

# NGHIÊN CỨU SỬ DỤNG THẠCH CAO PHÉ THẢI CÔNG NGHIỆP GỐM SỨ LÀM PHỤ GIA SẢN XUẤT XI MĂNG POOCLĂNG

Nguyễn Dương Định<sup>1</sup>, Nguyễn Hải Ninh

<sup>1</sup>Đại học Bách khoa Hà Nội

Nhận ngày 03/05/2021, thẩm định ngày 10/5/2021, chỉnh sửa ngày 21/05/2021, chấp nhận đăng 20/06/2021

## Tóm tắt

Mục tiêu của nghiên cứu là đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng thạch cao phế thải công nghiệp gốm sứ tới một số tính chất của xi măng Pooclăng ở các hàm lượng thạch cao từ 3 % đến 8 %. Các tính chất của xi măng được khảo sát bao gồm lượng nước tiêu chuẩn, thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết, cường độ nén của xi măng ở 1, 3, 7, 28 ngày tuổi và nhiệt thủy hóa của hồ xi măng. Kết quả thí nghiệm cho thấy thạch cao phế thải có thể sử dụng làm phụ gia sản xuất xi măng Pooclăng đáp ứng yêu cầu kỹ thuật theo TCVN 2682:2009. Hàm lượng thạch cao phế thải tối ưu, về cường độ, đưa vào xi măng là 5 %.

**Từ khóa:** *thạch cao phế thải, phụ gia, xi măng Pooclăng.*

## Abstract

The present work aims to evaluate the effect of content (from 3 to 8 %) of waste gypsum (WG) from ceramic industry on some properties of Portland cement. Cement properties examined were standard water demand, initial and final setting time, compressive strength at ages of 1, 3, 7, 28 days, and hydration heat of cement pastes during the first 24 h. The experimental results show that WG can be used as an additive for Portland cement production, meeting technical requirements according to TCVN 2682:2009. It was found that the optimum WG content for cement, in terms of compressive strength, was 5 %.

**Keywords:** *waste gypsum, additive, Portland cement.*

## 1. Giới thiệu

Thạch cao là một phụ gia quan trọng trong sản xuất xi măng. Thạch cao có tác dụng chính là điều chỉnh thời gian đông kết của xi măng do thạch cao phản ứng với  $C_3A$  tạo lớp sản phẩm ettringite ( $C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ) trên bề mặt hạt xi măng và cản trở quá trình thủy hóa của  $C_3A$  [1]. Ngoài ra, nếu sử dụng với hàm lượng hợp lý, thạch cao còn có tác dụng cải thiện các tính chất cơ lý như tăng cường độ tuổi sớm, giảm độ co, và tăng độ bền hóa của xi măng [2].

Hiện tại nguồn cung cấp thạch cao chính cho công nghiệp xi măng ở Việt Nam vẫn là thạch cao tự nhiên với chi phí khá cao. Trong khi đó, nước ta lại có một số lượng lớn các loại phế thải công nghiệp cũng có chứa thạch cao: (1) thạch cao FGD (Flue Gas Desulfurization) thu hồi từ quá trình xử lý khí thải đốt than ở các nhà máy nhiệt điện, (2) thạch cao phốt pho (PG) thu hồi từ quá trình sản xuất hóa chất phân bón, và (3) thạch cao khuôn thải từ các nhà máy sản xuất gốm sứ sau khi sử dụng đổ rót một số lần nhất định [3].

Việc sử dụng thạch cao FGD và thạch cao PG gặp nhiều hạn chế do chúng có những nhược điểm [3]. Thạch cao FGD có chất lượng không ổn định, độ ẩm cao chưa đáp ứng được yêu cầu cho sản xuất xi măng. Thạch cao bã thải PG có lẫn nhiều tạp chất có thể ảnh hưởng đến chất lượng của xi măng, do đó cần phải được xử lý trước khi sử dụng. Trong khi đó, thạch cao khuôn gốm sứ phế thải được chế tạo từ thạch cao tự nhiên nên có tiềm năng lớn trong việc sử dụng để thay thế thạch cao tự nhiên trong sản xuất xi măng. Với lượng phát sinh hơn 33 nghìn tấn/năm (số liệu năm 2015) của thạch cao khuôn thải của công

ng nghiệp gốm sứ thì đây là một nguồn cung cấp thạch cao không hề nhỏ cho công nghiệp sản xuất xi măng, đem lại lợi ích kinh tế lớn, tiết kiệm tài nguyên và giảm thiểu tác động tới môi trường.

Kết quả của nhiều nghiên cứu cho thấy hàm lượng thạch cao có ảnh hưởng quan trọng tới các tính chất của xi măng Pooclăng [2]. Nếu sử dụng lượng thạch cao quá ít sẽ không đủ để làm chậm quá trình đông kết, trong khi nhiều thạch cao sẽ làm giảm cường độ và độ bền của xi măng. Khi sử dụng ở hàm lượng hợp lý, thạch cao giúp tăng cường độ tuổi sớm do thạch cao phản ứng với  $C_3A$  tạo ettringite. Ngoài ra, theo như nghiên cứu của Ménérier [4], thạch cao còn giúp cải thiện sự hòa tan của  $C_3S$  và  $C_2S$ , làm tăng tốc quá trình hydrat hóa của chúng tạo ra C-S-H, đặc biệt trong 3 ngày đầu, nhờ đó cũng giúp cải thiện cường độ sớm của xi măng. Tuy nhiên với một lượng dư thạch cao trong xi măng sẽ gây ra hiện tượng hình thành ettringite muộn, các ettringite này cản trở quá trình tạo thành các tinh thể, giãn nở gây ứng suất tạo các vi nứt trong cấu trúc đá xi măng từ đó làm giảm cường độ xi măng [5]. Lượng thạch cao tối ưu sẽ giúp đảm bảo kéo dài thời gian đông kết, cường độ tối đa của xi măng cũng như ổn định thể tích của xi măng.

Chính vì vậy, nghiên cứu này sẽ đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng thạch cao phế thải công nghiệp gốm sứ tới một số tính chất của xi măng Pooclăng ở các hàm lượng thạch cao từ 3 % đến 8 %, trên cơ sở đó để tìm được hàm lượng tối ưu của thạch cao khuôn thải khi sử dụng thay thế thạch cao tự nhiên trong sản xuất xi măng Pooclăng. Các tính chất của xi măng được khảo sát bao gồm lượng nước tiêu chuẩn, thời gian bắt đầu và kết thúc

đồng kết, cường độ nén của xi măng ở 1, 3, 7, 28 ngày tuổi và nhiệt thủy hóa của hồ xi măng.

## 2. Vật liệu và phương pháp nghiên cứu

### 2.1. Vật liệu

Clanhke sử dụng trong nghiên cứu này được sản xuất tại nhà máy xi măng VICEM Bút Sơn. Thành phần hóa và khoáng của clanhke được cho trong Bảng 1 và Bảng 2.

**Bảng 1.** Thành phần hóa của clanhke Bút Sơn.

Thành phần	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Tỷ lệ (%)	21,36	5,52	3,39	64,73	2,94	0,26	0,73	0,13

**Bảng 2.** Thành phần khoáng của clanhke Bút Sơn.

Thành phần	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> A	C <sub>4</sub> AF	CaO tự do
Tỷ lệ (%)	47,3	25,8	8,9	10,3	2,7

Khuôn thạch cao được sử dụng trong nghiên cứu này là các khuôn phế thải tại xưởng sản xuất gốm sứ Bát Tràng, có thành phần khoáng cho trong Bảng 3, thỏa mãn yêu cầu kỹ thuật đối với thạch cao sử dụng trong sản xuất xi măng được quy định trong tiêu chuẩn TCVN 9807:2013 [6].

**Bảng 3.** Thành phần khoáng của thạch cao khuôn thải.

Thành phần	CaSO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Ca <sub>2</sub> K <sub>2</sub> (P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Tỷ lệ (%)	95,8	1,1	3,1

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

Các mẫu xi măng được chuẩn bị như sau: Thạch cao khuôn thải được đập nhỏ bằng máy kẹp hàm đến kích thước nhỏ hơn 5 mm, sau đó thạch cao được đồng nhất và được sấy khô trong máy sấy ở 40 °C. Clanhke cũng được đập hàm đến kích thước nhỏ hơn 5 mm. Thạch cao và clanhke được cân theo các tỷ lệ như trong Bảng 3, sau đó cho vào máy nghiền bi thí nghiệm đến khi đạt độ mịn Blain (3450 ± 50) cm<sup>2</sup>/g.

**Bảng 4.** Thành phần cấp phối của các mẫu xi măng.

STT mẫu	1	2	3	4	5	6
Hàm lượng clanhke (%)	97	96	95	94	93	92
Hàm lượng thạch cao (%)	3	4	5	6	7	8

Các tính chất của xi măng được xác định như sau:

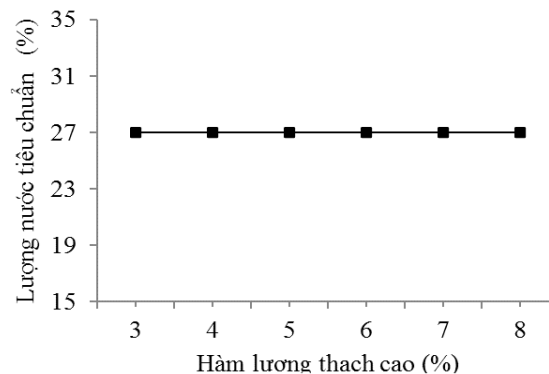
- Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết được xác định theo TCVN 6017:2011 [7].
- Cường độ nén của mẫu xi măng được xác định theo TCVN 6016:2011 [8].
- Đường cong thay đổi nhiệt độ của hồ xi măng được xác định như sau: Tiến hành trộn 400 g xi măng với 128 ml nước bằng máy trộn (sử dụng tốc độ chậm) trong 3 phút. Hồ sau khi trộn được điền đầy vào một hộp nhựa không nắp (kích thước 5 cm × 5 cm × 4 cm) sau đó gạt phẳng miệng hộp. Đặt hộp vào thùng xốp cách nhiệt, cắm can nhiệt vào giữa mẫu hồ và kết nối can

hiệt với thiết bị ghi nhiệt độ. Quá trình ghi nhiệt độ hồ xi măng được thực hiện tự động 1 phút/lần trong suốt 24 h.

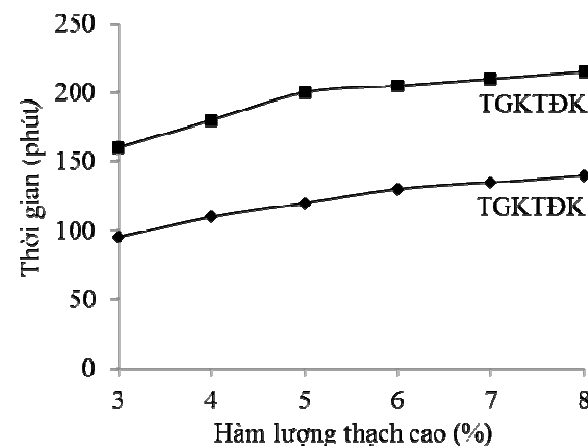
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết

Kết quả thí nghiệm xác định lượng nước tiêu chuẩn (LNTC), thời gian bắt đầu đông kết (TGBĐĐK) và kết thúc đông kết (TGKTĐK) của các mẫu có theo tỷ lệ thành phần thạch cao phế thải khác nhau được thể hiện trong Hình 1 và Hình 2.



**Hình 1.** Ảnh hưởng của hàm lượng thạch cao phế thải đến lượng nước tiêu chuẩn.



**Hình 2.** Ảnh hưởng của hàm lượng thạch cao phế thải đến thời gian đông kết.

Kết quả ở Hình 1 cho thấy khi tăng hàm lượng thạch cao từ 3 % đến 8 %, các mẫu khảo sát gần như không có sự thay đổi về lượng nước tiêu chuẩn. Điều này có thể được lý giải là do lượng nước tiêu chuẩn của xi măng phần lớn sẽ được cung cấp để bôi trơn bề mặt hạt xi măng, một lượng nhỏ hơn cung cấp cho các phản ứng thủy hóa và bôi trơn bề mặt sản phẩm thủy hóa [9]. Tuy hàm lượng thạch cao thay đổi nhưng tỷ lệ diện Blaine của các mẫu nghiên cứu có giá trị gần tương đương nhau, (3450 ± 50) cm<sup>2</sup>/g, do đó lượng nước tiêu chuẩn không có sự khác biệt.

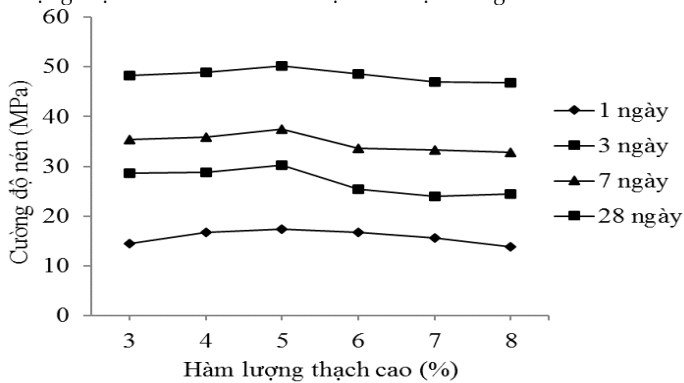
Kết quả ở Hình 2 cho thấy các mẫu xi măng có lượng thạch cao phế thải lớn hơn sẽ bắt đầu đông kết và kết thúc đông kết muộn hơn. Khi tăng hàm lượng thạch cao phế từ 3 đến 8 %, TGBĐĐK tăng từ 95 phút lên 140 phút, trong khi TGKTĐK tăng từ 160 phút lên 215 phút. Điều này cho thấy thạch cao khuôn

thải thể hiện tác dụng kéo dài thời gian đông kết của xi măng. Ở hàm lượng thạch cao phế thải dưới 6 % ta thấy tác dụng điều chỉnh thời gian đông kết rõ ràng hơn, khi hàm lượng này vượt quá 6 % thì khả năng điều chỉnh thời gian đông kết bị giảm. Khi sử dụng thạch cao, thạch cao sẽ phản ứng rất nhanh với  $C_3A$  tạo ra ettringite. Các tinh thể ettringite sẽ bám trên bề mặt hạt xi măng tạo thành lớp màng bảo vệ làm giảm sự di chuyển của nước từ đó làm kéo dài thời gian đông kết của xi măng [1].

Hình 2 cũng cho thấy thời gian bắt đầu và kết thúc đông kết của các mẫu sử dụng thạch cao khuôn thái đều đáp ứng TCVN 2682:2009 với TGBĐĐK lớn hơn 45 phút và TGKTĐK nhỏ hơn 375 phút [10].

**3.2. Cường độ nén**

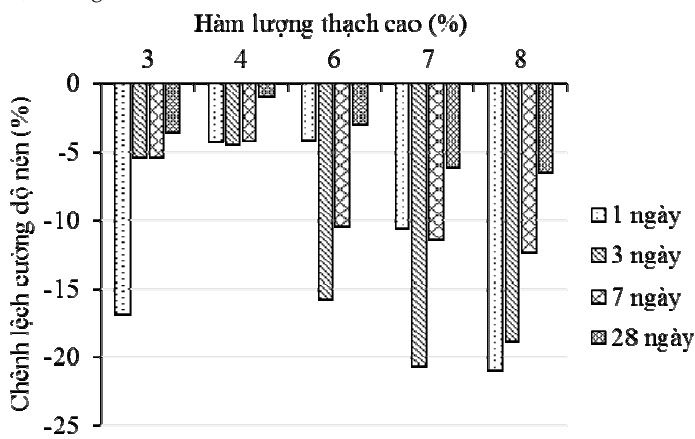
Kết quả thí nghiệm xác định cường độ nén của các mẫu có hàm lượng thạch cao khác nhau được thể hiện trong Hình 3.



Hình 3. Ảnh hưởng của hàm lượng thạch cao phế thải đến cường độ nén.

Hình 3 cho thấy khi thay đổi hàm lượng thạch cao phế thải từ 3 % đến 8 % thì cường độ của mẫu có hàm lượng 5 % đạt giá trị cực đại ở tất cả các tuổi ngày. Điều đó cho thấy lượng thạch cao 5 % là hàm lượng thạch cao tối ưu, kết quả này phù hợp với các nghiên cứu của Kurdowski [11].

Sự chênh lệch cường độ giữa mẫu có hàm lượng thạch cao tối ưu 5 % và các mẫu chứa 3 %, 4 %, 6 %, 7 %, 8 % được thể hiện trong Hình 4.

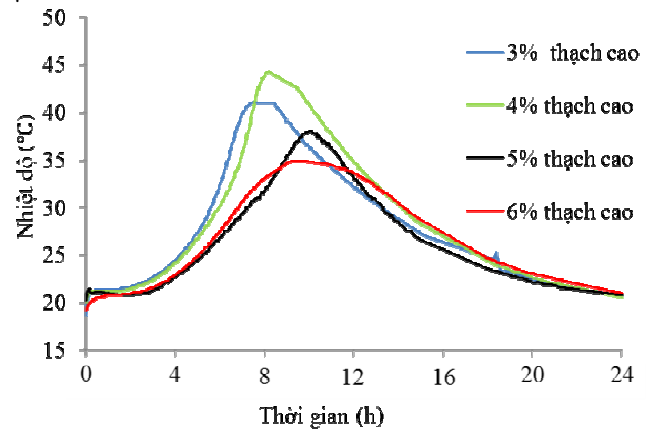


Hình 4. Chênh lệch cường độ nén giữa mẫu 5 % thạch cao và các mẫu 3 %, 4 %, 6 %, 7 %, 8 % thạch cao.

Kết quả cho thấy có sự giảm mạnh của cường độ của các mẫu sử dụng 6 %, 7 %, 8 % thạch cao so với mẫu 5 % thạch cao, điều đó cho thấy với lượng dư thạch cao phế thải sẽ ảnh hưởng rất lớn tới cường độ xi măng, đặc biệt ở các tuổi sớm. Cường độ của các mẫu sử dụng 6 %, 7 %, 8 % thạch cao bị suy giảm tương ứng là 16 %, 21 %, 19 % so với mẫu sử dụng 5 % ở 3 ngày tuổi, trong khi mức suy giảm chỉ ở mức 3 %, 6 %, 7 % ở 28 ngày tuổi. Theo Leklou và các cộng sự [12], nguyên nhân chính của hiện tượng này là do sự kết tinh muộn của ettringite – một dạng tấn công sunphat với xi măng. Các tinh thể ettringite kết tinh muộn làm tăng thể tích đá xi măng, tạo ra các ứng suất từ đó gây ra các vi nứt trong cấu trúc xi măng dẫn tới sự suy giảm cường độ của mẫu.

**3.3. Đường cong thay đổi nhiệt độ của hồ xi măng**

Đường cong thay đổi nhiệt độ hồ xi măng trong 24 h được thể hiện trên Hình 5.



Hình 5. Đường cong thay đổi nhiệt độ của hồ xi măng trong 24h.

Hình 5 cho thấy:

- Theo chiều tăng hàm lượng thạch cao phế thải từ 3 % đến 6 %, mẫu hồ xi măng chứa 3 % thạch cao bắt đầu tăng nhiệt sớm nhất, mẫu 6 % thạch cao bắt đầu tăng nhiệt muộn nhất. Điều này chứng tỏ sự có mặt của thạch cao phế thải trong xi măng sẽ kéo dài thời gian của giai đoạn tiền cảm ứng và giai đoạn cảm ứng, làm giảm tốc độ thủy hóa của xi măng từ đó kéo dài thời gian đông kết.
- Theo chiều tăng hàm lượng thạch cao từ 3 % đến 6 %, đỉnh peak nhiệt độ của mẫu hồ xi măng tương ứng có sự dịch chuyển từ trái sang phải, cho thấy khoảng thời gian của giai đoạn tăng tốc dài hơn. Đặc biệt, với mẫu sử dụng 5 % thạch cao có khoảng thời gian của giai đoạn tăng tốc là lớn nhất, lượng sản phẩm thủy hóa nhiều nhất. Điều này phù hợp với kết quả đo cường độ mẫu đã được khảo sát.

**4. Kết luận**

Dựa vào kết quả nghiên cứu các mẫu xi măng Pooclăng chứa hàm lượng thạch cao khuôn thái từ 3 đến 8 % ta có thể đưa ra các kết luận sau:

Thạch cao phế thải có tác dụng kéo dài thời gian đông kết của xi măng. Khi tăng hàm lượng thạch cao từ 3 % đến 8 % thì TGBĐĐK tăng từ 95 phút lên 140 phút, TGKTĐK tăng từ 160

phút lên 215 phút, tuy nhiên đều đạt yêu cầu của TCVN 2682:2009.

Khi tăng hàm lượng thạch cao phế thải trong xi măng nhưng giữ nguyên tỷ diện Blaine thì lượng nước tiêu chuẩn không thay đổi đáng kể.

Lượng thạch cao phế thải tối ưu thêm vào xi măng là 5 % khi xi măng đạt cường độ lớn hơn ở tất cả các ngày tuổi. Cường độ nén trung bình mẫu chứa 5 % thạch cao ở 3 ngày tuổi 29,22 MPa, ở 28 ngày tuổi là 50,12 MPa.

Khi cho thạch cao phế thải nhiều hơn lượng tối ưu sẽ làm giảm cường độ của xi măng, đặc biệt giảm mạnh ở tuổi sớm.

Kết quả nghiên cứu cho thấy có thể sử dụng thạch cao phế thải làm phụ gia sản xuất xi măng Poocăng thay cho thạch cao tự nhiên. Hàm lượng thạch cao phế thải tối ưu, đối với clanhke và thạch cao phế thải được sử dụng trong nghiên cứu này, là 5 %.

### Tài liệu tham khảo

- [1] Taylor, H.F.W. (1997). *Cement Chemistry*. Second Edition. Thomas Telford Publishing, London.
- [2] Soroka, I., Abayneh, M. (1986). Effect of gypsum on properties and internal structure of PC paste. *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 16(4):495–504.
- [3] Viện vật liệu xây dựng. *Tình hình phát sinh và sử dụng thạch cao phế thải tại Việt Nam*. <http://vibm.vn/Details/id/932/Tinh-hinh-phat-sinh-va-su-dung-thach-cao-phe-thai-tai-Viet-Nam#.YJscbrczbDc>, truy cập ngày 1/11/2020.
- [4] Ménétrier, D., Jawed, I., Skalny, J. (1980). Effect of gypsum on  $C_3S$  hydration, *Cement and Concrete Research*, Elsevier, 10(5):697–701.
- [5] Mohammed, S., Safiullah, O. (2018). Optimization of the  $so_3$  content of an Algerian Portland cement, *Construction and Building Materials*, Elsevier, 164: 362-370.
- [6] TCVN 9807:2013. *Thạch cao dùng để sản xuất xi măng*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [7] TCVN 6017:2011. *Xi măng – Phương pháp xác định thời gian đông kết và độ ổn định thể tích*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [8] TCVN 6016:2011. *Xi măng – Phương pháp thử - Xác định cường độ*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [9] Schiller, B., Ellerbrock, H.G. (1992) The grinding and properties of cement with several main constituents, *Zement-Kalk-Gips*, 45(7): 325–334.
- [10] TCVN 2682:2009. *Xi măng Poocăng - Yêu cầu kỹ thuật*. Bộ Khoa học và Công nghệ, Việt Nam.
- [11] Kurdowski W. (2014). *Cement and Concrete Chemistry. Chapter 4: Cement Hydration*, pp 205-277, DOI: 10.1007/978-94-007-7945-7.
- [12] Leklou, N., Nguyen, V. H., Mounanga, P. (2017). The effect of the partial cement substitution with fly ash on delayed ettringite formation in heat-cured mortars, *KSCE Journal of Civil and Engineering*, Springer, 21:1359–1366.