

Đánh giá tính chất của thạch cao phospho tại Việt Nam

Trịnh Thị Châm^{1*}, Cao Tú Mai¹

¹Viện Vật liệu xây dựng, 235 Nguyễn Trãi, phường Thanh Xuân Trung, quận Thanh Xuân, TP, Hà Nội

TỪ KHOẢ

Thạch cao phospho
Xử lý
Tái sử dụng
Thạch cao PG

TÓM TẮT

Trên thế giới, thạch cao phospho (PG) đã được nghiên cứu và sử dụng trong nhiều lĩnh vực. Tùy thuộc nguồn gốc của quặng phosphat và công nghệ sản xuất mà PG có chất lượng khác nhau. Trong BÀI BÁO này, sẽ đưa ra các kết quả đánh giá tính chất của PG phát sinh từ 3 nhà máy hóa chất, phân bón tại Việt Nam. PG sẽ được đánh giá các tính chất như: phân định chất thải nguy hại, tính toán chỉ số hoạt độ phóng xạ, đánh giá khả năng chiết tách chất ô nhiễm ra môi trường, đánh giá thành phần hóa và tính chất cơ lý. Tuy nhiên, khi thử nghiệm khả năng thôi nhiễm các thành phần ô nhiễm trong PG ra môi trường thấy rằng PG tại DAP 1, DAP 2 còn tồn dư một số thành phần có khả năng gây ảnh hưởng tiêu cực tới môi trường. Do đó, khi sử dụng PG cho các mục đích như làm vật liệu san lấp thì cần có các biện pháp xử lý hoặc ổn định/đóng rắn các thành phần này trước khi sử dụng.

KEYWORDS

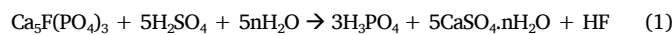
Phosphogypsum
Treatment
Reuse

ABSTRACT

In the world, phosphogypsum has been studied and used in many fields. Depending on the origin of phosphate ore and production technology, phosphogypsum quality varies widely. In this paper, the results of characterization of PG generated from 3 chemical and fertilizer factories in Vietnam will be presented. PG is evaluated for properties such as: identification of hazardous waste, calculation of radioactivity index, assessment of the ability to extract pollutants into the environment, assessment of chemical composition and physical and mechanical properties of PG. However, when testing the ability to release contaminated components in PG into the environment, it was found that PG in DAP 1, DAP 2 still had some components that could potentially have negative effects on the environment. Therefore, when using PG for purposes such as leveling materials, measures should be taken to treat or stabilize/cure these components before use.

1. Mở đầu

Phosphogypsum (PG) là sản phẩm phụ của quá trình sản xuất axit phosphoric từ quặng phosphat sử dụng chủ yếu bằng phương pháp ướt [1, 2]. Phản ứng chính xảy ra giữa quặng phosphat và axit H₂SO₄ được thể hiện trong phản ứng (1):



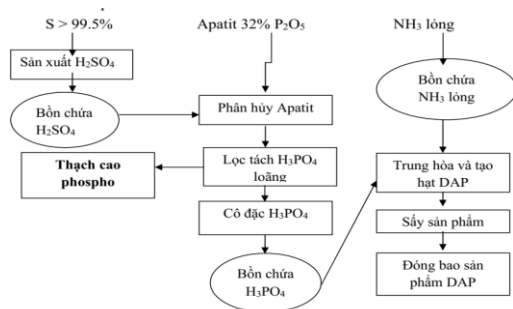
Sản phẩm chính là axit phosphoric và sản phẩm phụ là phosphogypsum (thạch cao phospho – PG). PG được lọc tách khỏi axit phosphoric dưới dạng hồ và được vận chuyển ra bãi thải.

Trong nhà máy, để sản xuất 1 tấn axit phosphoric thì thải ra 4 - 6 tấn thạch cao phospho khô. Trong thực tế lượng thải ra còn lớn hơn do hàm lượng ẩm có trong PG. Tính chất của PG phụ thuộc vào đặc tính tự nhiên của quặng phosphat, loại phương pháp ướt sử dụng, hiệu quả vận hành của nhà máy, phương pháp chôn lấp, thời gian, địa điểm và độ sâu của bãi thải.

Tại các nước như Nhật, Pháp, Bỉ, Đức, Phần Lan, PG được sử dụng để sản xuất xi măng và chất kết dính thạch cao. Việc tăng quy mô xử lý PG không chỉ liên quan tới hiệu quả kinh tế mà còn do các đòi hỏi ngày càng cao của cơ quan kiểm soát vệ sinh môi trường.

Hiện nay các nghiên cứu rộng và toàn diện trên thế giới cho thấy khả năng sử dụng phosphogypsum theo các hướng sau:

- Phụ gia cho xi măng nhằm thay thế thạch cao tự nhiên. [3,4]
- Sử dụng trong nông nghiệp: điều hòa đất (đối với đất phèn) . [5,6]
- Sử dụng trong đường giao thông (làm lớp móng base và sub-base cho đường giao thông), biển và ven biển, vật liệu gia cố nền đất... [7,8,9]
- Sử dụng trong xây dựng (dùng trong sản xuất gạch hoặc một số chất kết dính khác...). [10,11]



Hình 1. Sơ đồ dây chuyền sản xuất DAP.

*Liên hệ tác giả: chamtt87@gmail.com

Nhận ngày 03/04/2023, sửa xong ngày 29/05/2023, chấp nhận đăng 13/06/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.03.2023.525>

- Sử dụng trong sản xuất thạch cao, tấm thạch cao, ván sợi thạch cao...[12]
- Sử dụng làm phụ gia khoáng hóa trong quá trình nung luyện clanhke xi măng [13];
- Thành phần nguyên liệu chính khi sản xuất xi măng trắng và xi măng khoáng sulfo nhiệt độ nung thấp [14]...

Theo số liệu thống kê của Vụ Vật liệu xây dựng - Bộ Xây dựng, tới cuối năm 2022, lượng tồn trữ thạch cao PG tại bãi thải là 12,7 triệu tấn, số lượng tiêu thụ chỉ khoảng 600 triệu tấn (chủ yếu làm phụ gia cho sản xuất xi măng) còn quá thấp so với lượng tồn trữ. [15]

Theo quyết định 452 của Thủ tướng chính phủ, mục tiêu tới năm 2020 xử lý và sử dụng lượng thạch cao PG làm vật liệu xây dựng và sử dụng trong các công trình xây dựng đạt 52 % tổng lượng tích lũy (cụ thể khoảng 16,5 triệu tấn thạch cao PG), trong đó mục tiêu sử dụng làm vật liệu san lấp mặt bằng công trình, hoàn nguyên mỏ và làm đường giao thông khoảng 12 triệu tấn. Thực tế tại Việt Nam, nhu cầu về xây dựng đường, cầu, cảng cần lượng lớn vật liệu phục vụ cho các công trình giao thông, xây dựng. Để đạt được mục tiêu này, cần có các nghiên cứu cũng như thử nghiệm việc sử dụng PG làm vật liệu san lấp, làm công trình giao thông.

2. Phương pháp nghiên cứu

Để đánh giá tính chất của PG, nhóm thực hiện sử dụng các phương pháp phân tích như sau:

- Phân định chất thải nguy hại PG theo QCVN 07:2009/BTNMT
- Xác định chỉ số hoạt độ phóng xạ của PG theo: TCXDVN 397:2007
- Xác định hoạt độ phóng xạ tự nhiên của PG theo TCVN 10302:2014
- Chiết độc tính của PG theo EPA 1311, ASTM D3987-12, EPA 3051A
- Phân tích thành phần hạt theo TCVN 4198:2014;
- Xác định khối lượng riêng của cốt liệu theo TCVN 4195:2012;
- Thí nghiệm xác định các giới hạn Atterberg theo TCVN 4197:2012;
- Thí nghiệm đầm chặt tiêu chuẩn các mẫu cấp phối theo TCVN 12790:2020;
- Phương pháp xác định chỉ số CBR (California Bearing Ratio) của vật liệu theo TCVN 12792:2020, phương pháp II-B. Mẫu sau khi đầm nén, bảo dưỡng 3 ngày ở môi trường tiêu chuẩn, sau đó mới đem ngâm nước để thử CBR ở tuổi 7 và 28 ngày.
- Xác định hệ số thấm theo TCVN 8723:2012;
- Xác định pH của PG theo TCVN 5979:2007.

3. Tính chất của PG tại Việt Nam

Hiện nay, lượng phát thải PG ở nước ta theo thực tế khoảng 2,35 triệu tấn/năm chủ yếu từ 3 nhà máy: Công ty CP DAP - VINACHEM tại Hải Phòng (ký hiệu DAP1) là 750000 tấn/năm, Công ty CP DAP số 2 – VINACHEM tại Lào Cai (ký hiệu DAP2) là 700000 tấn/năm, nhà máy

hóa chất Đức Giang Lào Cai (ký hiệu DLC) là 900.000 tấn/năm. Trong bài báo này lấy mẫu PG từ 3 nhà máy này, mỗi nhà máy lấy PG từ 2 nguồn gồm PG mới thải ra khỏi băng tải và PG tại bãi chứa lâu ngày (có thời gian lưu ngoài bãi trên 3 năm). Riêng mẫu PG tại nhà máy hóa chất Đức Giang, do có dây chuyền xử lý PG bên trong nhà máy, nên PG có 2 loại là: PG đã trung hòa và PG đã lọc rửa hữu cơ. Đây là sản phẩm của 2 công đoạn xử lý của hóa chất Đức Giang Lào Cai. Ký hiệu các mẫu như sau.

Bảng 1. Ký hiệu các mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu.

STT	Tên mẫu	Vị trí lấy mẫu	Nguồn gốc phát sinh
1	A1	Bãi chứa lâu ngày	DAP1
2	A2	Mới thải ra khỏi băng chuyền	
3	B1	Bãi chứa lâu ngày	DAP2
4	B2	Mới thải ra khỏi băng chuyền	
5	C1	PG đã lọc rửa hữu cơ	DLC
6	C2	PG đã trung hòa	

Quy trình lấy mẫu PG:

Trong QCVN07:2009/BTNMT– Mục 3.3 về Nguyên tắc lấy mẫu, phân tích, phân định và phân loại chất thải nguy hại có quy định cụ thể như sau:

+ Mục 3.3.1 – Đối với chất thải đồng nhất ở thể rắn thuộc loại *: lấy ít nhất 03 mẫu đại diện ngẫu nhiên ở các vị trí khác nhau trong khối chất thải (có tính đến sự phân bố đại diện của kích thước các hạt hoặc phần tử trong khối chất thải) và sử dụng giá trị trung bình của kết quả phân tích để so sánh với ngưỡng chất thải nguy hại nhằm phân định có phải là chất thải nguy hại hay không.

+ Mục 3.3.5 – Đối với việc phân định chung một dòng chất thải phát sinh thường xuyên từ một nguồn chất thải nhất định có phải là CTNH hay không thì phải lấy mẫu vào ít nhất 03 ngày khác nhau, thời điểm lấy mẫu của mỗi ngày phải khác nhau (đầu, giữa và cuối của một ca hoặc mẻ hoạt động), mỗi lần lấy 03 mẫu ngẫu nhiên ở các vị trí khác nhau.

Căn cứ vào quy định lấy mẫu đã nêu trên, các quy định và hướng dẫn trong, ngoài nước cũng như tình hình thực tế, các mẫu PG sử dụng trong báo cáo này được lấy 03 mẫu đại diện ngẫu nhiên ở các vị trí khác nhau trên băng tải hoặc trong bãi chứa lâu ngày. Sau đó, các mẫu được trộn lại thành một khối hợp nhất (đối với từng loại mẫu), lấy mẫu theo nguyên tắc chia phần tư và tiến hành tiếp tục xử lý cũng như phân tích theo yêu cầu trong các tiêu chuẩn thành phần tương ứng.

Với phương pháp lấy mẫu này, tuy không hoàn toàn đại diện được cho toàn bộ mẫu PG của 1 nguồn thải nhưng cũng đủ đảm bảo tính đồng nhất tại thời điểm lấy mẫu để tiến hành thử nghiệm và đáp ứng yêu cầu nghiên cứu của nhiệm vụ.



Khảo sát và lấy mẫu tại nhà máy DAP1



Khảo sát và lấy mẫu tại nhà máy DAP2



Khảo sát và lấy mẫu PG tại DLC

Hình 2. Ảnh khảo sát, lấy mẫu PG tại các nhà máy.

2. Đánh giá các tính chất của PG nguyên khai tại các nhà máy

2.1 Phân định chất thải nguy hại

Theo quy định của thông tư 02/2022/TT-BTNMT [16] các chất thải từ quá trình sản xuất, điều chế, cung ứng, sử dụng và chế biến hóa chất photpho được đánh mã chất thải là 02 09 và có ký hiệu phân loại “KS”. Điều này có nghĩa là cần áp dụng ngưỡng CTNH (hay ngưỡng nguy hại của chất thải) để phân định là CTNH hoặc chất thải rắn công nghiệp thông thường.

Tại Việt Nam, Bộ Tài nguyên Môi trường đã ban hành quy chuẩn kỹ thuật quốc gia QCVN 07: 2009/BTNMT [17]. Quy chuẩn này đã quy định ngưỡng nồng độ của các thành phần nguy hại để phân loại một chất thải công nghiệp là chất thải thông thường hay chất thải nguy hại.

Kết quả phân định CTNH của PG ở 3 nhà máy được đưa ra ở Bảng 2 dưới đây. Kết quả phân tích cho thấy hàm lượng tuyệt đối và nồng độ ngâm chiết của các thành phần nguy hại trong 06 mẫu PG của 03 nhà máy đều dưới ngưỡng quy định theo QCVN 07:2009/BTNMT rất nhiều lần. Từ kết quả phân tích này có thể kết luận rằng các mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu không phải là chất thải nguy hại, có thể được quản lý, sử dụng như chất thải rắn công nghiệp thông thường và có thể được sử dụng trong các mục đích khác nhau.

2.2. Phân tích, đánh giá hoạt độ phóng xạ của mẫu PG

Theo các nghiên cứu, PG có thể chứa một lượng đáng kể các thành phần phóng xạ như Urani, Radi-226. Việc sử dụng PG có thể dẫn đến sự gia tăng khả năng phơi nhiễm phóng xạ với con người. Chính vì vậy, hầu hết các nghiên cứu trên thế giới cho các ứng dụng về PG đều tập trung vào việc đánh giá tính chất phóng xạ của chúng. Một số quốc gia như Mỹ đã xếp PG vào chất thải chứa phóng xạ và phải kiểm soát tương đối nghiêm ngặt. Tuy nhiên, việc PG có chứa phóng xạ hay không phụ thuộc chủ yếu vào chất lượng nguồn đá phosphat sử dụng cho sản xuất và không phải do tác động từ phản ứng hóa học. Do đó, trước khi sử dụng PG làm vật liệu xây dựng, vật liệu san lấp, ngoài việc xác định các thành phần nguy hại có thể tồn tại trong đó, việc đánh giá khả năng phát tán tia phóng xạ của các nguyên tố có trong mẫu PG là hoàn toàn cần thiết.

Tại Việt Nam, TCXDVN 397:2007 "Hoạt độ phóng xạ tự nhiên của vật liệu xây dựng - Mức an toàn trong sử dụng và phương pháp thử" cũng dựa trên các quy định đã nêu. Trong tiêu chuẩn này, đối với vật liệu xây dựng sử dụng cho mục đích san lấp nền nhà và gần nền nhà thì cần đáp ứng các chỉ số $I_1 \leq 1$; đối với vật liệu san lấp, vật liệu làm công trình giao thông (nơi sử dụng ngoài nhà) thì cần đáp ứng chỉ số $I_2 \leq 1$. Tiêu chuẩn quốc gia TCVN 11833:2017 về thạch cao phospho dùng để sản xuất xi măng cũng đưa ra yêu cầu về Chỉ số hoạt độ phóng xạ an toàn (I_1), không lớn hơn 1.

Một số hình ảnh trong quá trình thử nghiệm đo phóng xạ như sau:



Hình 3. Thử nghiệm hoạt độ phóng xạ các mẫu PG nghiên cứu.

Kết quả thử nghiệm hoạt độ phóng xạ riêng và chỉ số hoạt độ phóng xạ an toàn của các mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu được đưa ra trong Bảng 3 và Bảng 4 dưới đây.

Bảng 2. Kết quả phân tích thành phần nguy hại của mẫu PG thử nghiệm.

TT	Chỉ tiêu	Nồng độ ngấm chiết C _{ic} (mg/l)					Hàm lượng tuyệt đối H _{ic} (ppm)								
		A1	A2	C1	C2	B1	B2	QCVN 07:2009/ BTNMT	A1	A2	C1	C2	B1	B2	QCVN 07:2009/ BTNMT
1	pH	-	-	-	-	-	-	-	3,3	2,76	6,2	5,9	3,1	2,5	2 ÷ 12,5
2	Sb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	20
3	As	<0,001	0,002	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	40
4	Ba	0,1	0,142	0,1	0,1	<0,1	<0,1	100	124,7	23,45	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	2.000
5	Ag	0,22	<0,001	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	5	2,2	0,53	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	100
6	Be	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2
7	Cd	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	10
8	Pb	0,07	0,05	0,03	0,02	<0,01	<0,01	15	18,2	7,33	21,7	37,4	<0,5	<0,5	300
9	Co	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	80	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1.600
10	Zn	0,03	0,08	0,06	0,05	<0,01	0,09	250	24,8	42,28	1,5	1,6	21,3	21,2	5.000
11	Mo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	350	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	7.000
12	Ni	0,05	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	70	12,5	3,07	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0	1.400
13	Se	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	20
14	Ta	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	7	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	140
15	Hg	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,2	0,2	4
16	Cr (VI)	0,03	0,04	0,06	0,07	0,05	0,07	5	16,7	18,2	7,5	5,4	15,7	19,9	100
17	Va	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	25	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	<5,0	500
18	F	30,20	32,4	0,42	0,38	15,70	14,60	180	302,0	332	8,4	7,6	314,0	292,0	3.600
19	Tổng CN-	-	-	-	-	-	-	-	<0,1	<0,1	0,3	0,5	<0,1	<0,1	590

Bảng 3. Hoạt độ phóng xạ riêng của các mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu, Bq/kg.

Ký hiệu mẫu	A1	A2	C1	C2	B1	B2
Ra-226	147,3 ± 30,0	56,25 ± 1,40	86 ± 17,0	94,6 ± 18,9	130 ± 26,0	107 ± 21,0
Th-232	12,1 ± 4,0	10,46 ± 1,45	6,41 ± 3,0	3,8 ± 3,0	12,2 ± 33,7	7,6 ± 3,5
K-40	28,6 ± 18,6	58,77 ± 8,58	27,1 ± 16,0	22 ± 17,5	25,1 ± 17	45,4 ± 21,0

Bảng 4. Kết quả tính toán chỉ số hoạt độ phóng xạ an toàn các mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu.

Ký hiệu mẫu	Kết quả thử nghiệm chỉ số hoạt độ phóng xạ I*			Hoạt độ phóng xạ tự nhiên A _{eff} , Bq.kg ^{-1**}	
	Dùng xây nhà, I ₁	Xây dựng ngoài nhà, I ₂	San lấp, I ₃	Công trình nhà ở và công cộng	Công trình công nghiệp, đường đô thị và khu dân cư
A1	0,58	0,25	0,09	165,7	
A2	0,44	0,11	0,04	75,94	
B1	0,52	0,22	0,08	148,1	
B2	0,42	0,18	0,06	121,2	
C1	0,34	0,14	0,05	97,4	
C2	0,35	0,15	0,05	101,5	
TCXDVN 397:2007	≤ 1	≤ 1	≤ 1	-	
TCVN 10302:2014	-			≤ 370	≤ 740

* I₁, I₂, I₃ được tính toán theo TCXDVN 397:2007,

**A_{eff} được tính toán theo TCVN 10302:2014.

Nhận xét:

Theo quy định tại TCXDVN 397:2007, hoạt độ phóng xạ an toàn của vật liệu phải sử dụng cho mục đích san lấp phải ≤ 1. Theo các kết quả phân tích được, mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu của cả 3 đơn vị đều đáp ứng được yêu cầu về mặt phóng xạ để san lấp cho các công trình xây dựng cũng như dùng trong sản xuất xi măng. Đồng thời, hoạt độ phóng xạ tự nhiên của các mẫu PG đều có hoạt độ phóng xạ tự nhiên A_{eff} đều thỏa mãn yêu cầu sử dụng cho công trình nhà ở, công cộng, các công trình công nghiệp, đường đô thị và khu dân cư. Như vậy, về mặt phóng xạ, mẫu PG sử dụng trong nghiên cứu của cả 3 đơn vị đều có thể sử dụng cho mục đích làm vật liệu xây dựng như san lấp, làm đường, bê tông,... với số lượng không hạn chế mà vẫn đảm bảo yêu cầu an toàn phóng xạ theo quy định.

2.3. Đánh giá khả năng chiết các thành phần ô nhiễm ra môi trường theo ASTM D3987-12

Một trong các yếu tố khác cần quan tâm từ PG đó là các thành phần kim loại cũng như Florua, P₂O₅ tồn dư trong đó. Các thành phần

này có khả năng bị thôi nhiễm khi gặp tác động từ môi trường bên ngoài, đặc biệt là môi trường nước.

Kết quả thử nghiệm thôi nhiễm thành phần ô nhiễm của 3 mẫu PG của 3 nhà máy được trình bày cụ thể trong Bảng 5 dưới đây.

Nhận xét:

+ Hầu hết tất cả các thành phần trong nước chiết của cả 6 mẫu đều nằm trong giới hạn cho phép của cột B, QCVN 40:2011/BTNMT-Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. Các thành phần đáng lưu ý từ PG như kim loại nặng, flo cũng đều đáp ứng theo quy chuẩn. Chỉ có mẫu B1, B2 có chỉ tiêu Mn vượt giới hạn của quy chuẩn.

+ pH nước chiết của mẫu A1, A2, B1, B2 khá thấp, nằm ngoài giới hạn cho phép của quy chuẩn. Do đó, cần có các giải pháp xử lý tính axit của hai mẫu PG này trước khi đưa vào sử dụng. Đồng thời cần có các giám sát đối với yếu tố này khi sử dụng PG cho các mục đích khác.

+ Đối với mẫu C1, C2 các thông số của nước chiết đều nằm trong giới hạn cho phép của quy chuẩn do các mẫu này đã qua công đoạn tiền xử lý (rửa, lọc) PG trước khi thải ra bãi chừa.

Bảng 5. Kết quả thử nghiệm thời nhiễm thành phần ô nhiễm mẫu PG thử nghiệm.

TT	Chỉ tiêu phân tích	Đơn vị	Kết quả								Mức yêu cầu	
			A1	A2	B1	B2	C1	C2	Cột A	Cột B		
1	pH	-	3,5	3,2	3,4	3,0	6,0	5,8	6 - 9	5,5 - 9		
2	Pb	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,1	0,5	
3	Cd	mg/l	<0,001	<0,001	<0,01	<0,01	<0,001	<0,001	<0,001	0,05	0,1	
4	As	mg/l	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	<0,002	0,05	0,1	
5	Hg	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,005	0,01	
6	Fe	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	<0,01	<0,01	<0,01	1	5	
7	Cu	mg/l	0,26	0,32	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	2	2	
8	Zn	mg/l	0,12	0,15	<0,01	0,19	<0,01	<0,01	0,01	3	3	
9	Mn	mg/l	<0,50	<0,50	4,26	4,43	<0,50	<0,50	<0,50	0,5	1	
10	Cr (VI)	mg/l	<0,05	<0,05	0,07	0,08	<0,05	<0,05	<0,05	0,05	0,1	
13	Ni	mg/l	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,2	0,5	
14	PO ₄ ³⁻	mg/l	<0,03	<0,03	67,00	120,0	0,28	0,28	<0,03	-	-	
15	Florua	mg/l	1,30	1,61	1,41	0,11	0,24	0,24	5	10	15	
16	Clorua	mg/l	1,0	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	500	1.000	16	

2.4. Thành phần hóa của PG

Thành phần hóa học của PG được trình bày trong Bảng 6 dưới đây.

Bảng 6. Thành phần hóa của PG (% khối lượng).

Chi tiêu	A1	A2	B1	B2	C1	C2
LOI	22,08	19,32	19,0	19,9	19,87	20,32
SiO ₂	10,65	10,48	12,07	8,69	11,25	10,82
Fe ₂ O ₃	0,2	0,22	0,31	0,49	0,68	0,70
Al ₂ O ₃	0,3	0,68	1,08	0,76	1,32	0,94
CaO	27,14	27,2	27,02	28,28	26,78	27,02
MgO	0,0	1,21	0,35	0,35	0,28	0,25
SO ₃	38,63	40,0	39,08	40,03	38,38	38,27
K ₂ O	0,12	0,23	0,30	0,34	0,24	0,27
Na ₂ O	0,02	0,03	0,06	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	0,0	0,04	0,29	0,27	0,13	0,18
F _{tổng}	1,17	0,50	0,083	0,125	< 10ppm	< 10 ppm
F _{hòa tan}	0,042	0,05	0,073	0,116	-	-
P ₂ O _{5 tổng}	0,27	0,42	0,59	0,86	1,03	0,99
P ₂ O _{5 hòa tan}	0,25	0,36	0,24	0,04	0,035	0,049

Nhận xét:

- Thành phần hóa của các mẫu PG của 3 nhà máy tương tự nhau, với thành phần chính là CaO và SO₃.

- Mẫu PG được lấy từ 2 nhà máy DAP 1 (mẫu A1, A2) và DAP 2 (mẫu B1, B2) còn tồn chứa F và P₂O₅ hòa tan cao, do đó để sử dụng làm phụ gia cho xi măng, thì cần có biện pháp xử lý các thành phần này trước khi sử dụng. Mẫu PG lấy từ DLC (mẫu C1, C2) có các thành phần F và P₂O₅ hòa tan đáp ứng các yêu cầu hiện hành của tiêu chuẩn làm phụ gia cho sản xuất xi măng.

2.5. Đánh giá các tính chất vật lý cơ bản của PG

Các mẫu PG lấy từ 3 nhà máy được thử nghiệm các tính chất vật lý cơ bản bao gồm: thành phần hạt, giới hạn chảy, giới hạn dẻo, chỉ số dẻo, khối lượng riêng, khối lượng thể tích lớn nhất, độ ẩm tối ưu và hệ số thấm. Kết quả được tổng hợp và đưa ra trong Bảng 7 dưới đây.

Bảng 7. Tính chất vật lý cơ bản của các mẫu PG nguyên khai.

STT	Tên chi tiêu	Ký hiệu	Đơn vị	A1	B1	C1	C2
1	Thành phần hạt, % lọt sàng						
	9,5	P	%	100	100	100	100
	4,75	P	%	99,9	99,7	100	98,7
	2,36	P	%	99,7	98,9	98,6	95,5
	0,425	P	%	95,6	97,1	94,9	87,0
	0,075	P	%	89,8	94,7	93,3	85,6
2	Khối lượng riêng	ρ	g/cm ³	2,65	3,05	2,51	2,50
3	Giới hạn chảy	W _L	%	54,52	48,81	58,61	65,49
4	Giới hạn dẻo	W _P	%	44,47	36,00	31,78	42,01
5	Chỉ số dẻo	I _p	%	10,05	12,81	26,83	23,48
6	Khối lượng thể tích max	γ _{max}	g/cm ³	1,213	1,173	1,270	1,226
7	Độ ẩm tối ưu	W _o	%	38,32	41,36	33,75	36,40
8	Hệ số thấm	K _{th}	10 ⁻⁵ cm/s	0,197	0,011	0,029	0,038
9	Modun đàn hồi (K95)	E	MPa	38,7	36,6	57,5	53,8
10	Trị số xuyên CBR (K95)	CBR	%	7,8	6,9	19,8	36,6

Từ Bảng kết quả cho thấy rằng:

- Thành phần hạt của 3 mẫu PG của 3 nhà máy tương tự nhau, hầu hết có kích thước nhỏ hơn 2,36 mm. Khoảng 90 % các hạt có kích thước nhỏ hơn 0,075 mm;
- Khối lượng riêng của mẫu PG dao động trong khoảng 2,50 – 3,05 g/cm³;
- Giới hạn chảy, giới hạn dẻo của PG cao hơn so với các loại đất thông thường. Chỉ số dẻo của PG ở 3 nhà máy dao động trong khoảng 10,05 - 13,48 %;
- Khối lượng thể tích lớn nhất của 3 mẫu PG nguyên khai dao động từ 1,173-1,270 g/cm³, và γ_{max} tỷ lệ nghịch với độ ẩm tối ưu của các mẫu PG;
- Độ thấm của các mẫu PG tương đối thấp, thể hiện ở hệ số thấm của PG dao động từ $0,011 \cdot 10^{-5}$ - $0,197 \cdot 10^{-5}$ cm/s.

4. Kết luận

Qua kết quả phân định, phân tích, đánh giá tính chất của PG ở 3 nhà máy sản xuất hóa chất, phân bón tại Việt Nam, có thể kết luận như sau:

- Phân định CTNH: các mẫu PG được lấy từ 3 nhà máy tại Việt Nam không phải là CTNH, có thể sử dụng như chất thải rắn thông thường.
- Về mặt phóng xạ: các mẫu PG của cả 3 nhà máy sử dụng trong nghiên cứu này đều có thể sử dụng cho mục đích làm vật liệu xây dựng như san lấp, làm đường... với số lượng không hạn chế mà vẫn đảm bảo yêu cầu an toàn phóng xạ theo quy định.
- Nước chiết: hầu hết tất cả các thành phần trong nước chiết của cả các mẫu sử dụng trong nghiên cứu đều nằm trong giới hạn cho phép của cột B, QCVN 40:2011/BTNMT- Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp. Các thành phần đáng lưu ý từ PG như kim loại nặng, flo cũng đều đáp ứng theo quy chuẩn. Tuy nhiên, đối với mẫu B1, B2 có chỉ tiêu Mn²⁺ vượt QCVN 40:2011, đồng thời các mẫu A1, A2, B1, B2 có pH thấp, vượt quy chuẩn QCVN 40:2011. Do đó, cần có các giải pháp xử lý tính axit của hai mẫu PG này, đồng thời có biện pháp ổn định/đóng rắn thành phần ô nhiễm trước khi đưa vào sử dụng. Các thành phần nước chiết mẫu C1, C2 nằm trong giới hạn cho phép của quy chuẩn do đã được tiền xử lý (rửa, lọc) trước khi thải ra bãi.
- Thành phần hóa của các mẫu PG nguyên khai chưa được xử lý tại các nhà máy DAP1, DAP2 còn tồn dư 1 lượng Florua, P₂O₅ hòa tan cao hơn mức cho phép của tiêu chuẩn TCVN 11833:2017, do đó khi sử dụng trong sản xuất xi măng, cần phải xử lý các thành phần này.
- Tính chất vật lý cơ bản của PG tương tự như tro bay, có khả năng sử dụng làm vật liệu san lấp, tuy nhiên các tính chất khác như modun đàn hồi, CBR chưa đáp ứng các yêu cầu làm móng đường. Do đó, khi sử dụng làm móng đường, cần sử dụng thêm chất kết dính gia cố để tăng cường các tính chất cơ lý, đáp ứng các yêu cầu làm móng đường giao thông.

Tài liệu tham khảo

- [1]. H. Tayibi, M.Choura, F. A. López, F. J. Alguacil, A. López-Delgado, (2009), "Environmental impact and management of phosphogypsum", Journal of Environmental Management 90 2377-2386.
- [2]. C. Conklin, "Potential use phosphogypsum and associated risks", US Environmental Protection Agency
- [3]. J.H. Potgieter, S.S. Pogueter, R.I. McCrindle, C.A. Strydom, "An investigation into the effect of various chemical and physical treatments of a South African PG to render a suitable as a set retarder for cement" Cement and Concrete Research, 33 (2003), pp. 1223-1227
- [4]. M. Singh, (1987), "Influence of PG impurities on two properties of Portland cement", Indian Concr., 6, pp. 186-190
- [5]. Al-Oudat, A.S. Baydoun, A. Mohammad "Effects of enhanced UV-B on growth and yield of two Syrian crops wheat (*Triticum durum* var. Horani) and broad beans (*Vicia faba*) under field conditions" Environ. Exp. Bot., 40 (1998), pp. 11-16
- [6]. R. El-Mrabet, J.M. Abril, R. Perinez, G. Manjon, R. Garcia-Tenorio, A. Delgado, L. Andreu "PG amendment effect on radionuclide content in drainage water and marsh soils from southwestern Spain", Environ. Qual., 32 (2003), pp. 1262-1268
- [7]. W.F. Chang, D.A. Chin, R. Ho, "Phosphogypsum for secondary road construction", Florida of Phosphate Research, 1989
- [8]. Weiguo Shen, Mingkai Zhou, Wei Mab, Jinqiang Hub, Zhi Cai, "Investigation on the application of steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material", Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 99-104
- [9]. P. Paige-Green, S. Gerber, An evaluation of the use of by-product phosphogypsum as a pavement material for roads, South African Transport Conference, Action in Transport for the New Millennium, South Africa, 17 – 20 July 2000
- [10]. M. Singh, M. Garg, (1996), "An improved process for the purification of PG", Constr. Build. Mater., 10 (8) pp. 597-600.
- [11]. M.A. Taher, (2007), "Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement", Resour. Conservat. Recycl. 5, pp. 28-38
- [12]. Manjit, S., 2002. Treating waste phosphogypsum for cement and plaster manufacture. Cement and Concrete Research 32 (7), 1033–1038
- [13]. L. Kacimi, A. Simon-Masseron, (2006), "Reduction of clinkerization temperature by using PG", J. Hazard. Mat., B137, pp. 129-137
- [14]. E. Ali, (2004), "Sulfoaluminat-belit cement from limestone, phosphogypsum and other waste product", Stud. Technol. 12, pp. 928-935
- [15]. Báo cáo Hội thảo khoa học "Giải pháp xử lý, tiêu thụ bãi thải GYPS tại nhà máy DAP -VINACHEM KCN Đình Vũ, Hải Phòng", 3/3/2023 – Vụ Vật liệu xây dựng (BXD) phối hợp với Ban quản lý khu kinh tế Hải Phòng tổ chức
- [16]. Thông tư 02/2022/TT-BTNMT Hướng dẫn Luật bảo vệ môi trường
- [17]. QCVN 07: 2009/BTNMT quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về ngưỡng chất thải nguy hại