

THÀNH PHẦN VÀ ĐẶC ĐIỂM CẤU TRÚC CỦA XỈ THẢI PHỐT PHO LÀO CAI ỨNG DỤNG SẢN XUẤT VẬT LIỆU KHÔNG NUNG

COMPOSITION AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF LAO CAI PHOSPHORUS SLAGS TO PRODUCT UNBURT MATERIAL

Phạm Thị Mai Hương*, Vũ Minh Tân,
Phan Thị Quỳnh, Vũ Thị Huyền

TÓM TẮT

Xỉ thải phốt pho là chất thải rắn được sinh ra từ quá trình sản xuất phốt pho vàng theo phương pháp lò điện. Theo thực tế sản xuất thì cứ sản xuất 10 tấn quặng thì thu được 1 tấn phốt pho vàng, còn lại là xỉ thải. Trong nghiên cứu này, xỉ thải phốt pho Lào Cai được phân tích thành phần, đặc điểm cấu trúc bằng các phương pháp phân tích hiện đại như phổ huỳnh quang tia X (XRF), phổ nhiễu xạ tia X (X-Ray), phương pháp quang phổ phân tử. Kết quả cho thấy hàm lượng chủ yếu trong xỉ gồm CaO là 46,62%, SiO₂ là 38,58%, Al₂O₃ là 3,31%, MgO là 3,22%, P₂O₅ là 1,4% và một số oxit kim loại khác như Fe₂O₃, MnO, K₂O... Kết quả thử nghiệm đóng rắn với khoáng sét, kiểm tra thấy vật liệu đóng rắn có cường độ chịu nén cao, đạt tới 14 - 17Mpa, cho thấy có thể ứng dụng được trong sản xuất vật liệu không nung.

Từ khóa: Xỉ thải phốt pho Lào Cai, vật liệu không nung, thành phần.

ABSTRACT

The phosphorous is a solid waste of producing yellow phosphorus in electrical furnace. In reality, there are 11 tons of phosphorus slag when 1 ton was produced in industry. In this paper, the composition and structural characteristic of Lao Cai phosphorus slag was studied by X-Ray diffraction, X-Ray fluorescence and UV-VIS spectrophotometer. The result showed that the phosphorus contains 46.62% of CaO, 38.85% of SiO₂, 3.31% of Al₂O₃, 1.4% of P₂O₅ and other oxide metals as Fe₂O₃, MnO, K₂O... The phosphorus slag was tested by solidification with clay minerals and alkali, the compressive strength of solid material mixture is high, reach to 14 - 17Mpa, and used to produce unburnt material in the construction industry.

Keywords: Lao Cai phosphorus slag, unburnt material, composition.

Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội

*Email: phamthimaihuong76@yahoo.com.vn

Ngày nhận bài: 08/01/2020

Ngày nhận bài sửa sau phản biện: 15/6/2020

Ngày chấp nhận đăng: 21/10/2020

1. MỞ ĐẦU

Trong công nghiệp sản xuất hóa chất thì sản phẩm phốt pho vàng là một trong các sản phẩm chế biến từ quặng apatit. Theo phương pháp lò điện thì quặng apatit thành phần chính là canxi phốt phát (Ca₃PO₄)₂ được khử bằng than

ở nhiệt độ 1400°C (hay 1600°C) [1]. Phản ứng được thực hiện trong lò điện, phốt pho tạo thành thăng hoa cùng với CO. Hiệu suất tạo thành phốt pho thăng hoa khoảng 88-92%. Hỗn hợp khí ra khỏi lò điện có nhiệt độ 250°C ÷ 350°C được đưa vào thiết bị ngưng tụ thành những giọt lỏng chảy xuống bể chứa. Sau đó để làm sạch người ta gia nhiệt, phốt pho nặng sẽ lắng xuống đáy còn các tạp chất cùng với nước tạo thành bùn nổi lên. Theo các kết quả nghiên cứu thì thành phần xỉ thải từ quy trình sản xuất phốt pho vàng chủ yếu là CaO, SiO₂, Al₂O₃, một lượng phốt pho dư thừa và một số oxit kim loại khác [2]. Theo tính toán thì cứ 10 tấn quặng phốt pho đem sản xuất thì thu được khoảng 1 tấn phốt pho, còn lại tạo ra xỉ thải. Tại khu công nghiệp Tăng Loong, có 7 nhà máy sản xuất phốt pho Lào Cai, lượng xỉ thải ở đây lên đến trên 600000 tấn/năm mà chưa được xử lý, đang trở thành mối đe dọa đến môi trường và con người. Trên thế giới hướng xử lý với xỉ thải phốt pho là theo hướng chế tạo vật liệu xây dựng và phụ gia như ở Kazactan được đưa vào làm kính nổi [1], ở Trung Quốc được xử lý làm gạch ceramic [3,4], hoặc có thể nghiên cứu để thu hồi SiO₂ [5], sản xuất phân bón, thuốc trừ sâu, thu hồi P₂O₅ ở dạng hòa tan và trong ferro phốt pho làm phụ gia xây dựng [6,7]. Việc xử lý xỉ thải phốt pho theo hướng làm vật liệu xây dựng phụ thuộc nhiều vào thành phần của xỉ thải, mà chủ yếu là các oxit Al₂O₃, SiO₂, CaO, MgO. Hơn nữa, để tận dụng các thành phần oxit kim loại này người ta hướng đến làm vật liệu không nung theo công nghệ chế tạo chất kết dính vô cơ (công nghệ bê tông polyme) dựa trên sự hình thành các chất kết dính được tạo bởi các sản phẩm giữa dung dịch kiềm và các vật liệu có chứa silic (Si) và nhôm (Al) với các chất độn để làm xương bê tông [8] theo kết quả nghiên cứu của Davidovitz sử dụng cao lanh có sử dụng kiềm để kích hoạt gọi là Gelpolyme [9,10]. Trong một nghiên cứu khác, bê tông polyme có sử dụng thêm kiềm với sẽ tạo cường độ chịu nén cao, từ biến thấp, chịu ăn mòn axit tốt, sử dụng tốt cho việc xây dựng hạ tầng [11].

Trong nghiên cứu này, xỉ thải phốt pho Lào Cai được phân tích thành phần, đặc trưng cấu trúc để đánh giá chất lượng, thử nghiệm phối trộn với khoáng sét như cao lanh với kiềm, hoặc kiềm vôi đóng rắn định hướng ứng dụng làm vật liệu không nung, có cường độ chịu nén cao.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị hóa chất, nguyên liệu

Mẫu xỉ thải photpho được lấy tại bãi chứa xỉ thải của Công ty cổ phần photpho Lào Cai. Phương pháp lấy mẫu, bảo quản mẫu chất thải rắn từ sản xuất được thực hiện theo TCVN 9462: 2012 (ASTM D528409) và đưa về phòng thí nghiệm. Xỉ thải photpho được nghiền đến kích thước < 0,8mm.

Xút (kiềm) NaOH thương mại (Trung Quốc) dạng vẩy có hàm lượng NaOH > 98%.

Cao lanh được lấy tại Lào Cai có thành phần chính: SiO₂ (48,86%), Al₂O₃ (33,29%), CaO (0,35%), MgO (0,63%), Fe₂O₃ (0,83%) và một số thành phần khác.

2.2. Phân tích đặc trưng cấu trúc và thành phần của xỉ thải

2.2.1. Đặc trưng cấu trúc của xỉ thải

Xỉ thải photpho Lào Cai được đem chụp phổ nhiễu xạ tia X để xác định cấu trúc dạng tinh thể của xỉ thải tại Viện Hóa học - vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự.

Xác định cỡ hạt của xỉ thải được tiến hành bằng cách cân 100g xỉ thải, sử dụng sàng có kích thước lỗ hạt khác nhau để sàng, phân loại, cân khối lượng và tính ra tỷ lệ.

2.2.2. Phân tích thành phần của xỉ thải

Thành phần của xỉ thải được phân tích thành phần theo phương pháp phổ huỳnh quang tia X trên thiết bị ARL 9900 của Thermo Fisher Science ARL, Thụy Sĩ được đo tại Viện Vật liệu xây dựng. Một số thành phần oxit có hàm lượng lớn sẽ được phân tích đối chứng bằng phương pháp quang phổ hấp thụ phân tử UV-Vis như hàm lượng F⁻, phương pháp hóa học phân tích SiO₂, P₂O₅, CaO, MgO theo TCVN 12202-4:2008, TCVN 180:2009.

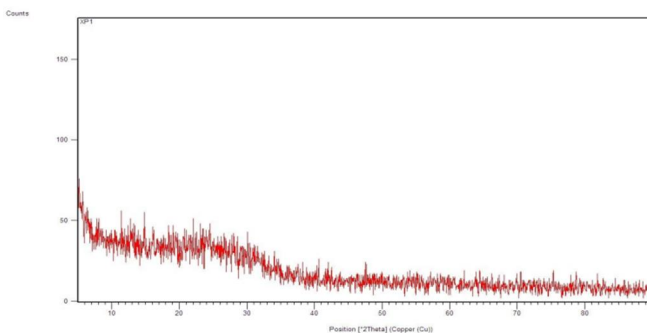
2.3. Thử nghiệm xử lý xỉ thải photpho bằng cách đóng rắn với cao lanh, xút

Xỉ thải photpho được nghiền nhỏ đến cỡ hạt < 0,8mm, được đem phối trộn với cao lanh, xút, vôi với tỷ lệ thành phần khác nhau. Hỗn hợp sau khi phối trộn được ép viên trụ tròn kích thước khoảng 50 x 50mm. Khối vật liệu tạo thành được dưỡng khô 28 ngày, đem đo cường độ chịu nén.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Kết quả phân tích đặc trưng cấu trúc của xỉ thải photpho

3.1.1. Kết quả chụp X-Ray mẫu xỉ thải photpho



Hình 1. Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xỉ thải photpho Lào Cai

Giản đồ nhiễu xạ tia X của mẫu xỉ thải photpho được thể hiện ở hình 1. Trên giản đồ nhiễu xạ tia X, thì cho thấy xỉ photpho chủ yếu là vô định hình dạng thủy tinh giả wollastonit. Xỉ photpho vàng ngoài pha thủy tinh rất ít ở các góc 15, 23,30, 40° theta.

Quan sát bên ngoài của các hạt xỉ thải thì nó có màu xám nhạt, vẫn còn một số hạt màu xám đen, ánh kim loại, hạt xỉ cứng, tròn, có độ xốp. Xỉ thải photpho không có tinh thể.

3.1.2. Phân bố cỡ hạt của xỉ thải photpho

Các mẫu xỉ thải photpho có kích thước hạt tương đối lớn, trước khi được đưa vào thử nghiệm đóng rắn, được đem khảo sát kích thước hạt theo TCVN 342: 1986. Cách tiến hành như sau: Lấy 100g mỗi loại xỉ photpho, đem sàng trên các loại sàng có kích thước hạt khác nhau: 2,5; 1,25, 0,8mm. Kết quả phân bố cỡ hạt được thể hiện ở bảng 1.

Bảng 1. Phân bố cấp hạt của xỉ photpho vàng Lào Cai

Dư lượng trên sàng, %	Đường kính của lỗ sàng, mm		
	>2,5	1,25	<0,8
Xỉ photpho	58,60	22,70	18,70

Kích thước hạt của xỉ thải khá lớn, phần nhiều là từ cỡ hạt > 2,5mm. Do vậy khi sử dụng để làm vật liệu không nung cần phải nghiền nhỏ để có độ sắp xếp chặt, khít, tăng độ cứng của vật liệu.

3.2. Kết quả phân tích thành phần của xỉ thải photpho

Xỉ thải photpho được đem phân tích thành phần các oxit kim loại theo phương pháp phổ huỳnh quang tia X (XRF), một số thành phần có hàm lượng lớn hơn được phân tích đối chứng bằng phương pháp quang phổ phân tử UV-Vis, phương pháp hóa học theo tiêu chuẩn Việt Nam như Kết quả phân tích được thể hiện ở bảng 2.

Quá trình đóng rắn vật liệu không nung từ xỉ thải phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác nhau như: chất lượng nguyên liệu đầu vào, thành phần có trong nguyên liệu, nguyên liệu đó có lẫn các chất độc hại hay không. Vật liệu không nung mang lại hiệu quả kinh tế, có tính vượt trội cao và là sản phẩm có tính chịu lực cao, cách âm, cách nhiệt, chống thấm, chống nước. Chính vì vậy, độ cứng, cường độ nén và chất lượng của gạch không nung tốt hay không phụ thuộc vào thành phần cấu trúc, bản chất của các vật liệu.

Bảng 2. Kết quả mẫu xỉ thải photpho của Công ty photpho vàng Lào Cai

Thành phần hóa học	Đơn vị	Phương pháp huỳnh quang tia X (XRF)	Phân tích công cụ
MKN	%	0,28	
SiO ₂	%	38,58	38,67
Fe ₂ O ₃	%	0,29	0,28
Al ₂ O ₃	%	3,31	3,28
CaO	%	46,62	46,58
MgO	%	3,22	3,24
SO ₃	%	0,39	
K ₂ O	%	1,08	
Na ₂ O	%	0	

TiO ₂	%	0,15	
P ₂ O ₅	%	1,4	1,45
F	%	2,41	2,39
Cl	%	0	
MnO ₂	%	0,15	
As ₂ O ₃	ppm	<10	
PbO	ppm	<10	
HgO	ppm	<10	
CdO	ppm	<10	
CuO	ppm	<10	

Để đánh giá nguyên liệu có phù hợp với gạch hay không, chủ yếu dựa vào đặc tính vật lý của nguyên liệu và thành phần hóa học có ảnh hưởng gián tiếp tới tính chất của thành phẩm. Các thành phần hóa học phân tích thông thường bao gồm silic oxit, oxit nhôm, oxit sắt, oxit canxi, magie,...

Thông thường, SiO₂ là thành phần chính trong nguyên liệu để vật liệu không nung hàm lượng này tạo độ cứng cho sản phẩm nhưng nếu nó vượt quá mức cho phép thì độ dẻo của nguyên liệu sẽ giảm rõ rệt, cường độ chịu nén cũng sẽ thấp hơn, giòn, dễ vỡ. Nhôm oxit có hàm lượng tối ưu trong nguyên liệu điều này ảnh hưởng đến cường độ chịu lực của viên thành phẩm. Oxit sắt là một trong những thành phần tạo màu cho sản phẩm đồng thời liên quan đến tính năng chịu nhiệt. CaO sinh ra khi hình thành CaCO₃ trong nguyên liệu, khi mà hàm lượng CaO không đáp ứng đủ điều kiện thì sẽ gây ra hiện tượng nứt, vỡ [12].

Thành phần hóa học của xỉ phốt pho vàng đã chỉ ra nó thuộc hợp chất có tính kiềm, tức là tỷ lệ giữa oxit kiềm và tổng oxit nhôm và silica lớn hơn 1.

$$M = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \geq 1$$

Theo kết quả phân tích thành phần ở bảng 2 thì tỷ lệ này được tính ra là M = 1,19 > 1, chứng tỏ mẫu xỉ thải nghiên cứu có tính kiềm, nó có ý nghĩa quan trọng trong việc phối trộn với kiềm để tạo ra vật liệu không nung theo công nghệ chất kết dính polyme vô cơ. Đồng thời các thành phần kim loại nặng độc hại trong mẫu xỉ rất thấp, đảm bảo không gây ô nhiễm môi trường thứ cấp.

3.3. Kết quả thử nghiệm đóng rắn xỉ phốt pho với khoáng sét và kiềm

Thực nghiệm được tiến hành khảo sát với hàm lượng xỉ cố định, khoáng sét được sử dụng là cao lanh thương mại có tỷ lệ so với xỉ phốt pho là 10% đến 50%, hàm lượng kiềm (NaOH) thay đổi từ 10% đến 50% so với cao lanh.

Hỗn hợp sau khi phối trộn được đưa vào máy ép viên tạo thành viên hình trụ tròn, kích thước khoảng (D x H = 50 x 50 mm). Sản phẩm sau đóng rắn được lưu dưỡng khô 28 ngày, rồi đem đo cường độ chịu nén. Kết quả được thể hiện ở bảng 3.

Ở đây kiềm đóng vai trò là chất hoạt hóa quan trọng để hòa tan các oxit silic, oxit nhôm tạo thành các gốc muối aluminat và silicat tự do, hình thành nên các khối liên kết

polyme vô cơ có khả năng đóng rắn các hạt xỉ thải phốt pho chứa Si, Al [9,10]. Ngoài ra sự có mặt của khoáng sét như cao lanh đó là nguồn cung cấp rất lớn các oxit silic, nhôm cho quá trình đóng rắn. Kết quả cho thấy khi hàm lượng kiềm tăng thì cường độ chịu nén có tăng lên, nhưng nếu hàm lượng kiềm cao cũng gây ra hiện tượng tạo ra lớp màng trắng phủ bên ngoài, hiện tượng này còn được gọi là "mốc cacbonat" [12]. Cường độ chịu nén của các tỷ lệ phối trộn cho thấy tối ưu ở tỷ lệ cao lanh so với xỉ là 10% đến 30%, hàm lượng NaOH phù hợp so với cao lanh là 10% đến 30%, cường độ chịu nén có đạt từ 14 - 17Mpa, tương đương bê tông Mác > 10, hoàn toàn có ý nghĩa trong việc chế tạo vật liệu không nung sử dụng trong vật liệu xây dựng như làm gạch, làm đường... Về ý nghĩa môi trường thì nên lựa chọn tỷ lệ phối trộn sao cho tỷ lệ xỉ thải lớn nhất ngược lại thì hàm lượng cao lanh và xút phải thấp nhất. Đồng thời, tỷ lệ này cũng liên quan đến giá thành của sản phẩm sẽ tăng cao nếu phải sử dụng nhiều cao lanh, xút.

Bảng 3. Kết quả thử nghiệm đóng rắn xỉ thải phốt pho với cao lanh, xút theo tỷ lệ khác nhau

Kí hiệu mẫu	Xi (g)	Chất kết dính			Nước (ml)	Cường độ nén (Mpa)	Ghi chú
		Cao lanh (g)	% kiềm so với cao lanh	Xút (g)			
Khoáng sét 10% so với xỉ							
CX101	500	50	10%	5	55,5	14,05	
CX102	500	50	20%	10	56	14,87	
CX103	500	50	30%	15	56,5	15,95	
CX104	500	50	40%	20	57	17,18	
CX105	500	50	50%	25	57,5	18,06	Bề mặt ngoài phủ lớp màng trắng
Khoáng sét 20% so với xỉ							
CX201	500	100	10%	10	61	15,45	
CX202	500	100	20%	20	62	16,32	
CX203	500	100	30%	30	63	17,14	
CX204	500	100	40%	40	64	17,55	Bề mặt ngoài phủ lớp màng trắng
CX205	500	100	50%	50	65	17,13	
Khoáng sét 30%							
CX301	500	150	10%	15	66,5	15,16	
CX302	500	150	20%	30	68	16,04	
CX303	500	150	30%	45	69,5	16,65	Bề mặt ngoài phủ lớp màng trắng
CX304	500	150	40%	60	71	16,55	
CX305	500	150	50%	75	72,5	16,13	
Khoáng sét 40%							
CX401	500	200	10%	20	72	14,72	
CX402	500	200	20%	40	74	15,67	Bề mặt ngoài phủ lớp màng trắng
CX403	500	200	30%	60	76	15,65	
CX404	500	200	40%	80	78	15,22	
CX405	500	200	50%	100	80	15,02	

Mã mẫu	Khoáng sét 50%						Bề mặt ngoài phủ lớp màng trắng
	500	250	10%	25	77,5	14,31	
CX501	500	250	10%	25	77,5	14,31	
CX502	500	250	20%	50	80	15,05	
CX503	500	250	30%	75	82,5	14,75	
CX504	500	250	40%	100	85	14,53	
CX505	500	250	50%	125	87,5	14,14	



Hình 2. Mẫu vật liệu CX 101



Hình 3. Mẫu vật liệu CX 501 bị "mốc cacbonat"

4. KẾT LUẬN

Mẫu xỉ thải phốt pho Lào Cai được sinh ra từ quá trình sản xuất phốt pho vàng. Việc nghiên cứu đặc tính, thành phần của xỉ thải gồm hàm lượng lớn oxit silic, oxit nhôm,... có ý nghĩa quan trọng trong định hướng nghiên cứu xử lý làm vật liệu xây dựng như làm gạch, làm đường giao thông. Xỉ thải được thử nghiệm phối trộn với cao lanh, kiềm (NaOH) theo công nghệ chất kết dính polyme vô cơ, với tỷ lệ cao lanh phối trộn so với xỉ là 10% đến 30%, tỷ lệ kiềm từ 10% đến 30% so với cao lanh cho kết quả cường độ chịu nén lớn nhất, đạt từ 13 - 17Mpa. Vật liệu không nung được chế tạo có cường độ chịu nén cao, tương đương với độ chịu

nén của bê tông Mác lớn hơn 10. Kết quả thử nghiệm này cho thấy tính khả thi của việc xử lý xỉ thải theo định hướng làm vật liệu không nung, có ý nghĩa thực tiễn trong việc bảo vệ môi trường, đảm bảo sản xuất xanh cho ngành công nghiệp hóa chất như sản xuất phốt pho vàng.

LỜI CẢM ƠN

Bài báo được hỗ trợ kinh phí từ Chương trình "Nghiên cứu khoa học và công nghệ phục vụ bảo vệ môi trường và phòng chống thiên tai" và đề tài mã số KC.08.32/16-20.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. D.C.E Corbridge, 1995. *Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology*, Amsterdam.
- [2]. Hong-pan Liu, Xiao-feng Huang, Li-ping Ma, Dan-li-Chen, Zhi-bio Shang, Ming Jiang, 2017. *Effect of Fe₂O₃ on the crystallization behavior of glass-ceramics produced from naturally cooled yellow phosphorus furnace slag*. International Journal of Mineral, Metallurgy and Materials, 24(3), pp.1-6
- [3]. B. Xu, K. M. Liang, J. W. Cao, Y. H. Li, 2010. *Preparation of Foam Glass Ceramics from Phosphorus Slag*. Advanced Material Research, 105-106, pp. 600-603.
- [4]. J. Zhou, Z. Shu, X. H. Hu, Y. X. Wang, 2010. *Direct utilization of liquid slag from phosphorus-smelting furnace to prepare cast stone as decorative building material*. Construction Building Material, 24(20), pp.811-812.
- [5]. Z. S. Absheva, E. G. Bochevskaya, A. Z Zagorodnyaya, T. A. Shabanova, Z. B. Karshigina, 2013. *Technology of phosphorus slag processing for preparation of precipitated silica*. Theori Foundation Chemistry Engineer, 47(4), pp.428-430.
- [6]. J. A. Bhat, M. C. Kundu, G. C. Hazra, G. H. Santra, B. Mandal, 2010. *Rehabilitating acid soil for increasing crop productivity through low-cost liming material*. Science Total Environment 408(20), pp.4346-4347.
- [7]. Z. Shu, J. Zhou, Y. X. Wang, X. S. Lu, 2009. *On-site preparation of opaque glass using liquid phosphorus slag*. Earth Science Journal China Universal Geoscience, 34(6), pp.1019-1020.
- [8]. Tống Tôn Kiên, Phạm Thị Vinh Lan, Lê Trung Thành, 2013. *Bê tông Geopolymer- Những thành tựu, tính chất và ứng dụng*. Hội thảo khoa học kỷ niệm 50 năm thành lập Viện KHCN Xây dựng.
- [9]. Boutterin C, Davidovits J, 1998. *Geopolymeric Cross-Link (LTGS) and Building materials*. Geopolymer, 88(1), pp.79-88.
- [10]. Fha, 2010. *In the USA recently published a Technical Briefing on geopolymer concrete*.
- [11]. Hardijito D, & Rangan B.V, 2005. *Development and properties of low calcium fly ash-based geopolymer concrete*. Research Report GC 1.
- [12]. Phương Thảo, Nguyễn Thị Dung, Trần Hồng Côn, Công Tiến Dũng, 2019. *Nghiên cứu xử lý đông rắn tro, xỉ nhiệt điện có hàm lượng than dư cao bằng chất kết dính cao lanh-kiềm, không gây ô nhiễm thứ cấp*. Tạp chí Hóa học, Tập 57, số 4E, trang 269-274.

AUTHORS INFORMATION

Phạm Thị Mai Hương, Vu Minh Tân, Phan Thị Quyên, Vu Thị Huyền
Faculty of Chemical Technology, Hanoi University of Industry