, *Reuse Phosphate Gypsum Waste from Dinh Vu DAP Company to Manufacture Cement*, *International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR)*, 2019, Vol. 9, No. 8, IJETR.9.8.92, PP.33-36.
75. N. M. Ngọc, *Báo cáo đề tài: Nghiên cứu hoàn thiện công nghệ xử lý chất thải Gyps của nhà máy DAP để sản xuất thạch cao dùng trong xây dựng*, Bộ xây dựng, 2011, Hà Nội, Việt Nam.
76. N. M. Tuyển, *Quy hoạch thực nghiệm, nhà xuất bản Khoa học và kỹ thuật*, 2005, Hà Nội.
77. N. N. Lam, *A study on super-sulfated cement using Dinh Vu phosphogypsum*, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018, Vol. 143, No. 012016, PP. 1-13.
78. Thái Hoàng, Đ.Q.T., Nguyễn Vũ Giang *Chế tạo và nghiên cứu tính chất, cấu trúc của vật liệu compozit trên cơ sở polyetylen và bã thải photphogyp biến tính hữu cơ*, *tạp chí Hóa học*, 2011, Tập 49, số 3, PP. 291-295.
79. Thai Hoang, T.H.T., Nguyen Vu Giang, *Weathering and combustion resistance of modified waste gypsum and high density polyethylene composite*, *Tạp chí hóa học*, 2012, Vol. 50, No. 6B, PP. 167-170.
80. V. V. T. Ân, C. C. Hào, *Ảnh hưởng của thạch cao phốt pho đến các tính chất cơ lý của xi măng Pooc Lăng PC40*, *Tạp chí khoa học công nghệ xây dựng*, 2018, Vol. 15, No. 2, PP. 89-103.
81. Viện vật liệu xây dựng, *Báo cáo đề tài nghiên cứu sử dụng PG, FGD làm tấm thạch cao, mã RD 117-16TX*, 2019.

82. Hoàng, G.T.T., *Đề tài "Hoàn thiện công nghệ chế tạo vật liệu composit PE/gypsum làm ống nhựa cứng sử dụng trong một số lĩnh vực kỹ thuật, Viện kỹ thuật nhiệt đới, 2011-2012.*
83. M. M. H. Al. Omari, I. S. Rashid, N. A. Qinna, A. M. Jaber, A. A. Badwan *Calcium Carbonate, Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology, Vol. 41, No. 2016, PP. 31-132.*
84. S. Q. Lu, P. Q. Lan, S. F. Wu *Preparation of Nano CaCO<sub>3</sub> from Phosphogypsum by Gas-liquid-solid Reaction for CO<sub>2</sub> Sorption, I&EC research, 2016, Vol. 55, No. 38, PP. 10172-10177.*
85. R. Gupta, *Synthesis of precipitated calcium carbonate nanoparticles using modified emulsion membranes, M.S thesis. Gorgia Inist Tech, Atlanta, Ga, 2004, USA.*
86. A. Ghadami Jadval Ghadam, I. Mohammad, *Characterization of CaCO<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized by Reverse Microemulsion Technique in Different Concentrations of Surfactants, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2013, Vol. 32, No. 3, PP. 27-35.*
87. T. Đ. Lâm, T. V. Hoàng, D. T. Quang, J. S.. Kim, *Effect of nanosized and surface-modified precipitated calcium carbonate on properties of CaCO<sub>3</sub>/polypropylene nanocomposites, Materials Science and Engineering, 2009, Vol. 501, No. (1-2), PP.87-93.*
88. B. Bouargane, A. Marrouche, S. El Issiouy, M. G. Biyoune, A. Mabrouk, A. Atbir, A. Bachar, R. Bellajrou; L. Boukbir, B. Bakiz *Recovery of Ca(OH)<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> from Moroccan phosphogypsum waste , Journal of Material Cycles and Waste Management, 2019, Vol. 21, PP. 1563-1571.*
89. C. Cárdenas-Escudero, V. Morales-Flo'rez, R. Pezez Lopez, A. Santos, L. Esquivias, *Procedure to use phosphogypsum industrial waste for mineral CO<sub>2</sub> sequestration, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 196, No. 30, PP. 431-435.*
90. H. Yang, Y. J Che, M. Zhang, *Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> /Limestone Powder Composite on the Early Age Cement Hydration Products, Key Engineering Materials, 2016, 703, 354-359.*
91. X. Chen, H. Cao, L. Weng, J. Qin, *Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> on performance of cement and concrete, Energy Procedia, 2012, Vol. 16, PP. 991-996.*
92. J. Camiletti, A. M. Soliman, M. L. Nehdi, *Effects of nano- and micro-limestone addition on early-age properties of ultra-high-performance concrete, Materials and Structure, 2013, Vol. 46, PP. 881– 898.*
93. B. Chen, Y. Zhang, Q. Chen, F. Yang, X. Liu , J. Wu and P. Wang, *Effect of Mineral Composition and w/c Ratios to the Growth of AFt during Cement Hydration by In-Situ Powder X-ray Diffraction Analysis, Materials (Basel), 2020, Vol. 13, PP. 4963.*
94. Xin quian, *In-situ production of calcium carbonate nanoparticles in fresh concrete using pre-carbonation method, Degree of Doctor of*

- Philosophy, Department of Civil, Construction, and Environment engineering, The graduate School of the University of Alabama, 2017.*
95. J. Camiletti, A. M. Soliman, M. L. Nehdi, *Effect of limestone addition on early-age properties of ultra high-performance concrete, Construction Materials, 2014, PP. 65-78.*
  96. M. Nehdi, S. Mindess, P. C. Aitcin, *Optimization of high strength limestone filler cement mortars, Cement and Concrete Research, 1996, Vol. 26, PP. 883-893.*
  97. X. Liu, L. Chen, A. Liu, X. Wang *Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on properties of cement paste, Energy Procedia, 2011, Vol. 16, PP. 991-996.*
  98. F. Sanchez, L. Zhang, C. Ince *Multi-scale Performance and Durability of Carbon Nanofiber/Cement Composites, Nanotechnology in Construction 3, 2009, PP. 345–350.*
  99. W. M. Steve, Supit, Faiz U. A. Shaikh, *Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> on compressive Strength Development of High Volume Fly Ash Mortars and Concretes, Journal of Advanced Concrete Technology, 2014, Vol. 12, PP. 178-186.*
  100. H. F. W. Taylor, *Cement Chemistry, 1997, 2nd ed. London, Thomas Telford Ltd.*
  101. Z. Wu, C. Shi, K. Khayat, *Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC), Cement and Concrete Composites, 2016, Vol. 70, PP. 24-34.*
  102. Y. Sun, P. Zhang, W. Guo, J. Bao, and Chengping Qu, *Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub> on the Mechanical Properties and Durability of Concrete Incorporating Fly Ash, Advances in Materials Science and Engineering, 2020, Vol. 2020, No. 7365862, PP. 1- 10.*
  103. TCVN 9466:2021, A.D. *Chất thải rắn - hướng dẫn lấy mẫu từ đồng chất thải rắn.*
  104. TCVN 8563 2010, phân bón -phương pháp xác định Phốt pho tổng số, Fertilizer - Method for determination of total phosphorus.
  105. APHA, *Method 4500-P: Standard methods for the Examination of Water and WasteWater, 18th edition, 1992, NW Washington.*
  106. TCVN 8564:2011, xác định nước liên kết, sunfua trioxit trong thạch cao.
  107. TCVN 8941:2011, Xác định cacbon hữu cơ tổng số trong đất.
  108. European Commission, *Radiation Protection 112, Radiological protection principles concerning the natural radioactivity of building materials, Luxembourg, 1999, ISBN 92-828-8376-0.*
  109. P. H. Hai, N. K. Chi, *Xử lý số liệu và quy hoạch thực nghiệm trong nghiên cứu Hóa học, Nhà xuất bản Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, 2007, Hà Nội.*
  110. J. Mark Anderson, and J. Patrick Whitcomb, *SM simplified: optimizing processes using response surface methods for design of experiments, second edition, 2016, Productivity press.*

111. G. Derringer, and R. Suich, *Simultaneous optimization of several response variables*, *Journal of quality technology*, 1980, Vol. 12, No. 4, PP. 214-219.
112. Barbara Grzmił, Bogumił Kic, Olga Żurek, Konrad Kubiak, *Studies on the transformation of calcium sulphate dihydrate in the wet process phosphoric acid production*, *Polish Journal of Chemical Technology*, 2016, Vol. 14, No. 2, PP. 80 – 87.
113. S. Aripnammal, *Spectroscopic analysis of siddha medicine: Sirungi Parpam*, *Research Journal of Recent Science*, 2012, Vol. 2, PP. 106-109.
114. A. Nangare, *Simultaneous estimation of calcium carbonate and aspirin in tablet dosage form by UV spectrophotometric method*, *International Journal of pharmaceutical research and development*, 2014, Vol. 6, PP. 026-034.
115. TCVN 6016: 2011, Xi măng- phương pháp thử- xác định cường độ.
116. TCVN 6017:2015, Xi măng- Phương pháp xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích.
117. TCVN 4031:1985, Xi măng- Phương pháp xác định độ dẻo tiêu chuẩn, thời gian đông kết và tính ổn định thể tích.
118. J. H. Bang, W. B. Kim, K. S. Song, C. W. Jeon, S. C. Chae, H. J. Cho, Y. N. Jang, S. J. Park, *Effect of experimental parameters on the carbonate mineralization with  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  using  $\text{CO}_2$  microbubbles*, *Chemical Engineering Journal*, 2014, Vol. 244, PP. 282-287.
119. J. H. Bang, Y. N. J. Wonbaek Kim, K. S. Song, C. W. Jeon, S. C. Chae, Seung-Woo Lee, So-Jin Park, M.G.Lee, *Specific surface area and particle size of calcium carbonate precipitated by carbon dioxide microbubbles*, *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol. 198-199, PP. 254-260.
120. C. Ouellet- Plamondon, S. Scherb, M. Köberl, K. C.Thienel, *Acceleration of cement blended with calcined clay*, *Construction and Building Material*, 2020, Vol. 245, No. 118439, PP. 1-8.
121. B. V. Salas, M. S. Wiener, J. R. S. Martinez, *Phosphoric Acid Industry - Problems and Solutions*, 2017, No. 70031, PP. 83-99.
122. Ines Hammas, Mokhtar Ferrid, Horchani naifer K, *Characterization and Optical Study of Phosphogypsum Industrial waste*, *Studies in Chemical Process Technology*, 2013, Vol. 1, No. 2, PP. 30-36.
123. EP 1 574 476 A1, *Process and apparatus for producing phosphoric acid*, Date of publication: 2005, Application number: 05004224.1.
124. Y. B. Huang, J. S. Qian, X. J. Kang, J. C. Yu, *Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: Influence of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and  $F$  on the clinker formation and cement performances*, *Construction and Building Materials*, 2019, Vol. 203, PP. 432-442.
125. J. Beretka, Douglas N. Crook and George A. King, *Effect of Calcium Oxide on the Hydration of Calcined By-product Gypsum*, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1982, Vol. 32, PP. 600-606. .

126. A. Azdarpour, M. Asadullah, R. Junin, M. Manan, H. Hamidi, and E. F. Mohammadian, *Direct carbonation of red gypsum to produce solid carbonates*, *Fuel Processin Technology*, 2014, Vol. 126, PP. 429-434.
127. H. G. Brittain, *Profiles of drug substances, Excipients and Related Methodology*, Academic Press, 1st, 2016, Cambridge.
128. M. Hariharan, N. Varghese, A. B. Cherian, P. V. Sreenivasan, J. Paul, K. A. Asmy Antony *Synthesis and characterisation of CaCO<sub>3</sub> (calcite) nano particles from cockle shells using chitosan as precursor*, *International Journal of Scientific and Research Publications*, 2014, Vol. 4, PP. 1-5.
129. K. S. Siddegowda, M. Mallappa, Y. Shivaraj, *Calcium Carbonate Nanoparticles, Enhanced Electrochemical Sensing of DNA*, *Archives of Applied Science Research*, 2017, Vol. 9, No. 1, PP. 44-51.
130. D. Render, T. Samuel, H. King, M. Vig, S. Jeelani, R. J. Babu, V. Rangri *Biomaterial-derived calcium carbonate nanoparticles for enteric drug delivery*, *J. Nanomater*, 2016, Article ID 3170248, PP. 1-8. .
131. Y. Boyjoo, V. K. Pareek, J. Liu, *Synthesis of micro and nano-sized calcium carbonate particles and their applications*, *Journal of Material Chemistry A*, 2014, Vol. 2, PP.14270-14288.
132. J. H. Bang, K. Song, S. Park, C. W. Jeon, S. W. Lee, W. Kim, *Effects of CO<sub>2</sub> bubble size, CO<sub>2</sub> flow rate and calcium source on the size and specific surface area of CaCO<sub>3</sub> particles*, *Energies*, 2015, Vol. 8, PP. 12304-12313.
133. B. Boonchom, C. Danvirutai, *The morphology and thermal behavior of Calcium dihydrogen phosphate monohydrate (Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) obtained by a rapid precipitation route at ambient temperature in different media*, *Journal of Optoelectronics and Biomedical Materials*, 2009, Vol. 1, No. 1, PP.115-123.
134. M. V. Nikolenko, K. V. Vasylenko, V. D. Myrhorodska, A. Kostyniuk, and B. Likozar, *Synthesis of calcium orthophosphates by chemical precipitation in aqueous solutions: The efect of the acidity, Ca/P molar ratio, and temperature on the phase composition and solubility of precipitates*, *Processes*, 2020, Vol. 8, No. 1009, PP. 1-21.
135. T. Yuan, J. Wang, Z. Li *Measurement and modelling of solubility for calcium sulfate dihydrate and calcium hydroxide in NaOH/KOH solutions*, *Fluid Phase Equilibria*, 2010, Vol. 297, No. 1, PP. 129–137.
136. F. Rahman, *Calcium sulfate precipitation studies with scale inhibitors for reverse osmosis desalination*, *Desalination*, 2013, Vol. 319, PP.79-84.
137. M. B. Rajkovic, D. V. Toskovic, *Phosphogypsum surface characterisation using scanning electron microscopy*, *Acta Periodica Technologica*, 2003, Vol. 34, PP. 61–70.
138. Y. Zarga, H. B. Boubaker, N. Ghaffour, H. Elfil, *Study of calcium carbonate and sulfate co-precipitation*. *Chemical Engineering Science*, 2013, Vol. 96, PP. 33-41.

139. B. Chen, Y. Zhang, Q. Chen, F. Yang, X. Liu, J. Wu, P. Wang, *Effect of Mineral Composition and w/c Ratios to the Growth of AFt during Cement Hydration by In-Situ Powder X-ray Diffraction Analysis, Materials (Basel), 2020, Vol. 13, PP. 4963.*
140. S. H. Yang, Y. J. Che, M. Zhang, *Effect of Nano-CaCO<sub>3</sub>/Limestone Powder Composite on the Early Age Cement Hydration Products, Key Engineering Material, 2016, Vol. 703, PP. 354-359.*
141. S. Luo, M. Lui, L. Yang, J. Chang, *Effect of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite, Construction and Building materials, 2019, Vol. 195, PP. 305-311.*
142. X. Qian, J. Wang, L. Wang, Y. Fang, *Enhancing the performance of metakaolin blended cement mortar through in-situ production of nano to sub-micro calcium carbonate particles, Construction and building Materials, 2019, Vol. 196, PP. 681-691.*
143. J. Perá, S. Hussonb, B. Guilhot, *Influence of finely ground limestone on cement hydration, Cement and Concrete Composites, 1999, Vol. 21, PP. 99-105.*
144. E. T. Stepkowska, M. Blanes, C. Real, J. L. Perez-Rodriguez, *Hydration products in Two Aged Cement pastes, Journal of Thermal analysis and calorimetry, 2005, Vol. 82, PP. 731-739.*
145. V. S. Ramachandran, R. M. Parolio, J. J. Beaudoin, A. H. Delgado, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials, Noyes Publications, 2003, NewYork.*
146. S. Scherb, N. Beuntner, M. Köberl, K. Thienel, *The early hydration of cement with the addition of calcined clay From single phyllosilicate to clay mixture, Proceedings of the 20th International Conference on Building Materials 2018, Weimar, Germany, ISB.*
147. P. K. Hou, S. Kawashima, K. J. Wang, D. J. Corr, J. S. Qian, S. P. Shah, *Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar, Cement and Concrete Composites, 2013, Vol. 35, No. 1, PP. 12-22.*

## PHỤ LỤC

PL. Bảng 1.1.a: Kết quả phân tích oxit kim loại của mẫu PG<sub>cũ</sub> của DAP1

Vien Khoa hoc Vat lieu - DT: 0912 891 363 XRF Report  
File: C:\Huy\Khach\M3-DAP1-3050.tfr

4:14:02 PM 18-Dec-17

Layer Table										
#	Thick	Type	Error	Units	Density	Norm.	Total			
1	0.00	Bulk	0.00	mg/cm2	0.00	On	100.00			
Sample Table										
Layer	Component	Type	Concn.	Error	Units	Mole%				
1	SiO2	Calc	13.210	0.245	wt.%	30.139				
1	P2O5	Calc	1.354	0.054	wt.%	1.308				
1	SO3	Calc	0.000	0.000	wt.%	0.000				
1	K2O	Calc	0.231	0.010	wt.%	0.336				
1	CaSO4H4O2	Calc	84.491	0.546	wt.%	67.273				
1	TiO2	Calc	0.267	0.010	wt.%	0.458				
1	MnO	Calc	0.021	0.002	wt.%	0.041				
1	Fe2O3	Calc	0.223	0.005	wt.%	0.191				
1	SrO	Calc	0.182	0.003	wt.%	0.240				
1	Y2O3	Calc	0.022	0.001	wt.%	0.013				
Element Table										
Elmt	Line Code	Cond. Code	Intensity (c/s)	Error (c/s)	Conc.	Calib. Coeff.				
H	Ka	0	0.00	0.000	1.979	0.0				
O	Ka	0	0.00	0.000	55.157	0.0				
Si	Ka	1	38.72	0.718	6.175	0.0				
P	Ka	1	8.40	0.335	0.591	0.0				
S	Ka	1	477.24	2.523	15.735	0.0				
K	Ka	1	7.01	0.306	0.191	0.0				
Ca	Ka	1	960.56	3.579	19.669	0.0				
Ti	Ka	1	9.60	0.358	0.160	0.0				
Mn	Ka	1	2.04	0.165	0.016	0.0				
Fe	Ka	1	23.09	0.555	0.156	0.0				
Sr	Ka	1	39.60	0.727	0.154	0.0				
Y	Ka	1	4.14	0.235	0.017	0.0				
Condition Table										
#	Target	Filter	Thick. (um)	kV	uA	---Detector---	Thick. (um)	Atmos	Preset Time(s)	Actual Time(s)
1	Rh	C	9.0	30.0	50.00	Si pin C	9.0	Vac	300.0	300.0

(Kí hiệu gửi mẫu PG<sub>cũ</sub> DAP1: M3)PL. Bảng 1.1.b: Kết quả phân tích oxit kim loại của mẫu PG<sub>cũ</sub> của DAP2

Vien Khoa hoc Vat lieu - DT: 0912 891 363 XRF Report  
File: C:\Huy\Khach\M2-DAP2-3050.tfr

4:04:34 PM 18-Dec-17

Layer Table										
#	Thick	Type	Error	Units	Density	Norm.	Total			
1	0.00	Bulk	0.00	mg/cm2	0.00	On	100.00			
Sample Table										
Layer	Component	Type	Concn.	Error	Units	Mole%				
1	SiO2	Calc	10.550	0.212	wt.%	24.512				
1	P2O5	Calc	1.666	0.057	wt.%	1.639				
1	SO3	Calc	2.416	0.012	wt.%	4.212				
1	K2O	Calc	0.132	0.007	wt.%	0.196				
1	CaSO4H4O2	Calc	84.536	0.512	wt.%	68.541				
1	TiO2	Calc	0.207	0.009	wt.%	0.363				
1	MnO	Calc	0.024	0.002	wt.%	0.047				
1	Fe2O3	Calc	0.267	0.006	wt.%	0.234				
1	SrO	Calc	0.183	0.003	wt.%	0.246				
1	Y2O3	Calc	0.018	0.001	wt.%	0.011				
Element Table										
Elmt	Line Code	Cond. Code	Intensity (c/s)	Error (c/s)	Conc.	Calib. Coeff.				
H	Ka	0	0.00	0.000	1.980	0.0				
O	Ka	0	0.00	0.000	55.363	0.0				
Si	Ka	1	32.90	0.662	4.932	0.0				
P	Ka	1	11.29	0.388	0.727	0.0				
S	Ka	1	565.13	2.745	16.711	0.0				
K	Ka	1	4.24	0.238	0.110	0.0				
Ca	Ka	1	1021.89	3.691	19.679	0.0				
Ti	Ka	1	7.92	0.325	0.124	0.0				
Mn	Ka	1	2.43	0.180	0.018	0.0				
Fe	Ka	1	29.46	0.627	0.187	0.0				
Sr	Ka	1	42.32	0.751	0.155	0.0				
Y	Ka	1	3.57	0.218	0.014	0.0				
Condition Table										
#	Target	Filter	Thick. (um)	kV	uA	---Detector---	Thick. (um)	Atmos	Preset Time(s)	Actual Time(s)
1	Rh	C	9.0	30.0	50.00	Si pin C	9.0	Vac	300.0	300.0

(Kí hiệu gửi mẫu PG<sub>cũ</sub> DAP2: M2)



## PL.Bảng 1.1c. Kết quả hàm lượng oxit kim loại của mẫu PG mới DAP2

Vien Khoa hoc Vat lieu - VietSpace 5008P XRF Report  
File: D:\Huy\Chi-HCTN\M1-DAP2-3050-N.mca 10:23:28 AM 09-Jan-18

Layer Table							
#	Thick	Type	Error	Units	Density	Norm.	Total
1	0.00	Calc	0.00	uinch	0.00	Off	100.00

Sample Table							
Layer	Component	Type	Concn.	Error	Units	Mole%	
1	Al2O3	Calc	1.058	0.143	wt.%	2.040	
1	SiO2	Calc	10.187	0.128	wt.%	33.336	
1	P2O5	Calc	4.831	0.095	wt.%	6.692	
1	K2O	Calc	0.204	0.012	wt.%	0.425	
1	(CaSO4)2 H2O	Calc	83.099	0.343	wt.%	56.284	
1	TiO2	Calc	0.180	0.006	wt.%	0.443	
1	MnO	Calc	0.119	0.003	wt.%	0.330	
1	Fe2O3	Calc	0.229	0.004	wt.%	0.282	
1	SrO	Calc	0.084	0.002	wt.%	0.159	
1	Y2O3	Calc	0.010	0.001	wt.%	0.009	

Element Table							
Elmt	Line Code	Cond. Code	Intensity (c/s)	Error (c/s)	Conc.	Calib. Coeff.	
H	Ka	0	0.00	0.000	0.577	0.0	
O	Ka	0	0.00	0.000	50.081	0.0	
Al	Ka	1	26.15	3.545	0.560	0.0	
Si	Ka	1	607.33	7.628	4.762	0.0	
P	Ka	1	478.66	9.424	2.108	0.0	
S	Ka	1	10069.62	30.415	18.357	0.0	
K	Ka	1	60.38	3.577	0.169	0.0	
Ca	Ka	1	9010.21	25.408	22.946	0.0	
Ti	Ka	1	65.43	2.303	0.108	0.0	
Mn	Ka	1	133.57	3.396	0.092	0.0	
Fe	Ka	1	288.01	4.558	0.160	0.0	
Sr	Ka	1	270.28	5.118	0.071	0.0	
Y	Ka	1	27.82	3.101	0.008	0.0	

Condition Table										
#	Targ	Filter	Thick.	kV	uA	---Detector---	Thick.	Atmos	Preset	Actual
			mg/cm2			Type	mg/cm2		Time(s)	Time(s)
1	Rh	H55015C30	1.0	30.0	50.0	Si drift H66C34	0.6	Vac	0.0	133.1

(Kí hiệu gửi mẫu PG mới DAP2: M1)

## PL.Bảng 1.1d. Kết quả phân tích oxit kim loại mẫu PG mới DAP1

Vien Khoa hoc Vat lieu - VietSpace 5008P XRF Report  
File: D:\Huy\Chi-HCTN\M4-DAP1-3050-NS.tfr 10:18:26 AM 09-Jan-18

Layer Table							
#	Thick	Type	Error	Units	Density	Norm.	Total
1	0.00	Calc	0.00	uinch	0.00	Off	100.00

Sample Table							
Layer	Component	Type	Concn.	Error	Units	Mole%	
1	Al2O3	Calc	1.331	0.146	wt.%	2.578	
1	SiO2	Calc	10.485	0.127	wt.%	34.471	
1	P2O5	Calc	2.679	0.089	wt.%	3.728	
1	K2O	Calc	0.260	0.013	wt.%	0.545	
1	(CaSO4)2 H2O	Calc	84.712	0.341	wt.%	57.645	
1	TiO2	Calc	0.192	0.007	wt.%	0.475	
1	MnO	Calc	0.053	0.002	wt.%	0.146	
1	Fe2O3	Calc	0.195	0.003	wt.%	0.241	
1	SrO	Calc	0.085	0.002	wt.%	0.161	
1	Y2O3	Calc	0.010	0.001	wt.%	0.009	

Element Table							
Elmt	Line Code	Cond. Code	Intensity (c/s)	Error (c/s)	Conc.	Calib. Coeff.	
H	Ka	0	0.00	0.000	0.588	0.0	
O	Ka	0	0.00	0.000	49.945	0.0	
Al	Ka	1	34.14	3.758	0.704	0.0	
Si	Ka	1	646.89	7.850	4.901	0.0	
P	Ka	1	274.43	9.112	1.169	0.0	
S	Ka	1	10883.84	31.698	18.713	0.0	
K	Ka	1	80.34	3.903	0.216	0.0	
Ca	Ka	1	9522.55	26.483	23.392	0.0	
Ti	Ka	1	72.01	2.506	0.115	0.0	
Mn	Ka	1	60.72	2.578	0.041	0.0	
Fe	Ka	1	252.84	4.336	0.136	0.0	
Sr	Ka	1	282.01	5.232	0.072	0.0	
Y	Ka	1	28.61	3.167	0.008	0.0	

Condition Table										
#	Targ	Filter	Thick.	kV	uA	---Detector---	Thick.	Atmos	Preset	Actual
			mg/cm2			Type	mg/cm2		Time(s)	Time(s)
1	Rh	H55015C30	1.0	30.0	50.0	Si drift H66C34	0.6	Vac	0.0	132.3

(Kí hiệu gửi mẫu PG mới: DAP1 M4)

PL.Bảng 1.2a. Kết quả phân tích thành phần nguy hại vô cơ PG<sub>mới</sub> DAP1

TT	Chi tiêu	Nồng độ ngâm chiết- Ctc		Hàm lượng tuyệt đối –Htc		
		Kết quả ppm	Ngưỡng CTNH, ppm	Kết quả, ppm	H, ppm	Ngưỡng CTNH, ppm
1	Sb	0,003	1	2,68	20	12,60
2	As	0,009	2	9,85	40	25,19
3	Ba	2,988	100	379,50	2000	1259,29
4	Ag	0,19	5	26,99	100	62,96
5	Be	0,06	0.1	0,89	2	1,26
6	Co	0,02	80	2,86	1600	1007,43
7	Pb	0,01	15	27,54	300	188,89
8	Ni	0,1	70	11,97	1400	881,5
9	Mo	0,002	350	1,537	7000	4407,5
10	Se	0,03	1	<0,2	20	12,59
11	Tl	KPH	7	<0,2	140	88,15
12	V	0,02	25	16,45	500	314,82
13	Cd	0,003	0.5	0,24	10	6,30
14	Cu	0,03		315,47		0
15	Cr	0,17		<b>78,21</b>	100	<b>62,96</b>
16	Hg	0,0001	0.2	0,25	4	2,52
17	<b>F</b>	<b>190</b>	180	<b>12000</b>	3600	2266,71
18	<b>pH</b>			<b>2</b>		≥12,5 hoặc <2

PL.Bảng 1.2b. Kết quả phân tích các thành phần nguy hại vô cơ trong PG cũ DAPI

Nồng độ ngâm chiết- C tc			Hàm lượng tuyệt đối –Htc T = 0,748	
Chỉ tiêu phân tích	Kết quả, ppm	Ngưỡng CTNH, ppm	Kết quả, ppm	Ngưỡng CTNH, ppm
Sb	0,002	1	2,137	15,21
As	0,0085	2	7,052	30,42
Ba	2,963	100	462,1	1521,2
Ag	0,17	5	19,272	76,06
Be	0,051	0,1	0,61	1,521
Co	0,02	80	2,69	1216,96
Pb	0,011	15	25,89	228,18
Ni	0,097	70	9,09	1064,84
Mo	0,0012	350	0,98	5324,2
Se	0,03	1		15,212
Tl		7		106,48
V	0,018	25	12,89	380,3
Cd	0,003	0,5	0,12	7,60
Cu	0,03	0	298,64	0
Cr	0,17	0	<b>76,21</b>	76,06
Hg	0,0001	0,2	0,24	3,04
F	192	180	<b>10120</b>	2738,16
pH		0	<b>2,7</b>	≥ 12,5 hoặc <2

QCVN 07: 2009/BTNMT: Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia ngưỡng chất thải nguy hại. Ngưỡng hàm lượng tuyệt đối (Htc,ppm) tính bằng công thức  $Htc = H \cdot (1 + 19 \cdot T) / 20$ . Trong đó: H (ppm) là giá trị quy định trong cột Hàm lượng tuyệt đối cơ sở, H của bảng 2 và 3 của Quy chuẩn làm cơ sở tính toán giá trị Htc. T: Tỷ số giữa khối lượng thành phần rắn khô trong mẫu chất thải trên tổng khối lượng mẫu chất thải;

PL. Bảng 1.3: Thí nghiệm khảo sát thời gian lắng các lần rửa

Thời gian Khuấy	Tác nhân	Tỉ lệ Lỏng/Rắn	Lần rửa thứ	Thời gian chờ lắng (phút)	Thể tích nước rửa (ml)	pH sau thêm nước & khuấy, lắng	Lượng nước gạn bỏ (ml)
1 giờ	Sunphuric 10%	1 : 3		10		0,2	2480
10 phút	Nước	1 : 1	1	7	1000	0,6	1130
10 phút	Nước	1 : 1	2	5	1000	1,5	1000
10 phút	Nước	1 : 1	3	3	1000	2,2	1140

PL. Bảng 1.4: So sánh tạp chất photpho đồng kết tủa còn lại sau xử lý bằng sunphuric và xitric

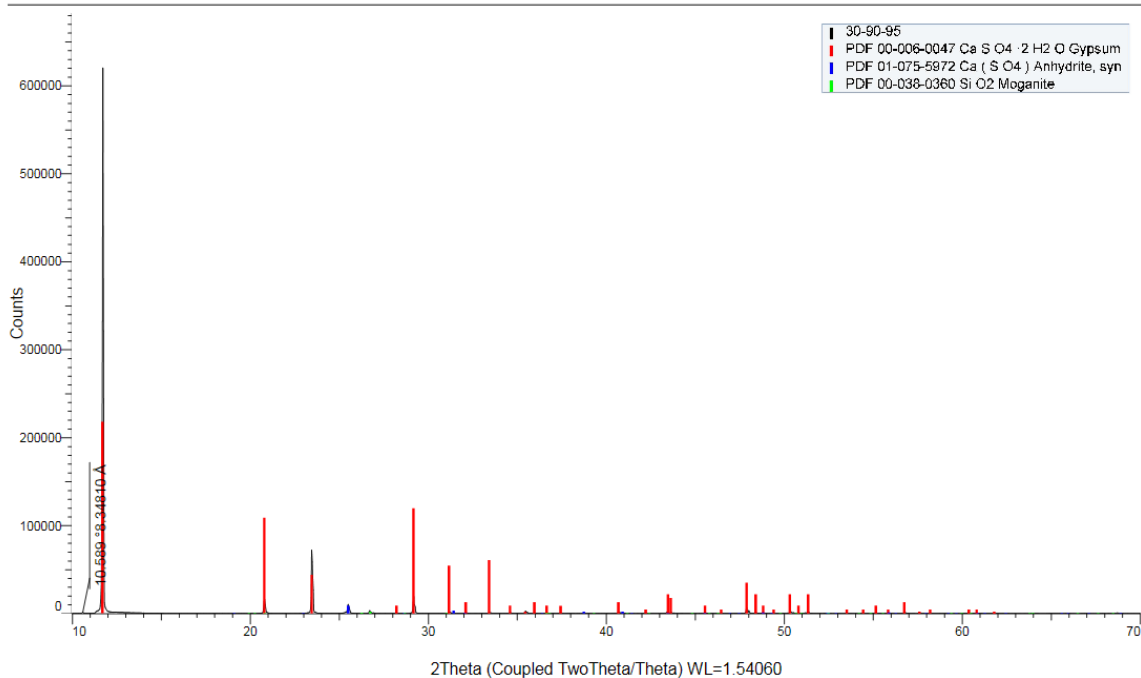
Tên mẫu		PG sau xử lý C1a		PG sau xử lý	
Dạng photpho	Góc 2theta	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)	Cường độ (counts)	Tỉ lệ (%)
Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O (1)	23,5109	150	29,03	592	15,3
	23,4812	175		435	
	23,5406	155		389	
CaHPO <sub>4</sub> (2)	26,421	252	41,92	289	10,6
	26,4506	209		313	
	26,4803	233		374	
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (3)	31,083	160	29,03	2723	74,03
Tổng cường độ (Counts)		551		3070	
Chú thích	PG sau xử lý sunphuric gyp vàng 7/3			PG sau xử lý xitric	

Kết quả cho thấy, so với mẫu đầu vào, PG<sub>cũ</sub> sau xử lý tối ưu có hàm lượng photpho khó tan dạng Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (29%) thấp hơn so với PG<sub>cũ</sub> đầu vào (bảng 1.4b) (67,15%). Cho thấy vai trò của axit đã làm giảm photpho đồng kết tủa trong PG sau quá trình xử lý tối ưu.

Bảng trên cho thấy sunphuric có khả năng công phá photpho dạng Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> tốt hơn so với xitric. Dạng photpho khó tan Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> sau xử lý xitric còn lại là cao hơn xử lý sunphuric. Tổng P của mẫu sau xử lý với xitric cũng cao hơn so với mẫu xử lý bằng sunphuric.

PL. Hình 1.2a: Phổ XRD của PG sau xử lý ở 30% axit sunphuric, 90-95°C

PHONG HOA PHAN TICH



Pattern List : 30-90-95

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	Red	30-90-95.brml #1	Gypsum	Ca S O4 · 2 H2 O	Monoclinic	(1)	97.1 %
2	Blue	30-90-95.brml #1	Anhydrite, syn	Ca ( S O4 )	Orthorhombic	1.750	2.2 %
3	Green	30-90-95.brml #1	Moganite	Si O2	Monoclinic	(1)	0.7 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	I2/a (15)
1.54060 Å	Bbmm (63)
1.54060 Å	I (0)

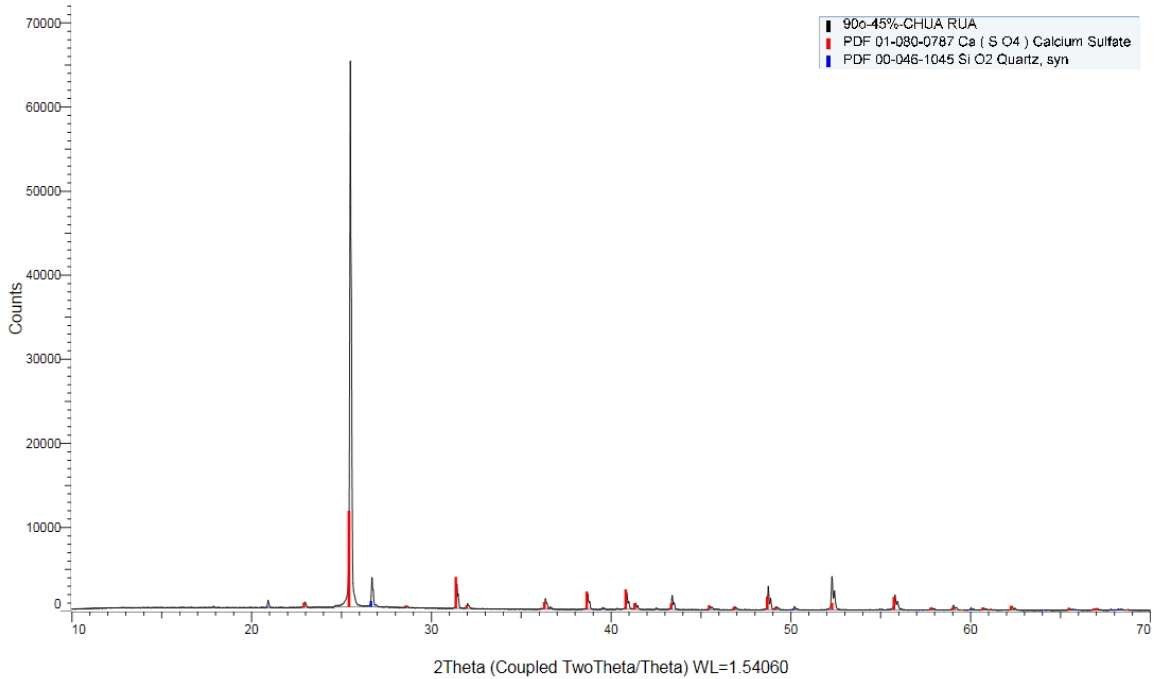
a
5.68000 Å
6.23000 Å
4.93400 Å

b	c	alpha
15.18000 Å	6.51000 Å	
6.98000 Å	6.97000 Å	
10.76100 Å	8.53300 Å	

beta	gamma	Volume	Density
118.400 °		493.75 Å³	2.316 g/cm³
		303.09 Å³	2.983 g/cm³
92.290 °		452.70 Å³	2.550 g/cm³

PL. Hình 1.2b: Phổ XRD của PG sau xử lý 90°C-45% axit sunphuric

## (Coupled TwoTheta/Theta)



## Pattern List #1

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB
1	■	90α-45% CHUA RUA.brml #1	Calcium Sulfate	Ca ( S O4 )	Orthorhombic	1.750
2	■	90α-45% CHUA RUA.brml #1	Quartz, syn	Si O2	Hexagonal	3.410

S-Q	Wavelength
96.9 %	1.54060 Å
3.1 %	1.54060 Å

Space Group	a
Bmmb (63)	6.99200 Å
P3221 (154)	4.91344 Å

b	c	alpha	beta	gamma
6.99900 Å	6.24000 Å			
	5.40524 Å			

Volume	Density
305.37 Å <sup>3</sup>	2.961 g/cm <sup>3</sup>
113.01 Å <sup>3</sup>	2.660 g/cm <sup>3</sup>

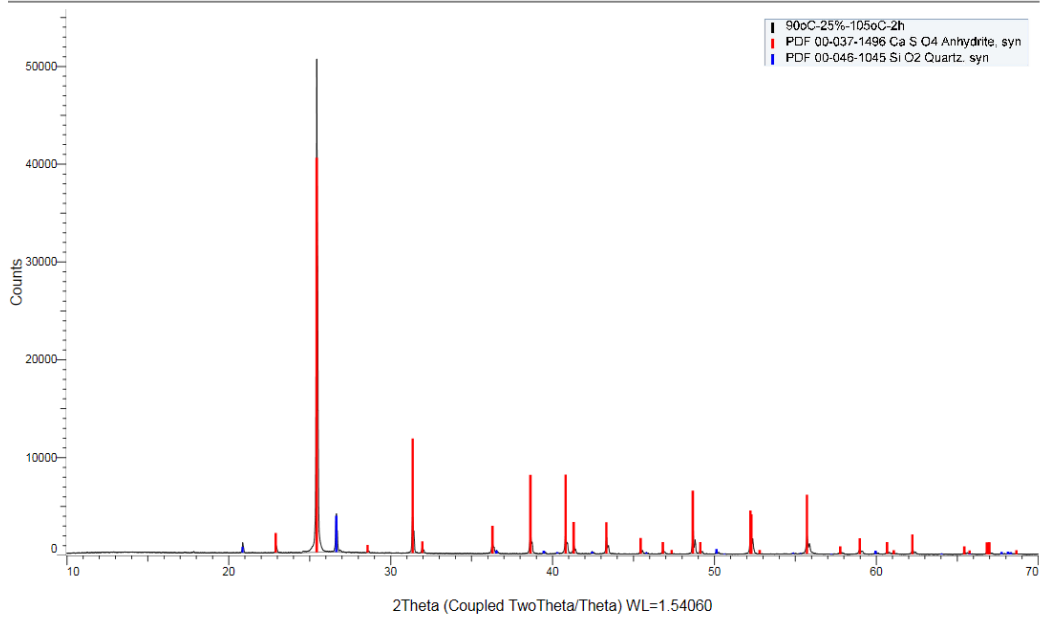
## Element List #1

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Element	Z	Element Name
Yes	■	■	1	O [8] - Oxygen	Element List #1	O	8	Oxygen
Yes	■	■	2	Si [14] - Silicon	Element List #1	Si	14	Silicon
Yes	■	■	3	S [16] - Sulphur	Element List #1	S	16	Sulphur
Yes	■	■	4	Ca [20] - Calcium	Element List #1	Ca	20	Calcium

Oxide	Conc. SQD	Delta	Status
Oxygen	47.2 %	n.a.	Both
SiO2	1.4 %	n.a.	Both
SO3	22.8 %	n.a.	Both
CaO	28.5 %	n.a.	Both

PL.Hình 1.2c: Phổ XRD của PG sau xử lý với axit sunphuric 25%, ở 90°C, sấy 105°C trong 2 giờ

(Coupled TwoTheta/Theta)



### Pattern List #1

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	■	90oC-25%-105oC-2h.brml #1	Anhydrite, syn	Ca S O4	Orthorhombic	(1)	97.4 %
2	■	90oC-25%-105oC-2h.brml #1	Quartz, syn	Si O2	Hexagonal	3.410	2.6 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	Bmmb (63)
1.54060 Å	P3221 (154)

a
6.99330 Å
4.91344 Å

b	c	alpha	beta	gamma
7.00170 Å	6.24110 Å			
	5.40524 Å			

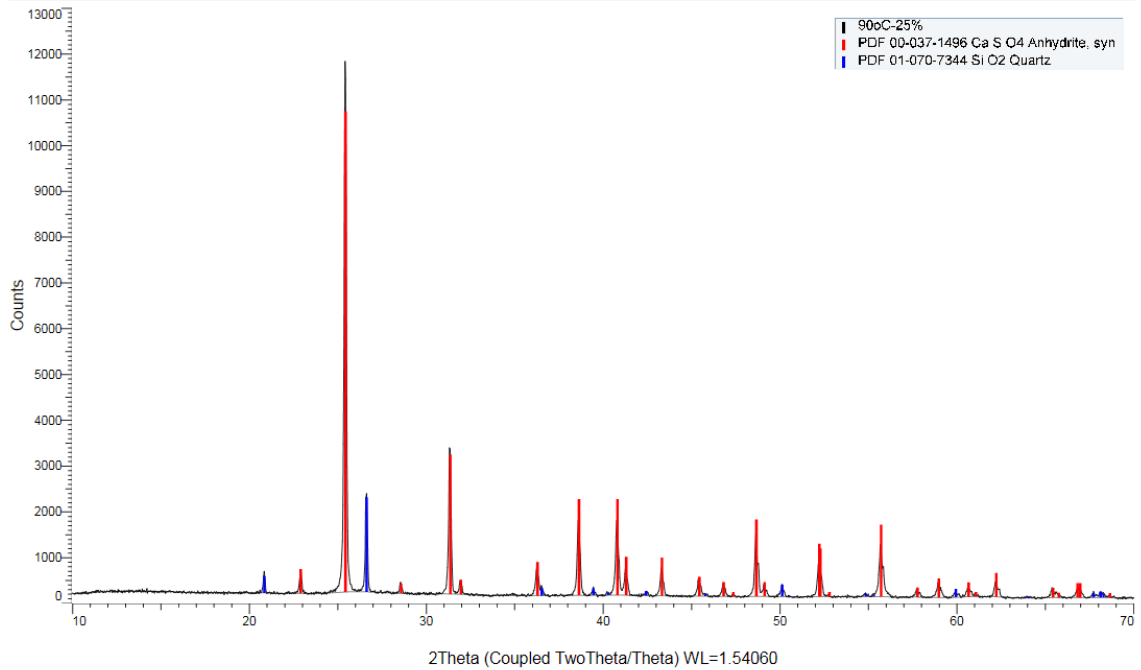
Volume	Density
305.60 Å³	2.959 g/cm³
113.01 Å³	2.660 g/cm³

### Element List #1

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Element	Z	Element Name
Yes	■	■	1	O [8] - Oxygen	Element List #1	O	8	Oxygen
Yes	■	■	2	Si [14] - Silicon	Element List #1	Si	14	Silicon
Yes	■	■	3	S [16] - Sulphur	Element List #1	S	16	Sulphur
Yes	■	■	4	Ca [20] - Calcium	Element List #1	Ca	20	Calcium

Oxide	Conc. SQD	Delta	Status
Oxygen	47.2 %	n.a.	Both
SiO2	1.2 %	n.a.	Both
SO3	22.9 %	n.a.	Both
CaO	28.7 %	n.a.	Both

## (Coupled TwoTheta/Theta)



PL. Hình 1.2d: Phổ XRD của PG sau xử lý với sunphuric 90°C-25% axit sunphuric

## Pattern List #1

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	■	90oC-25%.brml #1	Anhydrite, syn	Ca S O4	Orthorhombic	(1)	93.9 %
2	■	90oC-25%.brml #1	Quartz	Si O2	Hexagonal	3.050	6.1 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	Bmmb (63)
1.54060 Å	P3221 (154)

a
6.99330 Å
4.91458 Å

b	c	alpha	beta	gamma
7.00170 Å	6.24110 Å			
	5.40649 Å			

Volume	Density
305.60 Å <sup>3</sup>	2.959 g/cm <sup>3</sup>
113.09 Å <sup>3</sup>	2.647 g/cm <sup>3</sup>

## Element List #1

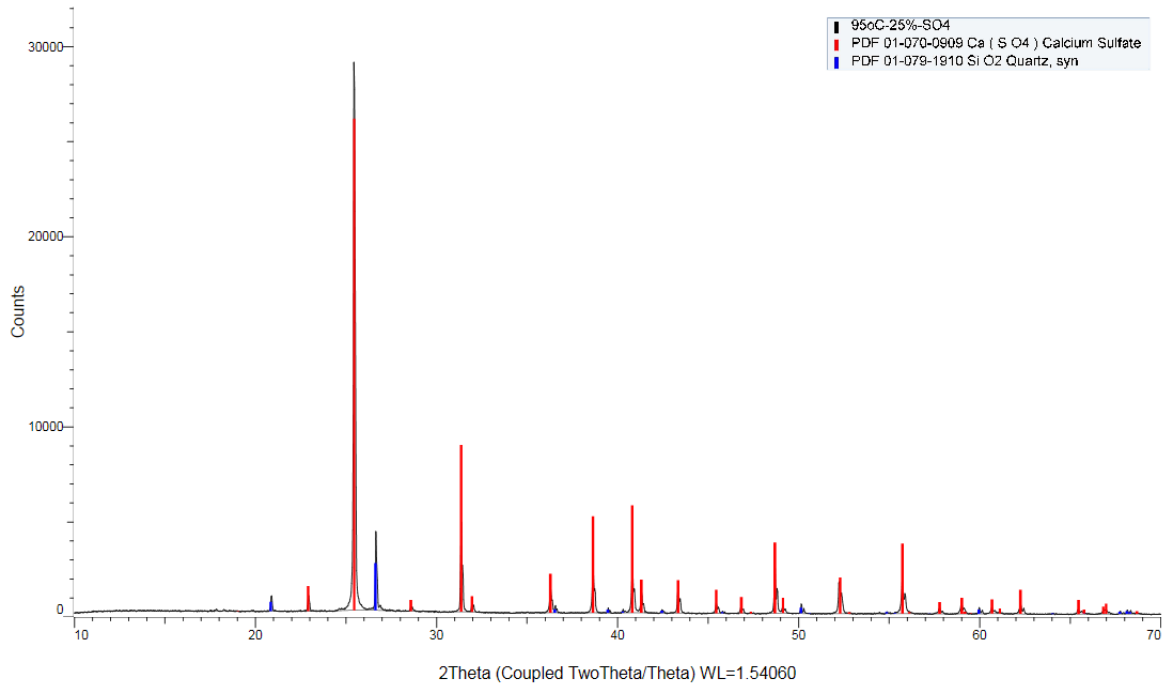
Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Element	Z	Element Name
Yes	■	■	1	O [8] - Oxygen	Element List #1	O	8	Oxygen
Yes	■	■	2	Si [14] - Silicon	Element List #1	Si	14	Silicon
Yes	■	■	3	S [16] - Sulphur	Element List #1	S	16	Sulphur
Yes	■	■	4	Ca [20] - Calcium	Element List #1	Ca	20	Calcium

Oxide	Conc. SQD	Delta	Status
Oxygen	47.4 %	n.a.	Both
SiO2	2.8 %	n.a.	Both
SO3	22.1 %	n.a.	Both
CaO	27.7 %	n.a.	Both



PL. Hình 1.2e: Phổ XRD của PG sau xử lý với axit sunphuric 95°C-25% axit sunphuric

(Coupled TwoTheta/Theta)



### Pattern List #1

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	■	95°C-25%-SO4.brml #1	Calcium Sulfate	Ca ( S O4 )	Orthorhombic	1.740	94.8 %
2	■	95°C-25%-SO4.brml #1	Quartz, syn	Si O2	Hexagonal	3.070	5.2 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	Bmmb (63)
1.54060 Å	P3121 (152)

a
6.99200 Å
4.91400 Å

b	c	alpha	beta	gamma
6.99900 Å	6.24000 Å			
	5.40600 Å			

Volume	Density
305.37 Å³	2.961 g/cm³
113.05 Å³	2.648 g/cm³

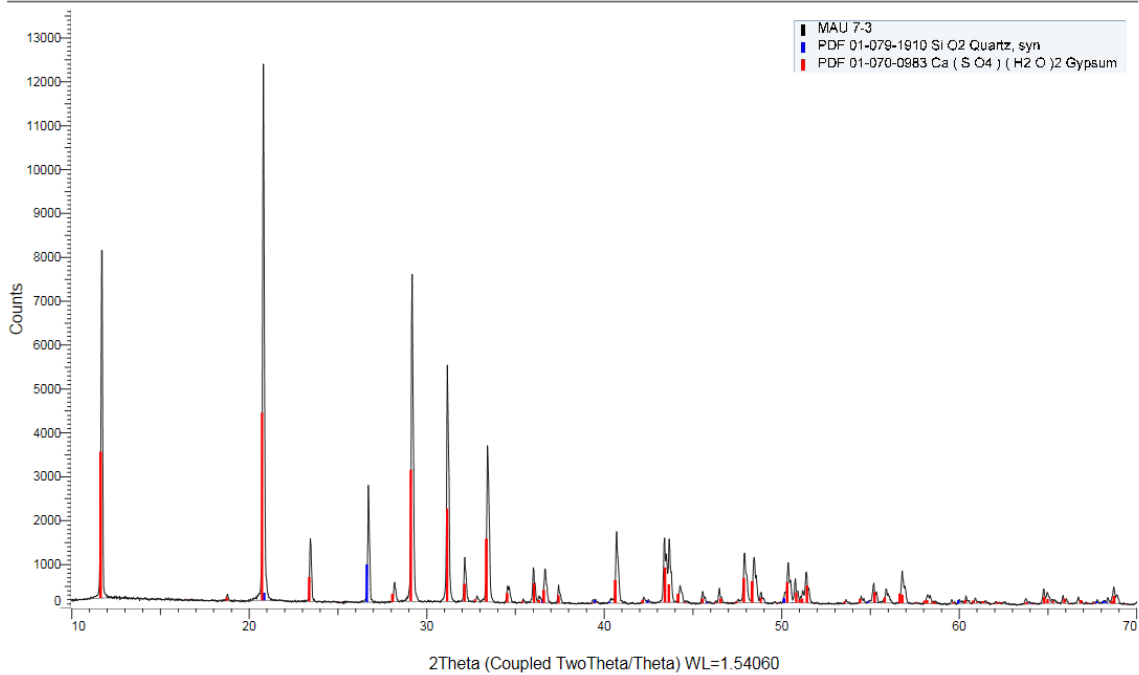
### Element List #1

Show	Icon	Color	Index	Name	Parent	Element	Z	Element Name
Yes	■	■	1	O [8] - Oxygen	Element List #1	O	8	Oxygen
Yes	■	■	2	Si [14] - Silicon	Element List #1	Si	14	Silicon
Yes	■	■	3	S [16] - Sulphur	Element List #1	S	16	Sulphur
Yes	■	■	4	Ca [20] - Calcium	Element List #1	Ca	20	Calcium

Oxide	Conc. SQD	Delta	Status
Oxygen	47.3 %	n.a.	Both
SiO2	2.4 %	n.a.	Both
SO3	22.3 %	n.a.	Both
CaO	27.9 %	n.a.	Both

PL. Hình 1.2f: Phổ XRD của mẫu PG sau xử lý 10% sunphuric, nhiệt độ thường

PHONG HOA PHAN TICH



Pattern List : MAU 7-3

Index	Color	Scan	Compound Name	Formula	System	I/Ic DB	S-Q
1	■	MAU 7-3.brml #1	Quartz, syn	Si O2	Hexagonal	3.070	10.3 %
2	■	MAU 7-3.brml #1	Gypsum	Ca ( S O4 ) ( H2 O )2	Monoclinic	1.760	89.7 %

Wavelength	Space Group
1.54060 Å	P3121 (152)
1.54060 Å	I2/c (15)

a
4.91400 Å
5.67000 Å

b	c	alpha
	5.40600 Å	
15.20100 Å	6.53300 Å	

beta	gamma	Volume	Density
		113.05 Å <sup>3</sup>	2.648 g/cm <sup>3</sup>
118.600 °		494.37 Å <sup>3</sup>	2.313 g/cm <sup>3</sup>

PL. Bảng 2.1: Số liệu tổng hợp  $\text{Ca(OH)}_2$  từ  $\text{PG}_{\text{tiền xử lý}}$  dùng để thu nhận nano, micro  $\text{CaCO}_3$

Mê	Ngày thực hiện	khối lượng PG (g)	V $\text{H}_2\text{O}$ (ml)	khối lượng NaOH (g)	V $\text{H}_2\text{O}$ (ml)	Tốc độ khuấy rpm)	thời gian (h)	m giấy lọc (g)	khối lượng $\text{Ca(OH)}_2$ (g)	Khối lượng giấy lọc (g)	cặn đen (g)
1	29/4	50,11	100	25,0012	250	350	3	2,0636	24,7901	1,38	7,2976
2	04/5	50,07	100	25,02	250	350	3	-	17,9945	-	11,5696
3	05/5	50,02	200	25,1	250	350	3	1,8625	18,6285	1,1504	12,8701
4	07/5	50,13	100	25,02	250	350	3	1,3999	18,5017	1,4613	9,4704
5	08/5	50,15	100	25,05	250	350	3	1,5175	18,6774	1,3501	9,9138
6	13/5	50	100	25,08	250	350	3	1,5078	21,6445	1,5807	7,4436
7	14/5	50	200	25,07	250	350	3	1,4906	13,853	1,4229	12,842
8	15/5	50,13	100	25,16	250	350	3	1,3954	23,4166	1,3617	6,4849
9	26/6	53,0668	100	25,8397	250	350	3	1,371	23,1211	1,322	6,351
	Tổng	<b>400,61</b>							180,6274		84,213
	%								45,1%		21,02%

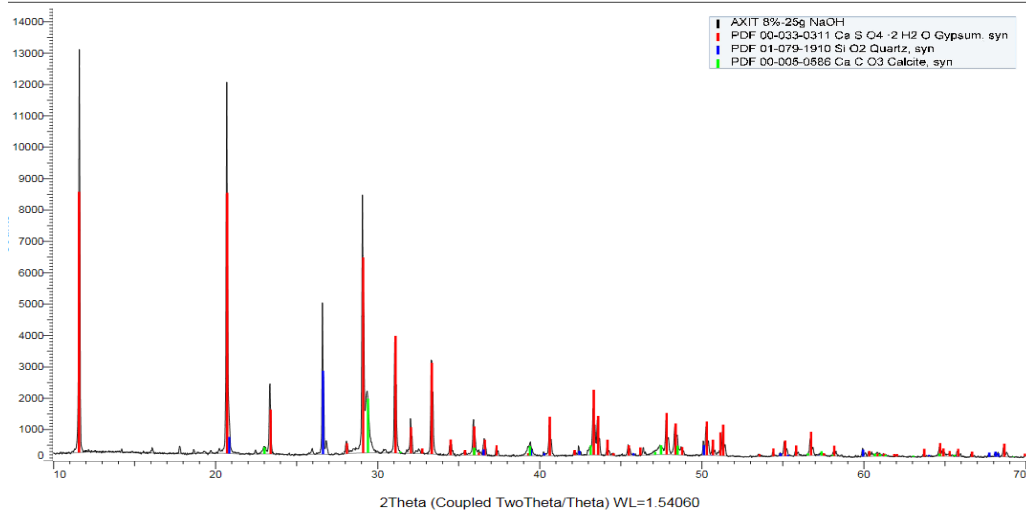
PL. Bảng 2.2. Điều kiện thí nghiệm tổng hợp CaCO<sub>3</sub> kích thước nanomet, micromet

TN	Điều kiện thí nghiệm		
	Nồng độ	Tốc độ khí	Nhiệt độ
20	0,1 M	60	60
12	0,3 M	60	60
6	0,1 M	60	28
25	0,057 M	90	44
26	0,543 M	90	44
10	0,3 M	60	28
24	0,1 M	120	28
19	0,3 M	90	24
17	0,3 M	126	44
9	0,3 M	60	28
16	0,3 M	90	63
13	0,5 M	60	60
14	0,5 M	60	60
TM			
21	0,1 M	120	60
11	0,5 M	60	28
22	0,5 M	120	60
7	0,1 M	60	28
23	0,5 M	120	28
15	0,3 M	90	44
18	0,3 M	54	44

PL. Bảng 2.3: Kết quả đánh giá SiO<sub>2</sub> và CaCO<sub>3</sub> trên XRD, SEM

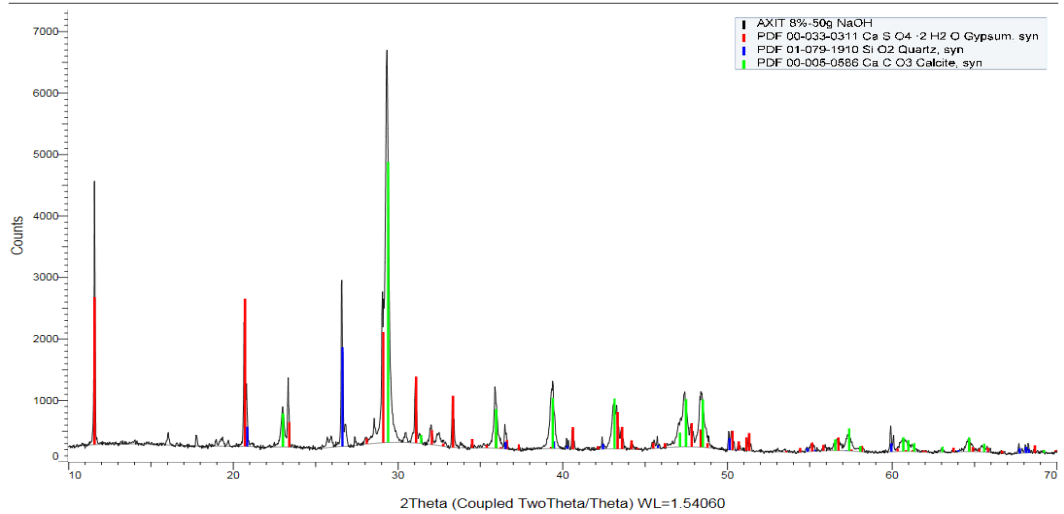
Thí nghiệm	Điều kiện			Thành phần %		Kích thước XRD (nm)	Kích thước trên SEM (nm)
	Nồng độ (M)	tốc độ sục (ml/phút)	Nhiệt độ (°C)	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>		
8	0,1	60	28				
9	0,3	60	28				
11	0,5	60	28				
20	0,1	60	60	87,7	12,3	55,90	
12	0,3	60	60				
13	0,5	60	60				
19	0,3	90	25	89,6	10,4	40,28	
16	0,3	90	64	81,7	18,3	54,12	
15	0,3	90	44	82,8	17,2	45,65	100-1000
17	0,3	126	44				
18	0,3	54	44	88,9	11,1	52,75	
21	0,1	120	60				
22	0,5	120	60				
24	0,1	120	28				
23	0,5	120	28				
<b>25</b>	<b>0,06</b>	<b>90</b>	<b>44</b>	<b>81,7</b>	<b>18,3</b>	<b>46,16</b>	<b>50-200</b>
26	0,54	90	44	82,7	17,3	44,41	200-1000
27	0,5	90	44				

PL. Hình 3.1. Phổ XRD mẫu M21



## PL. Hình 3.2. Phổ XRD mẫu M22

## PHÒNG HÓA PHÂN TÍCH



PL. Bảng 4.1. Kết quả thử nghiệm thời gian đông kết, cường độ nén mẫu C1a và C1 lọc tại công ty TCDV



CÔNG TY CỔ PHẦN THẠCH CAO ĐÌNH VŨ  
DINH VU GYPSUM JOINT STOCK COMPANY

Địa chỉ: Lô GI-7, Khu Kinh tế Đình Vũ, Phường Đông Hải 2, Quận Hải An, Thành phố Hải Phòng  
ĐT: 0225 3262705 - Fax: 0225 3262707 - Email: thachcaodinhvu@gmail.com

## KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM MẪU XI MĂNG

TT	Tên mẫu	Cấp phối (%)		Nước TC (%)	Thời gian đông kết		Cường độ nén			Ghi chú
		Clinker	Thạch cao		Bắt đầu (phút)	Kết thúc (phút)	3 ngày (Mpa)	7 ngày (Mpa)	28 ngày (Mpa)	
	TCTN - TL (14)	96.00	4.00	30.00	120	160	27.30	32.88	50.55	
1	M1	95.30	4.50	30.50	130	170	25.18	32.85	49.94	
2	M2	95.30	4.50	30.25	130	170	24.80	32.17	45.39	

Hải Phòng, ngày 17 tháng 07 năm 2019.

TP KCS

Hà Văn Dũng

NGƯỜI THỬ NGHIỆM

Vũ Đình Thái

Kí hiệu gửi mẫu M1: mẫu C1a

Kí hiệu gửi mẫu M2: C1 lọc

PL.Bảng 4.2. Phiếu kết quả thử nghiệm tính chất hóa học mẫu sau xử lý C1a- Viện VLXD



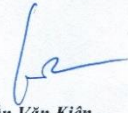

 <b>BỘ XÂY DỰNG</b> <b>VIỆN VẬT LIỆU XÂY DỰNG</b> PHÒNG THÍ NGHIỆM VILAS 003 (ISO/IEC 17025:2005) - TRUNG TÂM KIỂM ĐỊNH VẬT LIỆU XÂY DỰNG VIET NAM INSTITUTE FOR BUILDING MATERIALS (VIBM) VILAS 003 LABORATORY - INSPECTION CENTER FOR BUILDING MATERIALS Địa chỉ (Address): 235 Đường Nguyễn Trãi, P. Thanh Xuân Trung, Q. Thanh Xuân, TP Hà Nội Điện thoại (Tel): 024 38582216; Fax: 024 38581112; Email: center@vilas003@gmail.com; Website: www.vibm.vn				
<b>PHIẾU KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM</b> <b>TEST REPORT</b> Số (No) <u>5449</u> /VLXD-TTKD				
1. Cơ quan gửi mẫu (Client): Viện Hóa học hợp chất thiên nhiên - Viện Hàn lâm khoa học công nghệ Việt Nam 2. Loại mẫu (Kind of sample): Mẫu thạch cao sau xử lý 3. Số phiếu kế hoạch (Req No): 1303VILASKD 4. Ngày nhận mẫu (Date of received sample): 22/05/2019				
<b>KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM</b> <b>TEST RESULT</b>				
STT (No)	Tên chỉ tiêu (Characteristics)	Đơn vị (Unit)	Kết quả (Results)	Phương pháp thử (Test methods)
1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> tổng	%	0,37	TCVN 11833: 2017 (*)
2	F tổng	%	0,00	
4	SO <sub>3</sub>	%	40,82	TCVN 8654: 2011 (*)
6	CaSO <sub>3</sub> .2H <sub>2</sub> O	%	86,96	
Hà Nội, ngày (Date) 05/06/2019				
 <b>PHÓ VIỆN TRƯỞNG</b> <b>Nguyễn Văn Huỳnh</b>		Cán bộ phân tích (Tested by): Thu - Minh - Thảo - Liên PTN Vilas 003- Trung tâm Kiểm định VLXD Vilas 003- Inspection Center for BIM  <b>Cao Tiên Phú</b>		
<b>Ghi chú (Note):</b> - Mẫu do khách hàng gửi đến phòng thí nghiệm VILAS 003-Viện Vật liệu xây dựng. Tên cơ quan gửi mẫu, tên mẫu thử. Phiếu kết quả thử nghiệm do khách hàng đặt. (Samples were sent to lab VILAS 003-VIBM. Name of client and sample as client's request) - Kết quả thử nghiệm chỉ có giá trị với mẫu. Không được sao trích một phần Phiếu kết quả này khi không được đồng ý bằng văn bản của phòng thí nghiệm VILAS 003. (The test report valid for sample only. This test report shall not reproduced or used, without the written approval of VILAS 003). - Viện VILAS 003 không bao gồm phép thử dấu (*). The VILAS003 is not used for (*) test methods.				




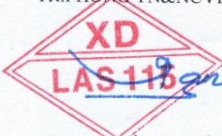


PL Bảng 4.3. Phiếu kết quả kiểm nghiệm vữa xi măng dùng mẫu C1a-VVLXD

 <b>BỘ XÂY DỰNG</b> <b>VIỆN VẬT LIỆU XÂY DỰNG</b> PHÒNG THÍ NGHIỆM VILAS 003 (ISO/IEC 17025:2005) - TRUNG TÂM KIỂM ĐỊNH VẬT LIỆU XÂY DỰNG VIET NAM INSTITUTE FOR BUILDING MATERIALS (VIBM) VILAS 003 LABORATORY - INSPECTION CENTER FOR BUILDING MATERIALS Địa chỉ (Address): 235 đường Nguyễn Trãi, P. Thanh Xuân Trung, Q. Thanh Xuân, TP. Hà Nội Điện thoại (Tel): 024 38542218, Fax: 024 38581112, Email: center@vilas003@gmail.com, Website: www.vibm.vn				
<b>PHIẾU KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM</b> <b>TEST REPORT</b> Số (No) <u>672</u> .../VLXD-TTKD				
1. Cơ quan gửi mẫu (Client): Viện Hóa học hợp chất thiên nhiên – Viện Hàn lâm Khoa học công nghệ Việt Nam 2. Loại mẫu (Kind of sample): Mẫu thạch cao sau xử lý 3. Số phiếu kế hoạch (Reg.No): 1303/VILASKD 4. Ngày nhận mẫu (Date of received sample): 22/05/2019				
<b>KẾT QUẢ THỬ NGHIỆM</b> <b>TEST RESULT</b>				
STT (No)	Tên chỉ tiêu (Characteristics)	Đơn vị (Unit)	Kết quả (Results)	Phương pháp thử (Test methods)
1	Mức tăng lượng nước tiêu chuẩn so với xi măng đối chứng	%	0,5	TCVN 11833: 2017 (*)
2	Chênh lệch thời gian kết thúc đông kết so với xi măng đối chứng	h	0,33phút	
3	Mức giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng	%		
	- 3 ngày ± 45phút		- 5,8	
	- 28 ngày ± 8h		6,2	
4	Mức giảm độ lưu động của vữa xi măng so với xi măng đối chứng	%	1,2	
5	Độ ổn định thể tích, phương pháp Le Châtelier (Soundness)		Không đổi so với mẫu đối chứng	TCVN 6017: 2015
Hà Nội, ngày (Date): 03/07/2019				
Cán bộ phân tích (Tested by): Luân - Bình  PTN Vilas 003- Trung tâm Kiểm định VLXD Vilas 003- Inspection Center for BM				
 <b>PHÓ VIỆN TRƯỞNG</b> <b>Nguyễn Văn Huỳnh</b>		 <b>Cao Tiến Phú</b>		
<b>Ghi chú (Notes):</b> - Mẫu do khách hàng gửi đến phòng thí nghiệm VILAS 003-Viện Vật liệu xây dựng. Tên cơ quan gửi mẫu, tên mẫu trên Phiếu kết quả thử nghiệm do khách hàng đặt. (Samples were sent to lab VILAS 003-VIBM. Name of client and sample as client's request). - Kết quả thử nghiệm chỉ có giá trị với mẫu. Không được sao trích một phần Phiếu kết quả này khi không được đồng ý bằng văn bản của phòng thí nghiệm VILAS 003. (The test report valid for sample only. This test report shall not reproduced except in full, without the written approval of VILAS 003). - Dấu VILAS 003 không bao gồm phương pháp thử dấu (*). The VILAS 003 symbol not used for (*) test methods.				

PL.Bảng 4.4a. Kết quả thí nghiệm tại phòng lab 115

		TRƯỜNG ĐẠI HỌC XÂY DỰNG NATIONAL UNIVERSITY OF CIVIL ENGINEERING PHÒNG THÍ NGHIỆM VÀ NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU XÂY DỰNG LAS-115 LABORATORY FOR TESTING AND STUDYING OF BUILDING MATERIALS ĐT: 0243 8692555		
Số:19040416/KQ	<b>KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM</b>		Ngày 04-04-2019	
Cơ quan yêu cầu TN:	VIỆN HÀN LÂM KHCN VIỆT NAM – ĐỀ TÀI TĐ 20-17 – VIỆN HÓA HỌC CÁC HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN			
Địa chỉ:	SỐ 18 HOÀNG QUỐC VIỆT – P. NGHĨA ĐỒ - Q. CẦU GIẤY – TP. HÀ NỘI			
Chủng loại mẫu:	MẪU THẠCH CAO PHOSPHO			
Yêu cầu thí nghiệm:	Kiểm tra một số chỉ tiêu chất lượng.			
Ngày gửi mẫu:	05-03-2019			
Người lấy mẫu:	Mẫu do cơ quan yêu cầu thí nghiệm lấy và mang đến			
KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM				
STT	Chỉ tiêu thử nghiệm xi măng của thạch cao phospho	Đơn vị	Kết quả	Phương pháp thử
1	Mức tăng lượng nước tiêu chuẩn so với xi măng đối chứng	%	0,3	TCVN6017:2015
2	Chênh lệch thời gian kết thúc đông kết so với xi măng đối chứng	h	0,5	TCVN6017:2015
3	Độ ổn định thể tích thử theo khuôn Le Chatelier so với đối chứng		Không đổi	TCVN6017:2015
4	Mức giảm cường độ nén so với xi măng đối chứng			TCVN6016:2011
	- 3 ngày ± 45 min	%	2	
	- 28 ngày ± 8 h	%	2	
5	Mức giảm độ lưu động của vữa xi măng so với đối chứng	%	2	TCVN3121-3:2003
6	Mức ăn mòn cốt thép so với đối chứng	-	Không thay đổi	Phụ lục B TCVN 11833:2017
7	Tương thích giữa xi măng, phụ gia giảm nước, so đối chứng	-		Phụ lục C TCVN 11833:2017
	- Mức giảm độ lưu động của hồ xi măng sau trộn	%	5	
	- Mức tăng tổn thất độ lưu động của hồ xi măng sau 60 min	%	3	
<b>Ghi chú:</b>				
TR. PHÒNG TN&NCVL		NGƯỜI THÍ NGHIỆM		NGƯỜI KIỂM TRA
 TS. Văn Việt Thiên Ân		 KS. Trần Văn Kiên		 ThS. Nguyễn Văn Bình
1- Các kết quả ghi trong phiếu này chỉ có giá trị đối với mẫu do khách hàng gửi đến. 2- Không được trích sao một phần kết quả thí nghiệm này nếu không có sự đồng ý của PTN.				

## PL.Bảng 4.4b. Kết quả thí nghiệm tại phòng lab 115

 TRƯỜNG ĐẠI HỌC XÂY DỰNG NATIONAL UNIVERSITY OF CIVIL ENGINEERING <b>PHÒNG THÍ NGHIỆM VÀ NGHIÊN CỨU VẬT LIỆU XÂY DỰNG LAS-115</b> LABORATORY FOR TESTING AND STUDYING OF BUILDING MATERIALS ĐT: 0243 8692555				
Số:19040415/KQ		<b>KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM</b>		Ngày 04-04-2019
Cơ quan yêu cầu TN: <b>VIỆN HÀN LÂM KHCN VIỆT NAM – ĐỀ TÀI TD 20-17 – VIỆN HÓA HỌC CÁC HỢP CHẤT THIÊN NHIÊN</b> Địa chỉ: SỐ 18 HOÀNG QUỐC VIỆT – P. NGHĨA ĐỒ - Q. CẦU GIẤY – TP. HÀ NỘI Chung loại mẫu: MẪU THẠCH CAO PHOSPHO Yêu cầu thí nghiệm: Kiểm tra một số chỉ tiêu chất lượng. Ngày gửi mẫu: 05-03-2019 Người lấy mẫu: Mẫu do cơ quan yêu cầu thí nghiệm lấy và mang đến				
KẾT QUẢ THÍ NGHIỆM				
STT	Chi tiêu xét nghiệm mẫu thạch cao phospho	Đơn vị	Kết quả	Phương pháp thử
1	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	%	87	TCVN 9807:2013
2	Hàm lượng ( $\text{P}_2\text{O}_5$ hòa tan)	%	0,03	Phụ lục A TCVN 11833:2017
3	Hàm lượng $\text{P}_2\text{O}_5$ tổng	%	0,3	Phụ lục A TCVN 11833:2017
4	Hàm lượng ( $\text{F}$ hòa tan)	%	0,008	Phụ lục A TCVN 11833:2017
5	Hàm lượng fluoride tổng ( $\text{F}$ tổng), không lớn hơn	%	0,1	Phụ lục A TCVN 11833:2017
6	Độ pH		6,5	TCVN 9339:2012
7	Độ ẩm	%	8%	TCVN9807:2013
8	Chỉ số hoạt độ phóng xạ an toàn (I), không lớn hơn		KPH	Phụ lục D TCVN 11833:2017
<b>Ghi chú:</b>				
TR.PHÒNG TN&NCVL		NGƯỜI THÍ NGHIỆM		NGƯỜI KIỂM TRA
 TS. Văn Việt Thiên Ân		 K.S. Trần Văn Kiên		 Th.S. Nguyễn Văn Bình
1- Các kết quả ghi trong phiếu này chỉ có giá trị đối với mẫu do khách hàng gửi đến. 2- Không được trích sao một phần kết quả thí nghiệm này nếu không có sự đồng ý của PTN.				

PHỤ LỤC ẢNH THÍ NGHIỆM TẠI PHÒNG THÍ NGHIỆM INPC VÀ DAPI





