

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 PHÓT PHO VÀ BƯỚC ĐẦU ỨNG
DỤNG ĐỂ LÀM PHỤ GIA XI MĂNG**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC

Mã số: 9.52.03.01

Hà Nội - 2023

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học 1: PGS.TS. Ngô Kim Chi

Người hướng dẫn khoa học 2: GS.TS. Trần Đại Lâm

Phản biện 1: PGS.TS. Nguyễn Thị Hà

Phản biện 2: PGS.TS. Nguyễn Quang Tùng

Phản biện 3: PGS.TS. Tạ Hồng Đức

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện, họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 14 giờ 00, ngày 17 tháng 02 năm 2023

Có thể tìm hiểu luận án tại:

- Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
- Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Bã thải thạch cao photpho (PG) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất H_3PO_4 . Lượng bã thải PG tồn đọng tại bãi thải và các nhà máy gây thiếu diện tích sản xuất và khả năng gây sự cố môi trường do tràn bãi thải, xử lý PG vẫn là vấn đề nóng trên thế giới. Tại Việt Nam hơn 10 triệu tấn bã thải PG tại các bãi chứa, và mỗi năm Việt Nam có khoảng gần 3 triệu tấn bã thải PG thải ra từ quá trình sản xuất phân bón hóa chất của các nhà máy DAP Đình Vũ, DAP Lào Cai và Bắc Giang. 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, các tạp chất này cần xử lý trước khi đưa vào ứng dụng trong vật liệu xây dựng. Hàm lượng canxi sunphat trong PG cao nên thường đưa vào tái sử dụng cho mục đích xây dựng, nhưng tỉ lệ tái sử dụng chỉ chiếm dưới 15% trên toàn thế giới.

Nghiên cứu xử lý và tăng cường khả năng tái chế PG trong lĩnh vực xây dựng và tổng hợp vật liệu tái chế mới vẫn luôn thu hút sự quan tâm của rất nhiều nhà khoa học trên toàn thế giới và tại Việt Nam, 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.

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 Châu Âu thì tổng photpho cần tối thiểu là 0,4%. Đặc biệt, loại bỏ photpho đồng kết tủa có trong PG cần môi trường hoà tách axit để loại bỏ P dạng này cho phép nồng độ P_2O_5 tổng số đạt yêu cầu và tạp chất hữu cơ, silic trong PG đạt các mức yêu cầu làm vật liệu xây dựng như phụ gia xi măng, nguyên liệu sản xuất thạch cao. PG sau xử lý axit được tiếp tục xử lý khí CO_2 để chuyển hóa PG sang nano $CaCO_3$, ứng dụng làm phụ gia xi măng với mục đích cải thiện tính chất cơ lý của xi măng.

Từ những vấn đề trên, để tăng cường cơ sở khoa học để đưa bã thải thạch cao 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”***.

2. Mục tiêu nghiên cứu của luận án

+ 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 khác.

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

3. Nội dung nghiên cứu của luận án

+ Nghiên cứu đặc điểm, thành phần hóa học bã thải PG cũ lấy trên bãi chôn lấp ($\text{PG}_{\text{cũ}}$), và bã thải PG mới phát sinh trên dây chuyền ($\text{PG}_{\text{mới}}$) của nhà máy phân bón DAP1 và DAP2.

+ Nghiên cứu tối ưu hóa loại bỏ photpho trong bã thải PG lấy trên bãi của nhà máy DAP1 ($\text{PG}_{\text{cũ}}$) làm phụ gia xi măng đáp ứng theo TCVN 11833:2017.

+ Nghiên cứu thu nhận CaCO_3 kích thước nanomet, micromet từ PG trên bãi ($\text{PG}_{\text{cũ}}$) sau khi loại bỏ tạp chất.

+ Nghiên cứu xử lý bã thải mới ($\text{PG}_{\text{mới}}$), bước đầu nghiên cứu ứng dụng bã thải $\text{PG}_{\text{mới}}$ 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

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

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

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

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

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

1.7. Cacbonat hóa PG thu nhận nano, micro CaCO_3

CHƯƠNG 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

Đánh giá khảo sát bã thải thạch cao mới phát sinh ($\text{PG}_{\text{mới}}$) và bã thải thạch cao photpho bãi lùa chứa ($\text{PG}_{\text{cũ}}$) của nhà máy DAP1, DAP2.

Đối tượng nghiên cứu xử lý tạp chất: Sử dụng $\text{PG}_{\text{cũ}}$ nhà máy DAP1 để nghiên cứu xác định các thông số tối ưu trong quá trình loại bỏ tạp

chất, ứng dụng thạch cao sau xử lý làm phụ gia xi măng thử theo TCVN11833:2017 và thu nhận nano, microCaCO_3 từ PG sạch sau xử lý. Sử dụng PG_{mới} của DAP1 nghiên cứu quá trình đồng thời loại bỏ tạp chất và cacbonat hóa PG.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Phương pháp xác định P_2O_5 hòa tan

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_4^{3-} với vanadatmolipdat, màu vàng càng đậm nồng độ P càng cao. KH_2PO_4 được dùng làm chất chuẩn. Mẫu được đo quang ở bước sóng 420nm, chỉ thị vanadat-molipdat.

2.2.2. Phương pháp xác định P_2O_5 tổng số

PG được phá theo TCVN 8563:2010 chuyển về dạng PO_4^{3-} và phân tích theo phương pháp so quang với chỉ thị vanadat-molipdat ở bước sóng 420nm, theo APHA 4500.P

2.2.3. Phương pháp xác định hàm ẩm

Hàm ẩm mẫu PG trước và sau xử lý được tính dựa trên chênh lệch khối lượng của mẫu ở 105°C khi mẫu được sấy đến khối lượng không đổi và cân.

2.2.4. Phương pháp xác định hàm lượng nước liên kết

Hàm lượng nước liên kết trong PG trước và sau xử lý được tính trên chênh lệch khối lượng của mẫu ở 215°C khi mẫu được sấy đến khối lượng không đổi và cân. Tham khảo theo TCVN 8564:2011.

2.2.5. Phương pháp xác định hàm lượng SO_3 tổng số

Phá mẫu PG với với axit HCl và bổ sung BaCl_2 10% để kết tủa SO_4^{2-} , lọc rửa kết tủa nung mẫu ở 900°C đến khối lượng không đổi và cân, đo sự thay đổi khối lượng của mẫu để tính khối lượng SO_3 thu được.

2.2.6. Phương pháp xác định hàm lượng tổng chất hữu cơ TOC

Oxy hóa chất hữu cơ trong PG bằng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trong môi trường axit sunphuric. Chuẩn độ lượng $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dư bằng muối Mohr.

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

Phá mẫu PG bằng hỗn hợp nước cường thủy ($3\text{HCl}:1\text{HNO}_3$), và đem đo hàm lượng kim loại nặng theo các chỉ tiêu trong QCVN 07:2009 trên máy quang phổ phát xạ plasma (ICP-OES)

2.2.8. Phương pháp huỳnh quang tia X (XRF)

Oxit kim loại 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

2.2.10. Phương pháp xác định hàm lượng F⁻

Hàm lượng 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. Phương pháp 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 xạ trường FESEM

2.2.13. Phương pháp xác định độ an toàn phóng xạ

Mức độ an toàn phóng xạ tự nhiên quy định với vật liệu xây dựng theo TCVN 11833:2017, TCXDVN 397:2007 của mẫu xác định bằng cách: 300 gam mẫu PG được phân tích trên phổ kế gama tại Viện Kỹ thuật hạt nhân và tính toán theo công thức $I = Ra/300 + Tho/200 + K/3000$ và so sánh với TCXDVN397:2007, TCVN 11833:2017

2.2.14. Phương pháp quy hoạch thực nghiệm

Quy hoạch thực nghiệm và tối ưu hóa quá trình công nghệ được áp dụng theo mô hình bậc hai của Box-Willson hoặc Box-Behnken tùy vào từng bài toán cụ thể. Sau khi xây dựng được mô hình ta cần đánh giá sự hội tụ của mô hình thông qua phân tích phương sai. Nếu mô hình hội tụ thì ta xác định được phương trình hồi quy và tiến hành tối ưu hóa thông số công nghệ bằng phương pháp hàm nguyên vọng của Harington (1965). Sử dụng phần mềm Design Expert 11.0 để xây dựng mô hình và tối ưu hóa thông số công nghệ quá trình.

2.2.15. Phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD)

Trong luận án cấu trúc, kích thước tinh thể của vật liệu được phân tích nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8 advance với bức xạ Cu-K α (bước sóng $\lambda=1,5406\text{Ao}$) - Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KHCNVN

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

2.2.17. Phương pháp nghiên cứu định tính CaCO₃ trên UV

Phương pháp nghiên cứu định tính CaCO₃ trên máy UVVIS 1800 tại phòng thí nghiệm Viện Hóa học Hợp chất thiên nhiên.

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

Phương pháp kiểm tra cường độ uốn, nén mẫu vữa: TCVN 6016-2011. Phương pháp kiểm tra thời gian đông kết, và độ ổn định thể tích: TCVN 6017-2015. Xác định độ dẻo tiêu chuẩn, thời gian đông kết và tính ổn định thể tích của thạch cao theo TCVN 4031 : 1985.

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 về hình ảnh 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 phần mềm vẽ đồ thị 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 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.

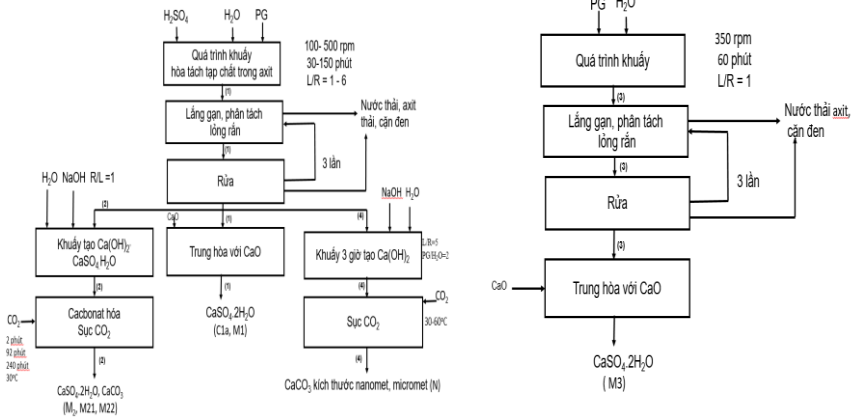
Xử lý mẫu $\text{PG}_{\text{cũ}}$ của DAP1 Hải Phòng chạy theo nhánh số (1) và số (4) (hình 2.3a). Xử lý mẫu $\text{PG}_{\text{mới}}$ của DAP1 Hải Phòng chạy theo nhánh số (1), (2) (hình 2.3a) và đường số (3) (hình 2.3b).

Sơ đồ quá trình nghiên cứu loại bỏ tạp chất trong $\text{PG}_{\text{cũ}}$ theo đường số 1 mục đích thu nhận: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{PG}_{\text{mới}}$ theo đường số (1)+ (2) có các mẫu được kí hiệu M2, M21, M22.

Sơ đồ nghiên cứu thu nhận mẫu $\text{PG}_{\text{mới}}$ sau khi khuấy trong nước theo đường số (3) kí hiệu mẫu M3

Mẫu thu nhận CaCO_3 kích thước nanomet, micromet từ $\text{PG}_{\text{cũ}}$ sau tiền xử lý đi theo đường số (4) kí hiệu là mẫu là N



Hình 2.3. Sơ đồ nghiên cứu xử lý PG tác nhân axit sunphuric(a), nước(b)

2.3.1. Phương pháp nghiên cứu quá trình xử lý P₂O₅ và tạp chất khác

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

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

2.3.1.3. Khảo sát quá trình rửa, trung hòa

2.3.2. Quy hoạch thực nghiệm xử lý P₂O₅ trong PG làm vật liệu xây dựng

2.3.3. Phương pháp thu nhận CaCO₃ kích thước nanomet, micromet

2.3.4. Phương pháp đồng thời tách tạp và cacbonat hóa bã PG_{mới}

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

CHƯƠNG 3. 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 DAPI và DAP2

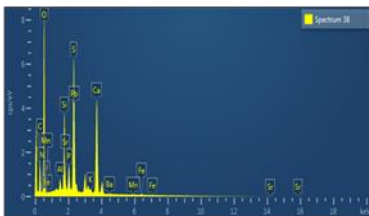
Kết quả nghiên cứu cho thấy rằng PG có hàm lượng CaSO₄.2H₂O trung bình của DAPI là 77,82%, nước liên kết trung bình của DAPI 15,75%. Hàm lượng CaSO₄.2H₂O trung bình của DAP2 là 73,825%, nước liên kết trung bình của DAP2 là 15,255%. Hàm lượng P₂O₅ trung bình trong PG_{mới} và PG_{cũ} của DAPI lần lượt là 1,38 và 1,15%; và của DAP2 lần lượt là 1,42 % và 1,26%. Hàm lượng Flo trung bình trong PG_{mới} và PG_{cũ} của DAPI lần lượt là 1,150 và 1,010%; của DAP2 lần lượt là 1,290 và 1,100 %. Hàm lượng photpho và flo trong mẫu PG lấy tại bãi chôn lấp là thấp hơn so với mẫu trên băng chuyền. Mẫu PG_{cũ} của DAP2 có hàm lượng P₂O₅ cao so với PG_{cũ} DAPI (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 (pH < 2,8), kích cỡ hạt chiếm ưu thế

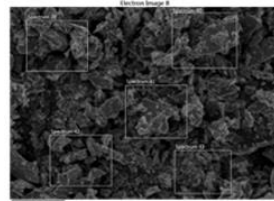
đường kính $<0,045$ mm, cấu trúc tinh thể chủ yếu là hình hộp chữ nhật và dạng sáu cạnh (Hình 3.1b).

Bảng 3.1. Thành phần bã thải PG nhà máy phân bón DAP1, DAP2

TT	Thông số	PG _{mới} DAP1	PG _{cũ} DAP1	TB DAP1	PG _{mới} DAP2	PG _{cũ} DAP2	TB DAP2
1	Âm, %	39,020	25,200	32,110	38,600	27,100	32,850
2	CaSO ₄ .2H ₂ O, %	77,860	77,790	77,825	73,100	74,550	73,825
1	H ₂ O _{kết tinh} , %	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 ₃ , %	36,520	36,200	36,360	33,880	34,460	34,170
6	SiO ₂ , %	10,485	13,21	11,848	10,187	10,550	10,639
7	MnO, %	0,053	0,021	0,037	0,119	0,020	0,070
8	Fe ₂ O ₃ , %	0,195	0,223	0,209	0,229	0,270	0,250
9	Al ₂ O ₃ , %	1,331	0,920	1,126	1,060	0,660	0,860
10	MgO, %	0,230	0,230	0,230	0,240	0,250	0,240
11	P ₂ O ₅ tổng số, %	1,380	1,150	1,265	1,420	1,260	1,340
12	F tổng số, %	1,150	1,010	1,080	1,290	1,100	1,195
13	P ₂ O ₅ hoà tan, %	0,550	0,440	0,495	0,550	0,480	0,515
14	K ₂ O, %	0,260	0,231	0,246	0,204	0,13	0,167
15	TiO ₂ , %	0,192	0,267	0,230	0,180	0,21	0,195
16	SrO, %	0,09	0,182	0,136	0,084	0,183	0,134
17	Y ₂ O ₃ , %	0,010	0,022	0,016	0,010	0,001	0,006
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



(a)



(b)

Hình 3.1. Phổ EDX và SEM của mẫu bã thải PC_{cũ} DAP1 trước xử lý

3.1.2. Các dạng photpho đồng kết tủa trong PG

Các dạng tạp chất photpho trong PG nằm ở các dạng hợp chất như Ca₃(PO₄)₂, Ca₅(PO₄)₃OH, Ca(H₂PO₄)₂.H₂O, CaHPO₄.H₂O, H₃PO₄. Trong đó, các tạp chất photpho hoà tan trong nước nằm trên bề mặt PG gồm H₃PO₄, Ca(H₂PO₄)₂.H₂O; 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 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Kết quả nghiên cứu thành phần P_2O_5 trong DAP1 và DAP2 bảng 3.2a cho thấy photpho không tan trong nghiên cứu chiếm trên 61,5% so với photpho tổng số và chiếm tỉ lệ cao hơn so với dạng photpho hòa tan. Trên thế giới, lượng photpho đồng kết tủa chiếm 59% so với photpho tổng số.

3.1.3. Kết quả phân tích thành phần nguy hại trong bã thải PG

- Các thành phần nguy hại vô cơ như flo, pH vượt ngưỡng chất thải nguy hại theo QCVN 07:2009/BTNMT. Crôm có nguy cơ vượt ngưỡng cho phép và cần quan trắc tiếp.

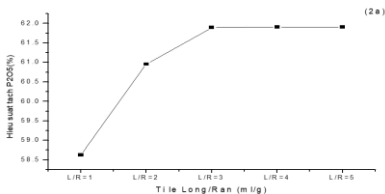
Bảng 3.2a. Thành phần photpho trong PG Việt Nam và so sánh quốc tế

%	Brazil [1]	Brazil [1]	Nga [2]	PG _{mới} DAP1	PG _{bãi} DAP1	PG _{mới} DAP2	PG _{cũ} DAP2	TB
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$	0,69	1,93	1,30-3,14	1,38	1,15	1,42	1,26	1,30
P_2O_5 hòa tan	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_2O_5 không tan	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 (61,5)

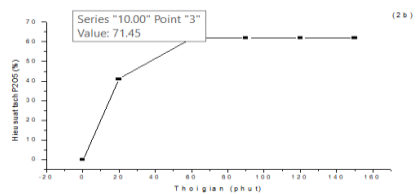
3.2. Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình loại bỏ tạp chất với axit sunphuric

3.2.1. Nghiên cứu loại bỏ photpho

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



Hình 3.2. Ảnh hưởng của tỷ lệ lỏng/rắn (ml/g) đến hiệu quả loại bỏ P



Hình 3.4. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu quả loại bỏ P

Tỉ lệ L/R thấp, quá trình hòa tan PG kém hơn, khả năng loại bỏ P kém do chưa đảm bảo tốt đảo trộn mẫu. Hiệu quả loại bỏ P thay đổi không đáng kể khi tăng tỉ lệ L/R từ 3 đến 5. Do đó chúng tôi chọn tỉ lệ L/R = 3 là điều kiện tốt nhất để loại bỏ photpho (Hình 3.3).

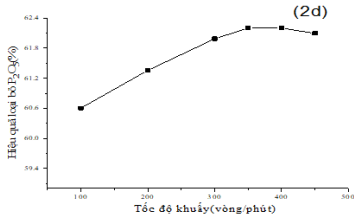
3.2.1.2. Ảnh hưởng của thời gian khuấy

Kết quả nghiên cứu chọn thời gian khuấy ở 60 phút đem lại hiệu quả tốt nhất (Hình 3.4).

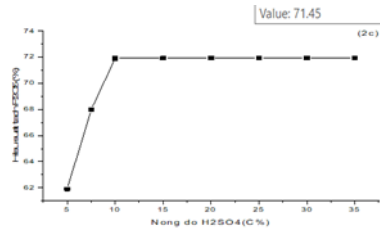
3.2.1.3. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy

Tỷ lệ rắn/lỏng =3, thời gian khuấy 60 phút, kết quả khảo sát tốc độ khuấy ở 350 vòng/phút cho hiệu quả loại bỏ photpho là tốt nhất (hình 3.5)

3.2.1.4. Ảnh hưởng của nồng độ axit



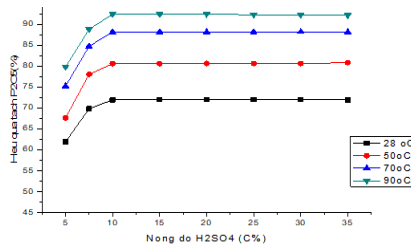
Hình 3.5. Ảnh hưởng tốc độ khuấy



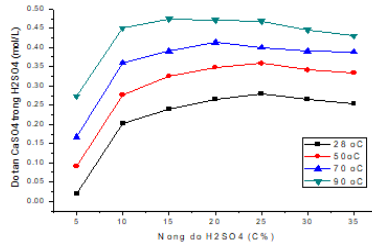
Hình 3.6. Ảnh hưởng của nồng độ axit

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 hòa tách hiệu quả nhất là 10%.

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



Hình 3.7. Hiệu quả loại bỏ P theo nhiệt độ và nồng độ sunphuric



Hình 3.8. Độ tan CaSO₄ trong H₂SO₄ theo nhiệt độ và nồng độ

CaSO₄ tan ít trong nước, có tan trong axit sunphuric ở nhiệt độ thường. Độ tan của CaSO₄ có sự thay đổi rõ ràng khi tăng axit sunphuric từ 5% lên 10%, tuy nhiên với sunphuric trên 10% độ tan của CaSO₄ không tăng đáng kể. Độ hoà tan P₂O₅ có xu hướng như độ hòa tan của CaSO₄·2H₂O. Kết quả thấy rõ ở nồng độ axit 5-10%, độ hoà tách P₂O₅ 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 P₂O₅ càng cao. Ở H₂SO₄ 5%, nhiệt độ 28° thì hiệu quả loại bỏ P đạt trên 50%, loại bỏ được lượng P đồng kết tủa, khi nồng độ đạt 10%, ở nhiệt độ 28° trên loại bỏ được 70% lượng P₂O₅, ở nhiệt độ cao đến 90°C loại được trên 90% P₂O₅.

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

3.2.2.1. Khảo sát quá trình rửa

Kết quả khảo sát số lần rửa sau khi hoà tách axit ta thấy cần rửa 3 đến 4 lần là thạch cao có chỉ số $P_{ht} < 0,1 \%$, bảng 3.3 cho thấy cần rửa tối thiểu 3 lần

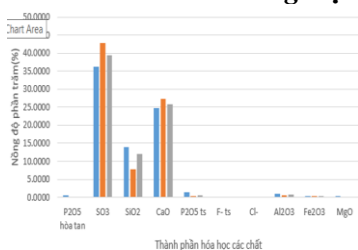
Bảng 3.3. Khảo sát số lần rửa

Loại mẫu	Nồng độ axit sunphuric 10%	
	$P_{5O_{5ht}}$ (%)	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

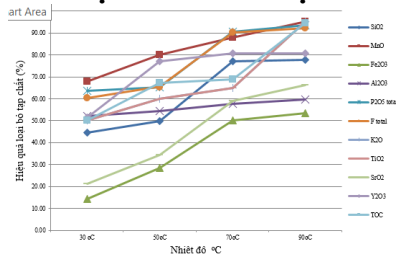
3.2.2.2. Quá trình trung hòa.

Sau quá trình rửa, trung hòa tỉ lệ CaO 0,09-0,11% khối lượng PG

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



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



Hình 3.10. Hiệu quả loại bỏ tạp chất khác

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. 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%.

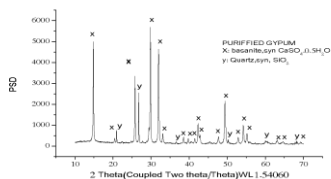
3.2.4. Khảo sát hiệu quả loại bỏ tạp chất khác

Khảo sát hiệu quả loại bỏ các kim loại khác tiến hành tương tự như với P. 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 SiO₂ cao trên 70%, loại bỏ P₂O₅ đạt trên 90%.

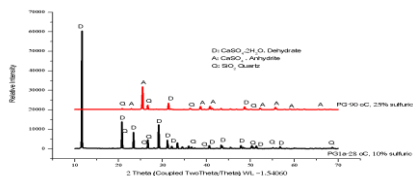
3.2.5. Các dạng tồn tại của thạch cao trong quá trình xử lý

Nhận thấy PG sau xử lý với H₂SO₄ (25-30%), tại 90°C có sự chuyển pha sang thạch cao khan dạng CaSO₄ (AH). Thành phần SiO₂ giảm theo nhiệt độ, so với trước xử lý SiO₂ giảm 70-77% khi PG được xử lý ở nhiệt

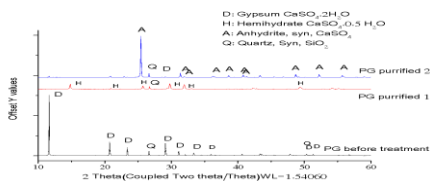
độ cao và tạp chất được loại bỏ bằng phương pháp lắng gạn. SiO₂ giảm xuống 3% để sử dụng trong tấm thạch cao với nhiệt độ cao. Khi nhiệt độ xử lý tăng lên, khả năng tách một số dạng muối chứa silic tăng lên, làm hiệu quả xử lý Silic tăng lên.



Hình 3.11. Phổ XRD mẫu C1



Hình 3.12 Phổ XRD mẫu C1a và C1b



Hình 3.13. Phổ XRD của PG cũ, C1, C1c

Căn cứ quá trình theo dõi thực nghiệm chuyển pha của thạch cao tại nhiệt độ cao, nồng độ axit sunphuric cao, hiệu quả loại bỏ tạp chất tăng lên nhưng thạch cao nhân tạo thu nhận chuyển pha sang dạng hemihydrates (HH) hoặc anhydrite (AH) không đáp ứng theo TCVN 11833:2017 là thu nhận thạch cao dạng Dihydrate (DH) dùng làm phụ gia xi măng. 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 chọn điều kiện hòa tách PG trong axit sunphuric ở nhiệt độ phòng.

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

Kết quả thể hiện trên bảng cho thấy, hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG xử lý với quy trình hoà tách axit thỏa mãn yêu cầu làm vật liệu xây nhà ($I_i \leq 1$) theo TCXDVN 397: 2007.

Bảng 3.7. Hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG sau xử lý

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

3.2.7. Nghiên cứu tối ưu hóa quá trình loại bỏ P₂O₅

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

Từ 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 được 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 (Δ)	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
Z ₁ : Nồng độ axit (%)	A	5	3,9	5	10	15	16,1
Z ₂ : Tỷ lệ dung môi/nguyên liệu (v/w).	B	2	0,6	1	3	5	5,5
Z ₃ : 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.

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 Phốtpho trong bã PG và các hệ số được tiến hành bằng việc phân tích phương sai (ANOVA), kết quả của mô hình được xác định là tương hợp với thực nghiệm. Sau khi loại bỏ các yếu tố không có ý nghĩa. Hàm mục tiêu được xác định và biểu diễn bằng phương trình hồi quy bậc 2 như sau: $Y = 72,22 + 3,77A + 3,99B + 3,62C - 1,15 AC + 1,48BC - 5,53A^2 - 4,15B^2 - 2,05C^2$

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

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 xử lý đạt cực đại. Mức độ của hàm mục tiêu được lựa chọn là mức 4. Và giá trị của biến nồng độ axit, tỉ lệ lỏng/rắn chọn vùng nồng độ thấp để giảm chi phí nguyên liệu. Giá trị của nhiệt độ xử lý chọn nhiệt độ thường để tiết kiệm về năng lượng.

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

Mẫu	Nồng độ axit (%)	Tỷ lệ L/R	Nhiệt độ (°C)	Loại bỏ P theo lý thuyết (%)	Loại bỏ P theo thực nghiệm (%)
Mẫu 1	10	3	29	72,217	72,218±0,04

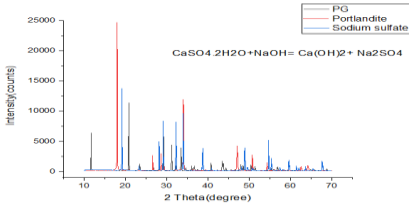
Kết quả thí nghiệm tại điều kiện tối ưu cho thấy mức sai khác là nhỏ, một lần nữa khẳng định rằng mô hình có tính tương hợp cao.

3.3. Nghiên cứu thu nhận $CaCO_3$ kích thước hạt nanomet, micromet

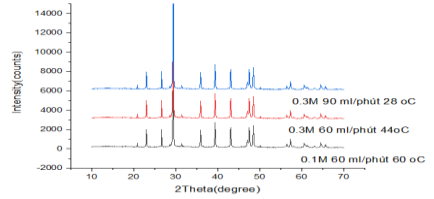
3.3.1. Theo dõi quá trình phản ứng

3.3.2. Quan sát các mẫu $CaCO_3$ trên máy so quang

3.3.3. Nhận diện $CaCO_3$ trên nhiễu xạ tia X



Hình 3.25. Phổ XRD PG, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2SO_4

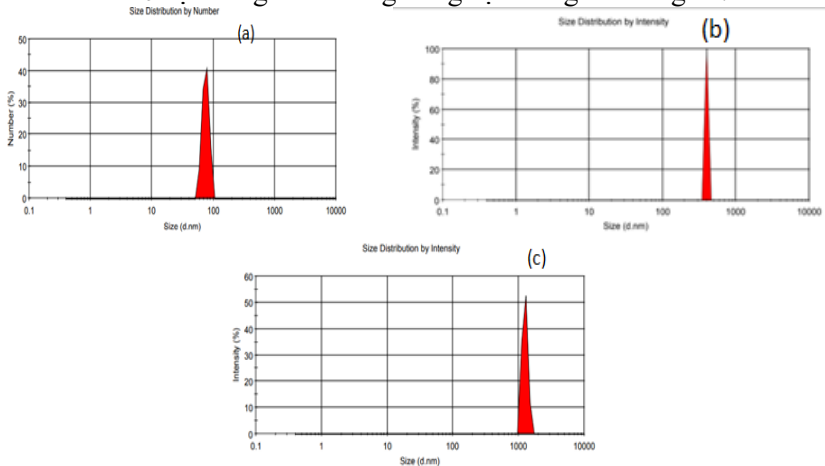


Hình 3.26. Phổ XRD của CaCO_3 thu nhận

Hình 3.25 cho thấy quá trình nhận ứng đã tuân theo như sau trình phản ứng: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Hình 3.26 cho thấy kết thu nhận được CaCO_3 tương đồng phổ chuẩn CaCO_3 , sản phẩm thu nhận được có chứa 81,7 % - 89,6% CaCO_3 dạng Rhombohedral canxit và 10,4 - 18,3 % SiO_2 là các pha tinh thể chiếm ưu thế.

3.3.4. Kích thước hạt CaCO_3 trên DLS

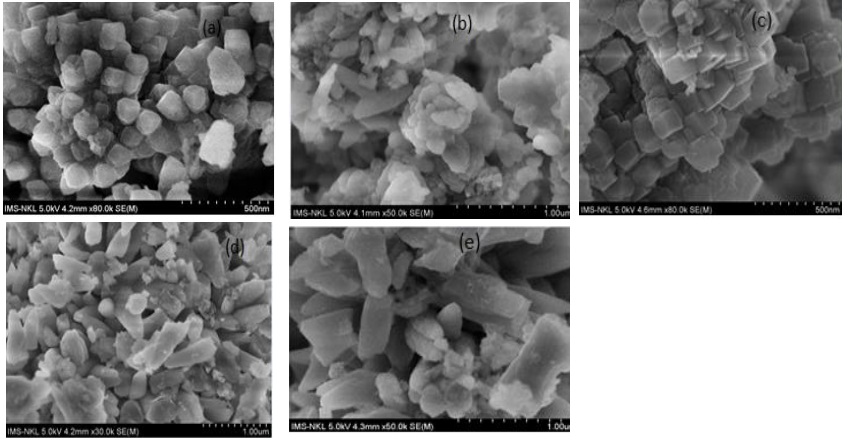
Kết quả đo phân bố kích thước hạt trong dung dịch trên máy zeta sizer cho thấy khi tăng nồng độ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ từ 0,1 M lên 0,3 M lên 0,5 M thì kích thước hạt trung bình trong dung dịch tăng lên đáng kể.



Hình 3.27. Kích thước CaCO_3 tại $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) 0,1M, (b) 0,3 M, (c) 0,5 M

3.3.5. Kết quả đo SEM

Kết quả phân tích SEM cũng cho thấy 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.



Hình 3.28. Ảnh SEM CaCO_3 thu nhận tại nồng độ 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 CaCO_3 và tiềm năng giữ CO_2 của bã thải PG

Hiệu suất thu nhận CaCO_3 kích thước nanomet là 14,8% tính theo PG đã xử lý, hiệu suất thu nhận CaCO_3 kích thước micromet là 45%. Vậy từ kết quả nghiên cứu, một ước tính về khả năng thu giữ CO_2 của PG như sau: 16 triệu tấn PG cho ra 7,4 triệu tấn Ca(OH)_2 tạo ra 10 triệu tấn CaCO_3 và PG có tiềm năng thu giữ và giảm thiểu phát thải 4,4 triệu tấn CO_2 .

3.4. Cacbonat hóa PG mới đồng thời tách tạp chất

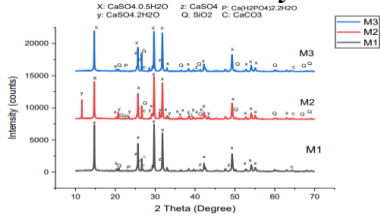
3.4.1. Thành phần hoá học của PG mới trước và sau xử lý

PG bánh lọc có tổng hàm lượng P_2O_5 là 1,38%, gypsum $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ là 77,86 và tổng Flo là 1,15 %, SiO_2 là 10,48%. Tổng photpho và flo của PG bánh lọc là cao hơn tiêu chuẩn quốc gia TCVN 11833:2017.

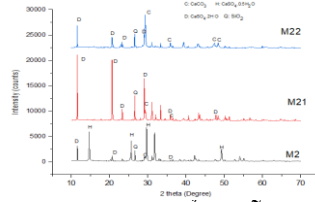
Bảng 3.34. Thành phần hóa học PG mới và PG sau thử nghiệm tại DAPI

Chỉ tiêu, %	PG mới	M1	M2	M3
SiO_2	10,48	7,73	7,70	8,82
TOC	1,23	0,31	0,20	0,54
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ht}}$	0,56	0,03	0,024	0,13
$\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$	1,38	0,43	0,4	0,44
Hiệu quả loại $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$		68,84	71,01	68,11
HQ loại bỏ trung bình $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$		69,32		
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	77,86	86,5	86,12	84,04
Âm	39,02	12,57	12,71	12,95

3.4.2. So sánh mẫu xử lý có cacbonat hóa/không cacbonat hóa PG_{mới}



Hình 3.32a. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu PG sau xử lý (M1, M2, M3)



Hình 3. 32b. Phổ nhiễu xạ tia X của các mẫu PG sau xử lý (M2, M21, M22)

Mẫu M2 vừa xảy ra quá trình tách tạp chất vừa có quá trình cacbonat hóa, quan sát thấy tín hiệu CaCO_3 của M2 cao hơn M1 và M3 (Hình 3.32a).

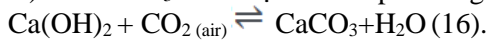
Hiệu quả loại bỏ P_2O_5 tổng số trung bình là 69,32% trong đó hiệu quả xử lý P_2O_5 tại mẫu M2 là tốt nhất. M2 có cường độ tín hiệu của CaCO_3 cao, SiO_2 thấp hơn so với M1 và M3. Các tín hiệu nhiễu xạ đặc trưng trên công cụ XRD có thể thấy các tạp chất như $\text{P}_2\text{O}_{5\text{ts}}$, SiO_2 , và $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 CO_2 về pH trung hòa loại bỏ nhiều P_2O_5 và SiO_2 và có thể tạo ra nhiều CaCO_3 hơn

Bảng 3.16. Tín hiệu phổ XRD của PG_{mới} và sau xử lý

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

3.4.3. Các phản ứng xảy ra khi trung hòa và cacbonat hóa PG_{mới} có mặt NaOH, CO_2

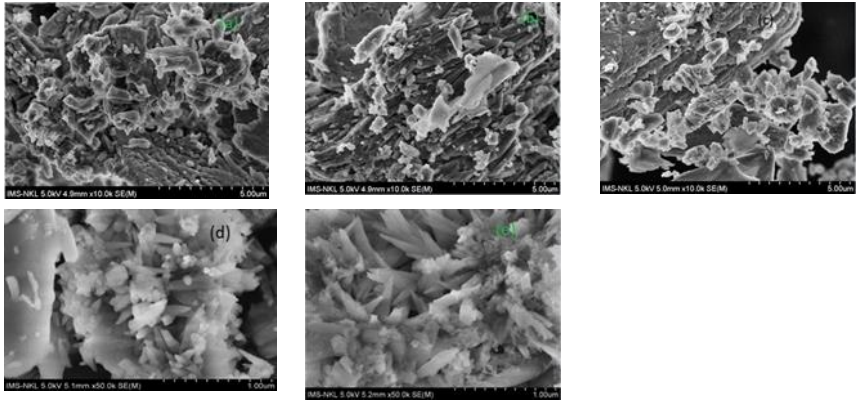
Trong trường hợp thu nhận mẫu M1, sau khi tách loại tạp chất với axit và rửa nước, bổ sung CaO và đảo trộn để đạt pH trung hòa xảy ra phản ứng $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$ (20a). Trung hòa PG sau xử lý có thể theo phản ứng (20b), (20c): $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (20b); $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (20c). Và CaCO_3 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_2 được sục vào dung dịch đến pH trung hòa, và có phản ứng xảy ra giữa Ca^{2+} từ PG_{mới}, OH^- của NaOH, và CO_2 để tạo ra CaCO_3 ,

ti lệ giữa nồng độ OH^- và Ca^{2+} là 0,012; 0,453 và 0,906. Khi CO_2 được sục vào dịch PG sau tiền xử lý với axit, pH của dịch NaOH-PG giảm nhanh chóng về pH trung hòa. Bổ sung NaOH và CO_2 trong dịch PG sau xử lý axit theo phản ứng (14) và (16) để tạo CaCO_3 in situ bởi vì $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tan tốt hơn $\text{Ca}(\text{OH})_2$, hằng số độ tan K_{sp} của $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ở 25°C tương ứng là 2.4×10^{-5} ; 6.5×10^{-6} trong nước. Phản ứng nghịch của phương trình (14) hầu như không xảy ra. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (14). $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (16). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ là sản phẩm phụ của phương trình (14) sau đó phản ứng với CO_2 để tạo thành CaCO_3 in situ trình bày trong phản ứng (16). Độ tan của CaCO_3 (4.5×10^{-9}) là thấp hơn của $\text{Ca}(\text{OH})_2$, phản ứng nghịch của phản ứng (16) hầu như không xảy ra, và CaCO_3 in situ được quan sát thấy theo phương trình (14) và (16). Tỷ lệ $R = [\text{OH}^-]/[\text{Ca}]^{2+}$ là từ 0,012; 0,453; 0,906 phù hợp để phân hủy Ca^{2+} . Các hạt 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 CaCO_3 của mẫu M2, M21, M22 được quan sát trên XRD hình 3.32b.

M3 thu nhận sau quá trình khuấy PG trong nước và axit dư có sẵn trong PG bánh lọc do đó M3 vẫn còn nhiều tạp chất hơn so với M1 và M2.



Hình 3.33. Ảnh SEM PG sau xử lý (a)M1, (b)M2, (c)M3, (d)M21, (e)M22

Do thiếu NaOH nên M2, M21, M22 tạo thành có cả gypsum và canxit. Các ảnh SEM của M2, M21, M22 trong hình 3.33 b,d,e cho thấy sự tồn tại đồng thời của hai dạng gypsum và canxit. Hình thái gypsum có dạng hình cột dài/ngắn và canxit thuộc hệ rhombohedral, xuất hiện dạng hình đế hoa. Canxit có kích thước hạt ở quy mô nano và micro, nằm trên

bề mặt của tinh thể gypsum, là kết quả của quá trình cacbonat hóa gypsum với CO₂ khi có mặt NaOH.

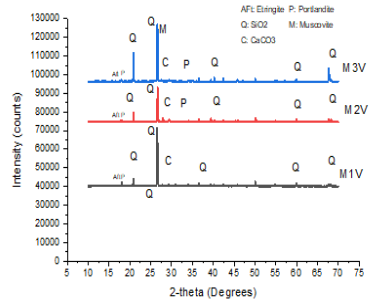
3.4.4. Bước đầu nghiên cứu thủy hóa vữa xi măng

Kết quả cho thấy mẫu vữa xi măng bổ sung PG loại bỏ tạp chất và có cacbonat hóa (M2V) có tính chất cơ lý cải thiện tốt hơn so với mẫu vữa xi măng không có quá trình cacbonat hóa (M1V), và mẫu vữa xi măng không loại bỏ tạp chất với axit (M3V).

PG_{mới} còn nhiều tạp chất không đáp ứng yêu cầu phụ gia làm xi măng theo TCVN 11833:2017 nên không thử nghiệm, PG mới sau xử lý đem thử nghiệm trộn vữa xi măng tỉ lệ 2%, 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 3.19, hình 3.34.

Bảng 3.18. Cường độ tín hiệu AFt vữa xi măng

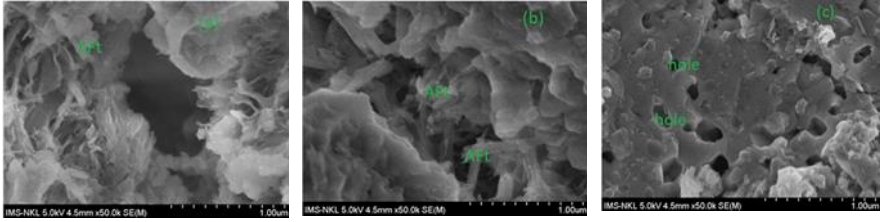
AFt ở vị trí 2theta =17,77	M1V	M2V	M3V
Cường độ nhiễu xạ (counts)	550	836	516



Hình 3.35. Phổ XRD vữa xi măng M1V, M2V, M3V

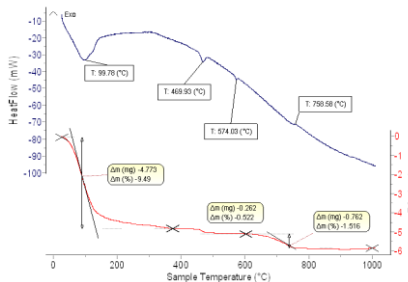
Bảng 3.19. Cường độ tín hiệu CaCO₃ trên XRD và cường độ nén vữa

Mẫu	Cường độ CaCO ₃ ở 2theta =29,3° (counts)	Cường độ nén 3 ngày (N/mm ²)	Cường độ nén, 3 ngày (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 điều kiện bảo quản khô	Vữa ngâm nước

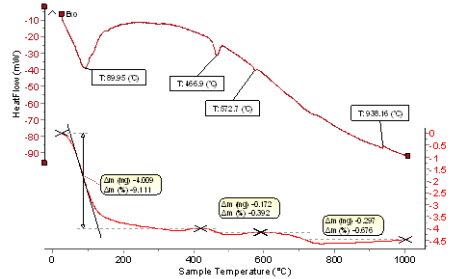


Hình 3.34. Ảnh SEM (a) M1V, (b) M2V nhận dạng rõ AFt (c) M3V

Cấu trúc của vữa xi măng thủy hóa với các phân tử hình kim dài trên ảnh SEM của M1V và M2V được quan sát thấy. Hình 3.34b và 3.34a cho thấy nhiều tinh thể etringit hình kim (AFt) bị lấp trong lỗ trống của vữa M2V hơn trong M1V, AFt lấp đầy ở M1V, M2V tốt hơn ở M3V và các phân tử ettringit tăng cường và dài hơn ở M2V. AFt có thể tăng tỉ khối của vữa xi măng và tăng cường độ nén của vữa xi măng. Các vật liệu chưa phản ứng của vữa xi măng (Hình 3.34c) quan sát được các lỗ trống trong mẫu M3V. Cường độ nén của vữa xi măng M1V và M2V là cao hơn M3V do vữa M1V, M2V có cấu trúc đặc hơn.



Hình 3.36. TG-DTA của M1V



Hình 3.37. TG-DTA của vữa M2V

PG sau xử lý chứa CaSO_4 , CaCO_3 , khi bị thay thế bởi 2% khối lượng xi măng póc lăng để đóng vữa xi măng (M1V, M2V, M3V). Trong quá trình thủy hóa, CaSO_4 , CaCO_3 phản ứng với các thành phần hóa học của xi măng (như clanhke, các khoáng C3S, C2S, C3A, C4AF) để hình thành calcium silicate hydrat, etringit ở dạng tinh thể đồng nhất làm xi măng cứng hơn. Vữa M2V có cường độ tín hiệu của ettringit cao nhất so với M1V và M3V.

Thấy rằng trong mẫu vữa xi măng tại thời điểm 3 ngày, Ca(OH)_2 trong M2V thấp hơn M1V và M3V khi PG sau xử lý được đưa vào vữa xi măng. Ca(OH)_2 của vữa M2V giảm nhiều nhất, cho thấy rằng CH của M2V tham gia quá trình thủy hóa vữa xi măng tốt nhất. Đồng thời, vữa M2V cũng có kết quả cường độ nén cao nhất (Bảng 3.18 và 3.19).

Cường độ của AFt ở 2θ 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 3.34b.

Kết quả nghiên cứu bước đầu cho thấy sự bổ sung thạch cao và canxit có thể tạo ra nhiều ettringit và kết quả cường độ nén cao hơn. 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 lớn của ettringit và do đó tăng cường lực vữa xi măng.

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

Tối ưu hóa các thông số công nghệ xử lý PG_{cũ} được thực hiện trên phần mềm Design Expert 11.0, 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 tối ưu thử nghiệm lại tại phòng thí nghiệm nhà máy DAP1 thấy hiệu suất thực tế và lý thuyết thu được là tương đương nhau. Đề xuất quy trình xử lý PG_{cũ} nhà máy DAP1 làm phụ gia xi măng như sau, PG được khuấy trong dung dịch axit sunphuric 10% với tỉ lệ lỏng/rắn = 3, nhiệt độ 29°C trong 1 giờ, gạt bỏ cặn đen, sau đó lắng 10 phút và gạt rửa với nước 3 lần, tỉ lệ nước/chất rắn =1, trung hòa CaO 0,09%-0,1% thu được CaSO₄.2H₂O 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. Mẫu PG sau xử lý theo phương pháp gạt tại điều kiện tối ưu thử nghiệm tính chất cơ lý tại công ty thạch cao Đình Vũ đáp ứng về thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết theo TCVN 11833:2017. Mẫu PG sau xử lý theo phương pháp lọc không đáp ứng tính chất cơ lý theo TCVN 11833:2017 do còn lẫn photpho và tạp chất hữu cơ.

Bảng 3.22. Thử nghiệm xi măng- 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

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

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

Bảng 3.25. Cường độ nén, 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)
C1 lọc			
3 ngày	R _{tn} 24,80	9,157	L _R >5
7 ngày	R _{tn} 32,17	2,159	L _R <5
28 ngày	R _{tn} 45,39	10,2077	L _R >5
C1a			
3 ngày	R _{tn} 25,18	+ 7,76%	L _R >5
7 ngày	R _{tn} 32,85	+ 0,09%	L _R <5
28 ngày	R _{tn} 49,94	+ 1,206%	L _R <5
Thạch cao TN			
3 ngày	R _{dc} 27,30		
7 ngày	R _{dc} 32,88		
28 ngày	R _{dc} 50,55		

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

Có thể thay thế thạch cao tự nhiên bằng thạch cao photpho 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.

Mẫu vữa xi măng sử dụng thạch cao PG đã xử lý hoà tách với tác nhân axit 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.

Bảng 3.26. Kết quả thí nghiệm mẫu xi măng tại Viện vật liệu xây dựng

TT	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 28 ngày		-5,8% 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

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

KẾT LUẬN

Từ các kết quả nghiên cứu thực nghiệm của luận án rút ra được các kết luận như sau:

1. Đã khảo sát đặc điểm thành phần hóa học bã thải PG_{cũ} lấy trên bãi chôn lấp và PG_{mới} phát sinh trên dây chuyền lọc của nhà máy phân bón DAP1 và nhà máy DAP2. Hàm lượng thạch cao CaSO₄.2H₂O 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 của bã thải thạch cao Việt Nam từ 32,110% đến 32,850%, hàm lượng nước liên kết trung bình chiếm 15,255% đến 15,750%. Tạp chất P₂O_{5ts}, F_{ts}, và SiO₂ lần lượt là 1,265% đến 1,340%; 1,08% đến 1,195%; và 10,369% đến 11,848% và 11,11% cao hơn so với thành phần tạp chất trong bã thải PG trên thế giới. Hàm lượng P₂O_{5 ts} trung bình của DAP1 và DAP2 trong PG_{mới} cao hơn so với PG_{cũ}. Bã PG_{mới} của DAP1 có hàm lượng Photpho chiếm là 1,38% cao hơn so với trong PG_{cũ} chỉ 1,15%. Tỷ lệ P₂O₅ khó tan chiếm trung bình 61,45% cao hơn so với tỷ lệ P₂O₅ 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_{cũ}: $Y = 72,22 + 3,77 A + 3,99 B + 3,62 C - 1,15 AC + 1,48 BC - 5,53 A^2 - 4,15 B^2 - 2,05 C^2$, các thông số công nghệ tối ưu thích hợp loại bỏ P₂O₅ trong bã thải thạch cao photpho: nồng độ axit sunphuric 10 %, L/R = 3, 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.
 - a. Đề xuất quá trình công nghệ loại bỏ photpho và các tạp chất trong bã thải PG_{cũ} 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, gạt bỏ bọt đen, sau hòa tách gạn lắng hoặc bơm xả 2/3 thể tích dung dịch chứa tạp chất, gạn 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 CaSO₄.2H₂O đáp ứng tiêu chuẩn làm phụ gia xi măng TCVN11833:2017.

3. Kết quả nghiên cứu đã thu nhận CaCO_3 kích thước nano, micromet thông qua $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tạo thành từ PG khi có mặt NaOH và CO_2 khi thay đổi nồng độ ban đầu của dung dịch huyền phù $\text{Ca}(\text{OH})_2$ từ 0,1 M đến 0,5 M, nhiệt độ 28 đến 50°C , tốc độ sục khí CO_2 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 CaCO_3 kích thước nanomet, micromet. Kết quả nghiên cứu thu nhận được các hạt CaCO_3 có hình thái canxit kích thước nanomet, micromet từ bã thải $\text{PG}_{\text{cũ}}$ nhà máy DAP1 không sử dụng chất phân tán. Hiệu suất thu nhận CaCO_3 kích thước nanomet là 14,8% tính theo $\text{PG}_{\text{đã xử lý}}$, hiệu suất thu nhận CaCO_3 kích thước micromet là 45,1%. Kết quả cho thấy cơ sở khoa học về tiềm năng thu giữ CO_2 từ quá trình xử lý chất thải thạch cao DAP1 Đình Vũ Việt Nam.
4. Kết quả nghiên cứu bước đầu về quá trình đồng thời tách tạp chất và cacbonat hóa $\text{PG}_{\text{mới}}$ ứng dụng mẫu sau xử lý vào vữa xi măng cho thấy quá trình xử lý PG có sự tham gia của tác nhân cacbonat hóa trong giai đoạn trung hòa NaOH và sục khí CO_2 có vai trò tăng cứng vữa xi măng tốt hơn so với mẫu xử lý không có quá trình cacbonat hóa

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 lấy trên bãi của nhà máy DAP1 và các thông số công nghệ: nồng độ axit, tỉ lệ lỏng/rắn và nhiệt độ;
- 2) Một trong những nghiên cứu đầu tiên thu nhận canxi cacbonat (CaCO_3) kích thước hạt nanomet, micromet từ bã thải thạch cao photpho bãi lưu chứa 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 trên dây chuyền đến tăng cứng vữa xi măng;

DANH MỤC CÁC BÀI BÁO 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.
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, Tran Dai Lam, Ngo Kim Chi, *Comparative study of fresh phosphogypsum treatment by sulfuric acid and neutralization with NaOH and CO_2* , Vietnam J. Chem. 2022, 1-9, submitted.