

Nghiên cứu chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp bền nước từ phế thải thạch cao FGD của nhà máy nhiệt điện

Production of water resistant plaster from FGD gypsum waste of thermal power factory

> TS TỐNG TÔN KIÊN^{1*}, TS TRẦN ĐỨC TRUNG¹, KS NGUYỄN VĂN PHONG²

¹GV Khoa Vật liệu Xây dựng, Trường Đại học Xây dựng Hà Nội.

*Email: kientt@huce.edu.vn

²HVCH Trường Đại học Xây dựng Hà Nội; Cục GĐNN về CLCTXD - Bộ Xây dựng.

TÓM TẮT

Phế thải thạch cao của hệ thống FGD (Flue-Gas Desulfurization) là phế thải công nghiệp (PTCN) của quá trình khử khí SO₂ từ hệ thống xử lý khí thải của nhà máy nhiệt điện đốt than có hàm lượng lưu huỳnh lớn bằng hỗn hợp hồ vôi hoặc bột đá vôi. Phế thải FGD có hàm lượng CaSO₄.2H₂O cao nên có thể được tận dụng làm phụ gia điều chỉnh thời gian đông kết cho xi măng, làm nguyên liệu sản xuất tấm thạch cao, các loại bột bả tường... Tuy nhiên, tại Việt Nam chưa có nhiều nghiên cứu xử lý phế thải FGD để sản xuất vật liệu xây dựng đồng thời giải quyết các vấn đề cấp bách hiện nay về ô nhiễm môi trường và thiếu diện tích bãi tồn chứa. Bài báo này trình bày về nghiên cứu chế độ xử lý nhiệt cho phế thải FGD để chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp. Kết quả cho thấy phế thải FGD sau khi được nung ở 160°C trong 2 giờ hoàn toàn có thể sử dụng làm chất kết dính thạch cao. Khi sử dụng 50-60% chất kết dính thạch cao FGD kết hợp với xi măng và phụ gia khoáng Meta cao lanh có thể chế tạo được chất kết dính thạch cao hỗn hợp có cường độ đạt 5,0-18,1 MPa và bền nước.

Từ khóa: Phế thải công nghiệp (PTCN); khử khí thải lưu huỳnh (FGD); chất kết dính hỗn hợp (CKD); meta cao lanh (MK); chất kết dính thạch cao bền nước.

ABSTRACT

FGD (Flue-Gas Desulfurization) gypsum waste is a industrial waste of the process of reducing SO_x discharged in the combustion chamber of a coal-fired power plant by a lime mixture or limestone powder. FGD waste has a high CaSO₄.2H₂O content, so it can be utilized as a setting regulator for cement, as a raw material for manufacturing of gypsum board or wall mastic, etc. However, in Vietnam there are not many studies on the treatment of FGD waste to produce building materials as well as to solve the current urgent problems of environmental pollution and lack of storage yards. This paper presents research on thermal treatment procedure for FGD waste to make blended gypsum binder. The results show that FGD waste after being calcined at 160°C in 2 hours can be used as a gypsum plaster. When using 50-60% FGD gypsum adhesive in combination with portland cement and Meta kaolin mineral additives, it is possible to make a blended gypsum binder with strength range 5.0-18.1 MPa, fast setting and water-resistant.

Keywords: Industrial waste; flue-Gas Desulfurization-FGD; gypsum blended cement; Meta kaolin (MK); water resistant plaster.

1. GIỚI THIỆU

Sự phát triển nhanh của ngành sản xuất công nghiệp hiện nay đã và đang làm phát sinh một lượng lớn các loại phế thải công nghiệp (PTCN) và gây tác động lớn đến môi trường. Cụ thể, để đáp ứng nhu cầu năng lượng điện phục vụ phát triển kinh tế, lượng nhiên liệu than tiêu thụ trong quá trình đốt tại các nhà máy nhiệt điện ngày càng tăng. Quá trình đốt than tạo ra nhiều loại chất thải khác nhau như tro bay, tro đáy, xỉ nổi hơi, tro đốt của các lò đốt và thạch cao khử lưu huỳnh trong khí thải (phế thải thạch cao FGD). Phế thải thạch cao FGD chủ yếu phát sinh từ các nhà máy nhiệt điện, lò luyện kim và nổi hơi trong

các nhà máy lớn. Đây là loại sản phẩm phụ công nghiệp được tạo ra trong quá trình đốt cháy và khử lưu huỳnh bằng phương pháp ướt. Trong đó khí SO₂ và bùn vôi phản ứng ở điều kiện oxy hóa mạnh. Thành phần chính của loại phế thải này là thạch cao canxi sulfat dihydrat (CaSO₄.2H₂O), ngoài ra trong thành phần cũng chứa canxi cacbonat, canxi sulfit và các tạp chất khác [1]. Ở Mỹ, lượng phế thải thạch cao FGD đã tăng từ khoảng 11 triệu tấn năm 2006 lên khoảng 29 triệu tấn năm 2016 [1]. Tuy nhiên, sự gia tăng khối lượng phế thải thạch cao FGD không đi kèm với sự gia tăng tỷ lệ sử dụng nó, tỷ lệ sử dụng đã giảm từ 79% năm 2006 xuống 57% vào năm 2016.

Điều này đã dẫn đến sự tồn chứa lượng lớn phế thải thạch cao FGD tại các bãi chứa và làm quá tải, thiếu diện tích trầm trọng các bãi chôn lấp. Ở Trung Quốc, ước tính lượng phế thải thạch cao FGD đã lên tới hơn 100 triệu tấn mỗi năm [2]. Điều này không chỉ gây ô nhiễm môi trường nghiêm trọng mà còn lãng phí nguồn canxi và lưu huỳnh nếu không được tận dụng. Vì vậy việc nghiên cứu xử lý phế thải thạch cao FGD không những góp phần giảm thiểu lượng PTCN tồn chứa gây ô nhiễm môi trường mà còn có thể tận dụng làm nguồn tài nguyên trong sản xuất các loại vật liệu xây dựng (VLXD), thúc đẩy phát triển kinh tế tuần hoàn và sản xuất xanh trong các ngành công nghiệp.

Hiện nay có nhiều hướng nghiên cứu ứng dụng phế thải thạch cao FGD trong xây dựng. Nó có thể sử dụng trong lớp móng đường và làm vật liệu san lấp (dưới dạng hỗn hợp của thạch cao FGD, thủy tinh lỏng và vôi tôi) trong xây dựng đường giao thông [3], làm VLXD cường độ cao từ thạch cao FGD chưa qua xử lý [4]. Phế thải thạch cao FGD có thể được tái chế làm nguyên liệu sản xuất các sản phẩm tấm thạch cao cốt sợi, các block thạch cao [5], chất kết dính (CKD) thạch cao hỗn hợp [6] và CKD xi măng hỗn hợp chịu nước cho các ứng dụng trong kết cấu công trình xây dựng [7]. Ngoài ra phế thải thạch cao FGD còn được sử dụng làm chất cải tạo cho các loại đất thiếu canxi và lưu huỳnh vì nó có thể cung cấp dưỡng chất cho đất, cải thiện độ mặn của đất [8]. Trong khi đó, ở Việt Nam không có các mỏ thạch cao tự nhiên, nhưng lại có một lượng lớn phế thải thạch cao chứa hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lớn từ các nhà máy công nghiệp (nhà máy sản xuất phân lân và hóa chất, nhà máy nhiệt điện đốt than). Hiện nay một số nhà máy nhiệt điện (NMNĐ) đốt than đang vận hành trong hệ thống điện Việt Nam có trang bị hệ thống khử lưu huỳnh theo công nghệ FGD đá vôi kiểu ướt bao gồm Phả Lại 2, Hải Phòng 1, 2, Uông Bí, Nghi Sơn 1, Quảng Ninh [9]. Theo Quy hoạch nhiệt điện VII đã được phê duyệt, tổng công suất các NMNĐ đốt than sẽ tăng lên đáng kể (tới 36.360 MW), chiếm tỷ trọng lớn nhất (48%) trong tổng công suất các nguồn phát của hệ thống điện Việt Nam vào năm 2030. Tương ứng lượng chất thải thạch cao của các NMNĐ đốt

than có thể lên tới 8.600.000 tấn/năm [10]. Tuy nhiên, hiện nay mới chỉ có rất ít nghiên cứu và hướng sử dụng phế thải thạch cao [11]–[14]. Năm 2019, tác giả Nguyễn Thế Hàn đã nghiên cứu chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp cường độ cao và chịu nước trên cơ sở phế thải photphogypsum của các nhà máy hóa chất [11]. Trịnh Thị Trâm và các cộng sự đã nghiên cứu sử dụng phế thải thạch cao FGD làm nguyên liệu sản xuất tấm thạch cao thông thường [12], xi măng siêu Sulfate [13], và thạch cao phospho làm lớp móng đường giao thông [14]. Tuy nhiên, các nghiên cứu này chưa nghiên cứu tối ưu công nghệ xử lý nhiệt cho phế thải thạch cao FGD và chưa đánh giá khả năng chế tạo CKD thạch cao hỗn hợp chịu nước.

Vì vậy để giảm thiểu lượng phế thải thạch cao FGD tồn đọng trong các bãi chứa cũng như tận dụng tối đa nguồn phế thải này làm vật liệu xây dựng, nghiên cứu này tập trung khảo sát ảnh hưởng của các thông số quá trình xử lý nhiệt (nhiệt độ nung, thời gian nung và tốc độ nung) nhằm xử lý phế thải thạch cao FGD thành CKD thạch cao. Nghiên cứu này cũng đánh giá khả năng chế tạo CKD thạch cao hỗn hợp bền nước góp phần thúc đẩy phát triển VLXD thân thiện môi trường trên cơ sở tận dụng phế thải thạch cao.

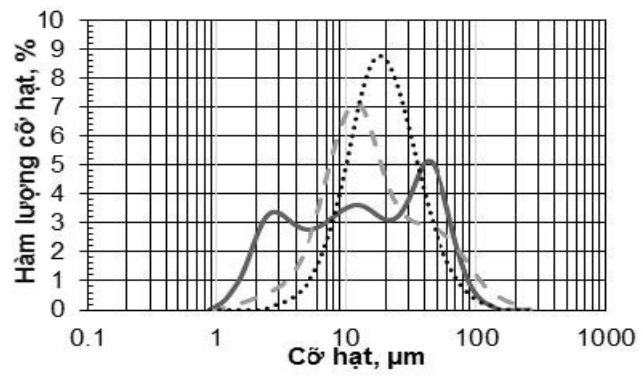
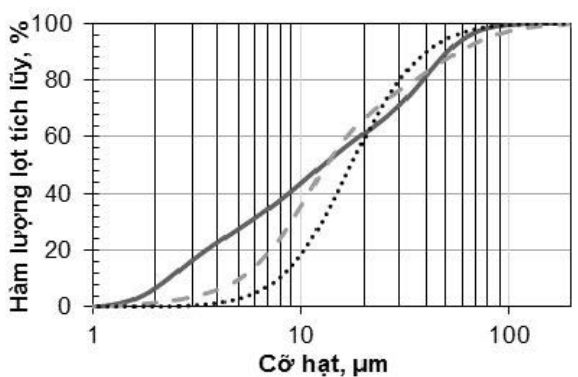
2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu sử dụng

Các vật liệu chính sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Phế thải thạch cao FGD (phế thải FGD), xi măng (XM) và Meta cao lanh (MK). Phế thải FGD được lấy từ nhà máy nhiệt điện Nghi Sơn tại thị xã Nghi Sơn, tỉnh Thanh Hóa. Xi măng sử dụng là PC40 Bút Sơn. Kết quả phân tích thành phần hóa của FGD, XM và MK được nêu ở Bảng 1. Thành phần hạt được phân tích bằng phương pháp tán xạ laser được thể hiện trên Hình 1. Một số tính chất khác của XM và MK thể hiện trong Bảng 2. Từ Bảng 1 cho thấy lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ trong thạch cao FGD có thể đạt 93,96%. Do đó hoàn toàn có thể sử dụng phế thải FGD Nghi Sơn để chế tạo CKD thạch cao phế thải [15].

Bảng 1. Thành phần hóa (%) của FGD, XM và MK

Oxit	CaO	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MKN
FGD	32,19	43,70	2,11	0,16	0,14	0,02	0,04	0,01	21,63
XM	64,67	1,16	22,60	5,33	3,31	1,50	0,88	0,08	0,47
MK	0,23	0,28	54,92	40,88	1,74	0,47	0,41	0,05	0,87



Hình 1. Biểu đồ thành phần hạt của FGD, XM và MK

Bảng 2. Một số tính chất của XM và MK

STT	Chỉ tiêu thí nghiệm	Đơn vị	Xi măng	Meta cao lanh	Phương pháp TN
1	Khối lượng riêng	g/cm ³	3,07	2,48	TCVN 4030:2003
2	Độ mịn theo Blaine	cm ² /g	3450	3820	TCVN 4030:2003
3	Kích thước hạt trung bình	µm	17,52	13,34	Phương pháp lazer
4	Hàm lượng hạt nhỏ hơn 45 µm	%	7,43	14,84	Phương pháp lazer
5	Lượng nước tiêu chuẩn	%	29,0	-	TCVN 6017:2015
6	Thời gian đông kết	min	130	-	TCVN 6017:2015
	- Bắt đầu				
	- Kết thúc		215		
7	Cường độ nén: 3 ngày 28 ngày	MPa	26,7 47,5	-	TCVN 6016:2011
8	Lượng nước yêu cầu so với mẫu đối chứng	%	-	103	TCVN 8827: 2011
9	Chỉ số hoạt tính cường độ với mẫu đối chứng ở tuổi 7 ngày	%	-	105	TCVN 6882: 2016

Từ Hình 1 cho thấy phế thải FGD có các cấp hạt phân bố khá rộng, nhưng cỡ hạt trung bình nhỏ hơn so với kích thước hạt trung bình của XM và MK. Phế thải FGD có dải phân bố cỡ hạt từ 1÷140 µm, trong đó cỡ hạt trung bình là 12,72 µm. XM có kích thước chủ yếu được phân bố trong khoảng từ 10÷50 µm, cỡ hạt trung bình là 17,52 µm. MK có dải phân bố cỡ hạt từ 1÷230 µm, trong đó hàm lượng cỡ hạt trung bình là 13,34 µm. Qua kết quả kiểm tra tính chất cơ lý của XM (Bảng 2) thấy rằng các tính chất cơ lý đều thỏa mãn yêu cầu của TCVN 2682:2020 - Xi măng poóc lăng. Hoạt tính cường độ của MK đạt 105% nên phù hợp để sử dụng làm phụ gia khoáng hoạt tính trong chế tạo chất kết dính theo TCVN 6882:2016.

2.2. Kế hoạch nghiên cứu và cấp phối thử nghiệm

Để nghiên cứu xây dựng quy trình xử lý nhiệt phế thải FGD thành CKD thạch cao, nghiên cứu đã khảo sát ảnh hưởng của các nhiệt độ nung 150 °C, 160 °C, 170°C và 215°C với thời gian nung 2 giờ, 3 giờ và đến khối lượng không đổi. Nhiệt độ nung là 215°C và nung đến khối lượng không đổi là theo khuyến cáo của TCVN 8654:2011 [16]. Ảnh hưởng của tốc độ gia nhiệt đến chất lượng quá trình nung phế thải FGD cũng được nghiên cứu ở 10, 20, 30 và 50°C/phút. Từ các kết quả thu được sẽ lựa chọn chế độ xử lý nhiệt hợp lý. Hàm lượng thạch cao (CaSO₄.2H₂O) và CaSO₄.0,5H₂O được xác định theo hàm lượng nước liên kết (lượng mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ chuyển hóa) theo TCVN 8654:2011 [16] như sau:

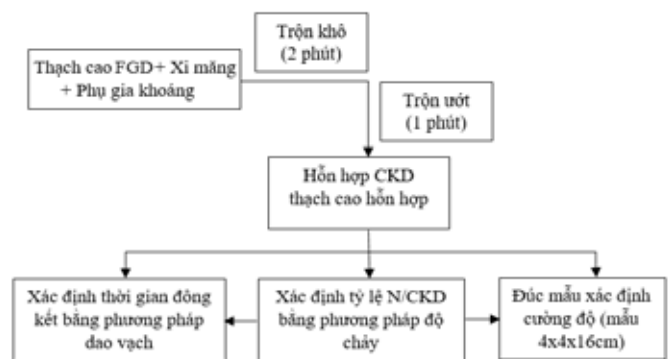
$$\%CaSO_4.2H_2O = 4,7778 \times N_{LK} \quad (1)$$

$$\%CaSO_4.0,5H_2O = 0,8430 \times \%CaSO_4.2H_2O \quad (2)$$

Theo tiêu chuẩn BS EN 13279-1:2008 [17], CKD thạch cao hỗn hợp là loại CKD có chứa hàm lượng thạch cao không nhỏ hơn 50%. Vì vậy nghiên cứu này sử dụng hàm lượng CKD thạch cao từ phế thải FGD sau khi xử lý nhiệt lần lượt ở các tỷ lệ 50%-100%. Để nâng cao khả năng bền nước và cường độ của CKD thạch cao hỗn hợp, hai vật liệu thành phần được nghiên cứu sử dụng kết hợp là XM=20-50%, MK hoặc hỗn hợp mê ta cao lanh và xi măng. Theo kết quả nghiên cứu [18], [19], hàm lượng MK có thể thay thế XM trong vữa và bê tông không vượt quá 20% sẽ có khả năng nâng cao chất lượng sản phẩm vữa và bê tông. Vì thế để đánh giá sự ảnh hưởng của MK đến các tính chất trong hệ CKD thạch cao hỗn hợp, nghiên cứu này tiến hành khảo sát mức độ sử dụng phụ gia khoáng MK trong thành phần CKD thạch cao hỗn hợp với các tỷ lệ (theo khối lượng) là 0%, 5%, 10% và 15% so với hỗn hợp XM+MK (tỉ lệ MK/(XM+MK)=5, 10 và 15%).

2.3. Phương pháp nghiên cứu và quy trình chế tạo, thử nghiệm mẫu

Tính chất kỹ thuật của các vật liệu sử dụng trong nghiên cứu CKD thạch cao hỗn hợp được xác định theo các TCVN hiện hành hoặc tiêu chuẩn của Anh – Châu Âu (BS EN). Vì Việt Nam chưa có tiêu chuẩn yêu cầu kỹ thuật cũng như phương pháp thử đối với CKD thạch cao, nên nghiên cứu này đã sử dụng tiêu chuẩn BS EN 13279-2:2014 [20] để xác định lượng nước yêu cầu, thời gian đông kết, cường độ nén và cường độ uốn. Hệ số hóa mềm được xác định bằng tỷ số giữa cường độ nén ở trạng thái bão hòa nước so với cường độ nén ở trạng thái khô. Ngoài ra nghiên cứu còn sử dụng các phương pháp thí nghiệm phi tiêu chuẩn bao gồm: Phương pháp phân tích lazer để phân tích thành phần hạt, phương pháp XRF để xác định thành phần hóa của các nguyên liệu XM, MK, phế thải FGD. Phương pháp phân tích nhiệt vi sai trọng lượng (TG-DTA) để xác định hàm lượng mất khối lượng, khoảng nhiệt độ chuyển hóa và lượng nước liên kết trong mẫu phế thải thạch cao FGD. Quy trình chế tạo mẫu và thử nghiệm các tính chất của CKD thạch cao hỗn hợp được thể hiện như Hình 2.



Hình 2. Quy trình chế tạo mẫu và thử nghiệm các tính chất của chất kết dính thạch cao hỗn hợp thạch cao FGD

3. KẾT QUẢ NGHIÊN CỨU VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng chế độ gia công nhiệt đến tính chất của CKD thạch cao từ phế thải FGD

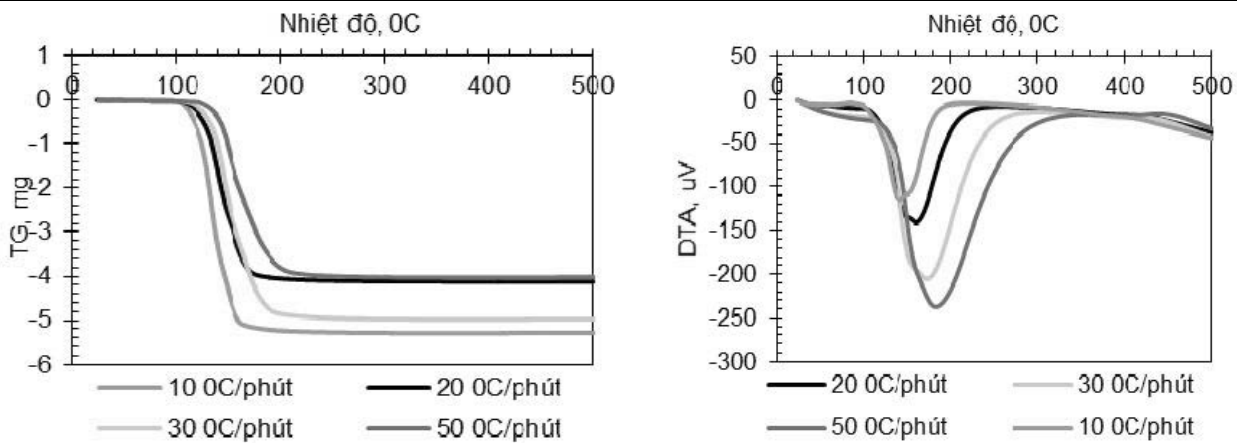
Kết quả phân tích nhiệt vi sai trọng lượng (DTA/TG) ở các tốc độ gia nhiệt, nhiệt độ nung và thời gian nung khác nhau được thể hiện ở Hình 3. Từ đó xác định được khoảng nhiệt độ chuyển pha, điểm nhiệt chuyển hóa và hàm lượng thạch cao được thể hiện ở Bảng 3 và Hình 4.

Qua kết quả phân tích biểu đồ **Hình 3** và kết quả ở **Bảng 3** thấy rằng tốc độ gia nhiệt ít ảnh hưởng đến quá trình mất nước của phế thải FGD. Khi tăng tốc độ gia công nhiệt thì khoảng chuyển pha, điểm nhiệt chuyển hóa tăng nhẹ. Còn hàm lượng thạch cao ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ và $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$) trong phế thải FGD tăng nhẹ do quá trình mất nước nhanh và triệt để hơn. Với tốc độ gia nhiệt $10^\circ\text{C}/\text{phút}$ khoảng nhiệt độ chuyển hóa và tỷ lệ mất khối lượng đạt $96,6-186,5^\circ\text{C}$ và $18,28\%$. Khi tốc độ gia nhiệt tăng lên $20^\circ\text{C}/\text{phút}$ và

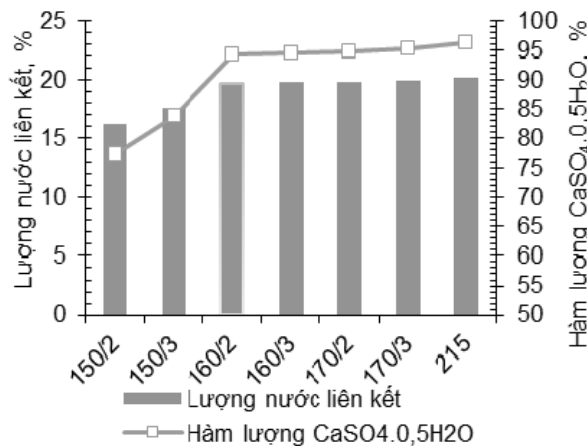
$50^\circ\text{C}/\text{phút}$ thì các giá trị này tương ứng đạt $101,3-211,6^\circ\text{C}$; $19,58\%$ và $108,7-274,1^\circ\text{C}$; $19,73\%$. Mẫu phế thải thạch cao FGD bị mất nước liên kết hóa học chủ yếu trong khoảng nhiệt độ $100-200^\circ\text{C}$, chỉ có một lượng nhỏ khối lượng của mẫu phế thải FGD bị mất trong khoảng nhiệt độ $200-300^\circ\text{C}$. Vì vậy tốc độ gia nhiệt hợp lý là $20^\circ\text{C}/\text{phút}$ sẽ đảm bảo quá trình để hydrat hóa và khả năng gia nhiệt của các thiết bị sấy thông thường.

Bảng 3. Kết quả phân tích TG-DTA ở tốc độ gia nhiệt khác nhau

Tốc độ gia nhiệt ($^\circ\text{C}/\text{phút}$)	Tỷ lệ mất khối lượng (%)	Khoảng nhiệt độ chuyển pha ($^\circ\text{C}$)	Điểm nhiệt chuyển hóa ($^\circ\text{C}$)	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (%)	Hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (%)
10	18,25	96,6-186,5	141,1	87,2	73,5
20	19,58	101,3-211,6	161,1	93,5	78,9
30	19,80	101,0-250,0	173,5	94,6	79,7
50	19,73	108,7-274,1	183,8	94,3	79,5



Hình 3. Kết quả phân tích TG-DTA mẫu phế thải FGD ở các tốc độ gia nhiệt khác nhau



Hình 4: Sự ảnh hưởng của nhiệt độ nung và thời gian nung đến sự mất nước liên kết hóa học và hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ quy đổi

Từ **Hình 4** cho thấy khi thời gian nung và nhiệt độ nung tăng thì hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ trong CKD thạch cao FGD tăng lên. Khi nung ở nhiệt độ $t^\circ=150^\circ\text{C}$, hàm lượng thạch cao đạt từ $77,3\%$ sau 2 giờ nung và $83,8\%$ sau 3 giờ nung. Khiệt độ $t^\circ=160^\circ\text{C}$ giá trị này là $94,2$ sau 2 giờ nung và $94,4\%$ sau 3 giờ nung. Tuy nhiên khi ở nhiệt độ nung 170°C đến 215°C hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ tăng lên không đáng kể khi tăng thời gian nung ($94,8-96,2\%$). Như vậy ở mỗi nhiệt độ nung cố định thì thời gian nung ít ảnh hưởng đến hàm lượng thạch cao trong mẫu, đặc biệt khi nung ở nhiệt độ nung từ 160°C trở lên. Ở nhiệt độ nung 170°C

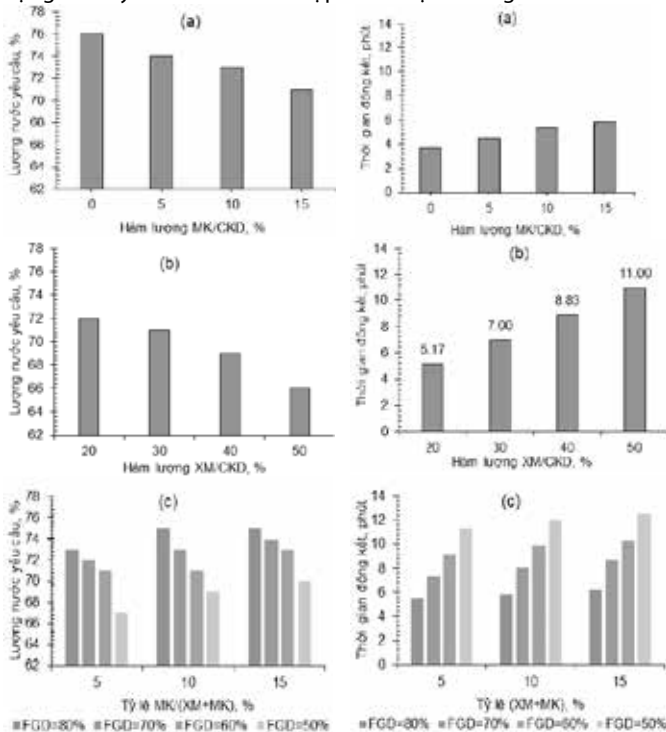
với thời gian hằng nhiệt 2 giờ, 3 giờ hoặc nhiệt độ nung 215°C đến khối lượng không đổi thì sự mất nước liên kết trong thạch cao FGD là không đáng kể ($<1\%$) so với chế độ nung ở 160°C với thời hằng nhiệt là 2 giờ. Vì vậy để tiết kiệm chi phí năng lượng xử lý nhiệt phế thải FGD, nghiên cứu lựa chọn chế độ nung phù hợp để thu được CKD thạch cao có hàm lượng $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ cao nhất là nhiệt độ nung 160°C và thời gian hằng nhiệt là 2 giờ.

3.2. Ảnh hưởng của thành phần vật liệu đến các tính chất của CKD thạch cao hỗn hợp

Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng MK, hàm lượng XM và tỷ lệ MK/(XM+MK) đến lượng nước yêu cầu, thời gian đông kết, cường độ nén và cường độ uốn ở tuổi 7 ngày của CKD hỗn hợp từ thạch cao FGD được thể hiện trên **Hình 5** đến **Hình 10**.

3.2.1. Lượng nước yêu cầu

Rõ ràng khi tăng hàm lượng phụ gia khoáng MK và hàm lượng XM thì hỗn hợp CKD thạch cao có lượng nước yêu cầu giảm tuyến tính, nhưng tỷ lệ MK/(XM+MK) lại có ảnh hưởng ngược lại. Khi CKD thạch cao không có MK thì lượng nước yêu cầu là 76 % (**Hình 5c**). Khi thêm 5- 15% MK thì lượng nước yêu cầu giảm xuống lần lượt là 74, 73 và 71%. Khi thêm lần lượt 20, 30, 40 và 50% xi măng thì lượng nước yêu cầu giảm xuống lần lượt là 72, 71, 69 và 66%. Khi hệ có mặt của XM, do lượng nước tiêu chuẩn của xi măng khá thấp (29,0%) đã làm cho lượng nước yêu cầu trong hỗn hợp chất kết dính thạch cao giảm xuống khi hỗn hợp có XM (**Hình 5b**). Khi tăng tỷ lệ MK/(XM+MK) trong hỗn hợp CKD lần lượt từ 5, 10 và 15% thì lượng nước yêu cầu hỗn hợp CKD thạch cao có xu hướng tăng nhẹ so với hỗn hợp chỉ có mặt CKD thạch cao FGD, MK hay XM. Cụ thể khi lượng dùng CKD thạch cao FGD cố định là 80%, thay đổi tỷ lệ MK/(XM+MK) từ 5-15% thì lượng nước yêu cầu tăng từ 73-75%; khi lượng dùng thạch cao FGD giảm từ 70% đến 60% và 50% thì lượng nước yêu cầu thay đổi lần lượt 72-74%; 71-73%; và 67-70% (**Hình 5c**). Điều này có thể do MK có kích thước hạt trung bình lớn hơn của thạch cao FGD nên có độ mịn thấp dẫn đến lượng nước yêu cầu của hỗn hợp CKD thạch cao giảm.



Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng MK, XM, và tỷ lệ MK/(XM+MK) đến lượng nước yêu cầu

Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng MK, XM, và tỷ lệ MK/(XM+MK) đến thời gian đông kết

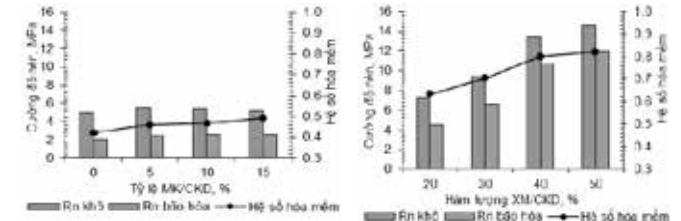
3.2.2. Thời gian đông kết

Từ **Hình 6** ta thấy, khi tăng hàm lượng phụ gia khoáng MK, XM và tỷ lệ MK/(XM+MK) thì thời gian đông kết của CKD hỗn hợp tăng lên. Khi CKD sử dụng 100% thạch cao thời gian đông kết là 4,0 phút. Khi thêm 5, 10, và 15% MK thì thời gian đông kết tương ứng là 4,5; 5,3 và 5,8 phút (**Hình 6a**). Khi có XM thì thời gian đông kết

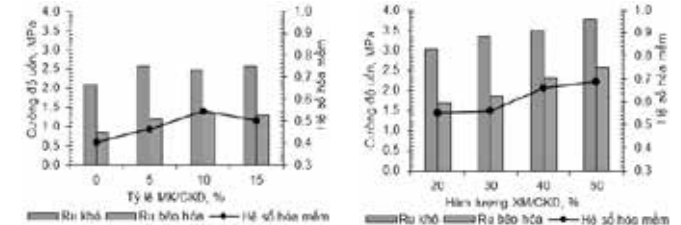
tăng từ 5,17-11 phút (**Hình 6b**). Khi tăng tỷ lệ MK/(XM+MK) lần lượt từ 5, 10 và 15% trong hỗn hợp CKD thạch cao thì thời gian đông kết tăng từ 5,5-6,2 phút đối với FGD=80%, từ 7,3-8,7 phút đối với FGD=70%, từ 9,2-10,3 phút đối với FGD=60% và từ 11,3-12,5 phút đối với FGD=50% (**Hình 6c**). Điều này chứng tỏ khi sử dụng MK, XM hay hỗn hợp MK-XM có thể làm giảm tốc độ rắn chắc hay kéo dài thời gian đông kết của CKD Thạch cao hỗn hợp.

3.2.3. Cường độ và độ bền nước

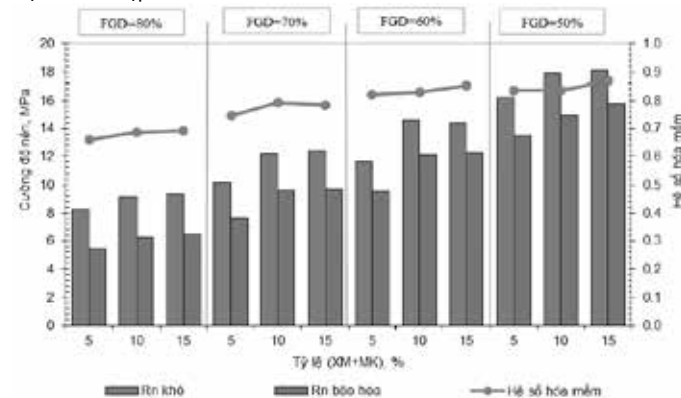
Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng MK, hàm lượng XM đến cường độ uốn, cường độ nén và độ bền nước của CKD thạch cao hỗn hợp được trình bày trên **Hình 7** và **Hình 8**. Rõ ràng khi tăng hàm lượng phụ gia khoáng MK, cường độ nén ở tuổi 7 ngày của CKD thay đổi không đáng kể, khi tăng hàm lượng MK lên 5% cường độ nén của đá thạch cao tăng 9% (từ 5,0 MPa lên 5,5 MPa), khi tăng hàm lượng MK lên lần lượt là 10% và 15% thì cường độ nén của đá thạch cao có sự suy giảm ít, so với đá thạch cao đối chứng cường độ nén tăng lần lượt là 8 và 4% tuy nhiên hệ số hóa mềm chỉ đạt 0,47 và 0,49. Còn khi tăng hàm lượng XM 20, 30, 40 và 50%, cường độ nén của CKD thạch cao tăng lên đáng kể lần lượt là 7,2; 9,4; 13,4 và 14,6 MPa. Bên cạnh đó, khả năng bền trong môi trường nước của CKD hỗn hợp cũng tăng lên 0,63 đến 0,82 đạt khoảng 95% ở tỷ lệ 50% xi măng so với CKD thạch cao không sử dụng xi măng. Điều này là do khi hỗn hợp CKD thạch cao với xi măng sẽ tạo ra tác dụng tương hỗ làm chúng vừa có tính chất của CKD thạch cao là rắn chắc nhanh vừa có tính chất của xi măng poóc lăng là bền nước.



Hình 7. Ảnh hưởng của hàm lượng MK và hàm lượng XM đến cường độ nén của CKD thạch cao hỗn hợp

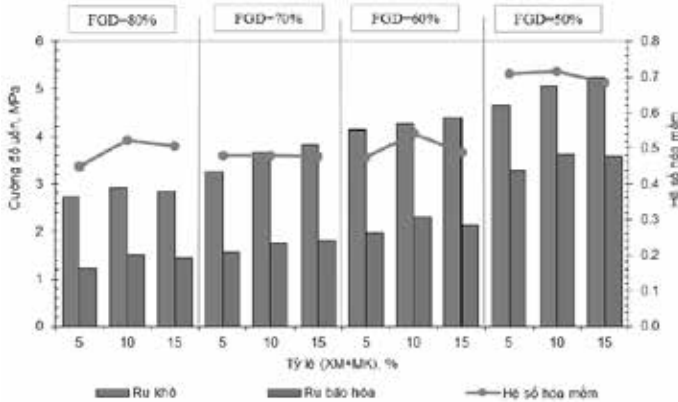


Hình 8. Ảnh hưởng của hàm lượng MK và hàm lượng XM đến cường độ uốn của CKD thạch cao hỗn hợp



Hình 9. Ảnh hưởng của tỷ lệ MK/(XM+MK) đến cường độ nén

Khi có sự góp mặt của MK với tỷ lệ MK/(XM+MK) tăng từ 0-10% thì cường độ nén ở tuổi 7 ngày có xu hướng tăng (**Hình 9**). Khi ta tiếp tục tăng tỷ lệ MK/(XM+MK) lên 15% thì cường độ không tăng và có xu hướng giảm. Cụ thể đối với các cấp phối có hàm lượng FGD 80%, khi tăng tỷ lệ MK/(XM+MK) từ 0 đến 15%, cường độ nén ở tuổi 7 ngày tăng từ 8,3 MPa đến 9,4 MPa, hệ số hóa mềm tăng từ 0,63 lên 0,69. Còn khi hàm lượng FGD giảm từ 70% đến 50%, cường độ nén ở tuổi 7 ngày tăng từ 10,7 MPa lên tới 18,1 MPa và hệ số hóa mềm tăng từ 0,75 lên 0,87. Ở tất cả các hàm lượng FGD khảo sát, tỷ lệ MK/(XM+MK) hợp lý là 10-15% sẽ cho cường độ lớn nhất. Kết quả này phù hợp với các nghiên cứu [18], [19]. Quy luật ảnh hưởng của MK/(XM+MK) đến cường độ nén cũng tương tự đối với cường độ uốn (**Hình 10**). Điều này là do MK có độ mịn cao đóng vai trò làm vi cốt liệu lấp đầy các lỗ rỗng dẫn đến tăng độ đặc chắc trong cấu trúc của đá xi măng và CKD [19]. Ngoài ra trong quá trình thủy hóa của xi măng tạo ra khoáng Ca(OH)_2 kém bền, khi hỗn hợp CKD có MK chứa hàm lượng SiO_2 và Al_2O_3 sẽ tác dụng với Ca(OH)_2 có thể tạo ra C-S-H và C-A-H làm tăng cường độ [18] và khả năng bền vững trong môi trường nước của CKD [6], [7].



Hình 10. Ảnh hưởng của tỷ lệ MK/(XM+MK) đến cường độ uốn

4. KẾT LUẬN

Dựa trên các kết quả nghiên cứu có thể đưa ra một số kết luận như sau:

- Phế thải FGD của nhà máy nhiệt điện có thành phần chủ yếu là $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Chế độ gia công nhiệt hợp lý để xử lý phế thải FGD thành chất kết dính thạch cao là nhiệt độ nung 160°C , tốc độ gia nhiệt là $20^\circ\text{C}/\text{phút}$ và thời gian hằng nhiệt 2 giờ.
- Sử dụng xi măng và meta cao lanh sẽ làm giảm lượng nước yêu cầu, tăng thời gian đông kết, tăng cường độ và hệ số hoá mềm của chất kết dính thạch cao hỗn hợp. Vì vậy hoàn toàn có thể sử dụng 50-70% phế thải thạch cao FGD kết hợp với xi măng pooc lăng và phụ gia khoáng meta cao lanh để chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp bền nước đạt cường độ tới 18,1 MPa.
- Nghiên cứu này mới chỉ tập trung khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng meta cao lanh, xi măng và tỷ lệ MK/(XM+MK) đến các tính chất cơ bản của chất kết dính thạch cao hỗn hợp. Cần tiếp tục nghiên cứu các tính chất khác của chất kết dính thạch cao hỗn hợp ở tuổi dài ngày cũng như cơ chế phản ứng, vì cấu trúc của chất kết dính để khẳng định khả năng sản xuất và ứng dụng thực tế của loại chất kết dính này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] N. H. Koralegedara, P. X. Pinto, D. D. Dionysiou, and S. R. Al-Abed, "Recent advances in flue gas desulfurization gypsum processes and applications - A review," *J. Environ. Manage.*, vol. 251, no. July, p. 109572, 2019, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109572.

[2] S. Liu, W. Liu, F. Jiao, W. Qin, and C. Yang, "Production and resource utilization of flue gas desulfurized gypsum in," *Environ. Pollut.*, vol. 288, no. May, p. 117799, 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117799.

[3] X. L. Mingjie Hua, Baotian Wang, Liming Chen, Yinghe Wang, V.M. Quynh, Bin He, "Verification of lime and water glass stabilized FGD gypsum as road sub-base," *Fuel*, vol. 89, no. 8, pp. 1812–1817, 2010.

[4] D. Lei, L. Guo, W. Sun, J. Liu, and C. Miao, "Study on properties of untreated FGD gypsum-based high-strength building materials," *Constr. Build. Mater.*, vol. 153, pp. 765–773, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2017.07.166.

[5] J. Li *et al.*, "Potential utilization of FGD gypsum and fly ash from a Chinese power plant for manufacturing fire-resistant panels," *Constr. Build. Mater.*, vol. 95, no. 2015, pp. 910–921, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.07.183.

[6] Y. Zhang, F. Pan, and R. Wu, "Study on the performance of FGD gypsum-metakaolin-cement composite cementitious system," *Constr. Build. Mater.*, vol. 128, pp. 1–11, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.134.

[7] S. Wansom, P. Chintasonkro, and W. Srijampan, "Water resistant blended cements containing flue-gas desulfurization gypsum, Portland cement and fly ash for structural applications," *Cem. Concr. Compos.*, vol. 103, no. May 2018, pp. 134–148, 2019, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2019.04.033.

[8] X. L. Xiaoping Li, Yumei Mao, "Flue gas desulfurization gypsum application for enhancing the desalination of reclaimed tidal lands," *Ecol. Eng.*, vol. 82, no. September 2015, pp. 566–570, 2015.

[9] "Quyết định 452/QĐ-TTg của Thủ tướng Chính phủ về việc phê duyệt Đề án đẩy mạnh xử lý, sử dụng tro, xỉ, thạch cao của các nhà máy nhiệt điện, nhà máy hóa chất, phân bón làm nguyên liệu sản xuất vật liệu xây dựng và trong các công trình xây dựng." Thủ tướng Chính phủ, 2017.

[10] "Quyết định số 1208/QĐ-TTg về việc phê duyệt Quy hoạch phát triển điện lực quốc gia giai đoạn 2011 - 2020 có xét đến năm 2030. Quy hoạch Điện VII." Thủ tướng chính phủ, 2011.

[11] Nguyễn Thế Hân, "Nghiên cứu chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp cường độ cao và chịu nước trên cơ sở phế thải phosphogypsum," Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, 2019.

[12] Trịnh Thị Châm, "Nghiên cứu sử dụng thạch cao từ nhà máy phân bón DAP và thạch cao FGD làm nguyên liệu sản xuất tấm thạch cao thông thường," 2019.

[13] P. T. H. Trịnh Thị Châm, Lưu Thị Hồng, Đỗ Đình Đức, "Nghiên cứu ảnh hưởng các dạng tồn tại của thạch cao FGD tới tính chất xi măng siêu Sulfate," *Tap chí Vật liệu Xây dựng - Bộ Xây dựng*, vol. 11, no. 05, pp. 31–41, 2021, [Online]. Available: <https://doi.org/10.54772/jomc.05.2021.227>.

[14] Trịnh Thị Châm, "Nghiên cứu xây dựng chỉ dẫn kỹ thuật sử dụng thạch cao phospho làm lớp móng cho đường giao thông và làm vật liệu san lấp cho công trình xây dựng," 2023.

[15] B. D. Đ. Vũ Đình Đầu, *Giáo trình công nghệ chất kết dính vô cơ*. NXB Xây dựng, Hà Nội, 2006.

[16] TCVN 8654, "Thạch cao và sản phẩm thạch cao - phương pháp xác định hàm lượng nước liên kết và hàm lượng sunfua trioxit tổng số." 2011.

[17] "EN 13279-1:2008 - Gypsum binders and gypsum plasters - Part 1 Definitions and Requirements." .

[18] T. P. V. Ngoc-Hien Nguyen, Kien T. Tong, Seunghye Lee, Armagan Karamanli, "Prediction compressive strength of cement-based mortar containing metakaolin using explainable Categorical Gradient Boosting model," *Eng. Struct.*, vol. 269, p. 114768, 2022.

[19] V. Q. V. Chu Mạnh Quân, Trịnh Quang Minh, "Nghiên cứu sử dụng meta cao lanh Việt Nam để thay thế một phần xi măng trong sản xuất bê tông," *Khoa học kỹ thuật thủy lợi và môi trường*, vol. 45, no. 6/2014, 2014.

[20] "EN 13279-2:2014 - Gypsum binders and gypsum plasters - Part 2 Test methods."