



## HIGH-STRENGTH AND WATER-RESISTANT GYPSUM BINDER BASED ON FGD GYPSUM – PORTLAND CEMENT AND METAKALINE

Tong Ton Kien<sup>1,2\*</sup>, Tran Duc Trung<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Hanoi University of Civil Engineering, No 55 Giai Phong Street, Hanoi, Vietnam

<sup>2</sup> Institute of Research and Application for Tropical Building Materials, No 55 Giai Phong Street, Hanoi, Vietnam

### ARTICLE INFO

TYPE: Research Article

Received: 11/05/2023

Revised: 11/06/2023

Accepted: 14/06/2023

Published online: 15/06/2023

<https://doi.org/10.47869/tcsj.74.5.6>

\* *Corresponding author*

Email: kientt@huce.edu.vn; Tel: +849977966357

**Abstract.** The utilisation of industrial wastes to produce construction materials not only solves the environmental pollution problems from waste storage but also contributes to saving resources and developing sustainability in the construction industry. This study aims to develop binary and ternary gypsum binders based on using the gypsum waste from the Flue Gas Desulphurization in Power Plants (Flue Gas Desulfurization- FGD gypsum waste). From 16 mixtures of CKD with the proportions of FGD gypsum varying from 50-80%, Portland cement from 20-50% and MK from 0-15%, the research has selected a reasonable combination to ensure the requirements for setting time, high compressive strength ( $\geq 30$  MPa) and good water resistance. The study also analyzed the formation of hydration products, mineral composition and microstructural morphology of both binary and ternary binder systems by differential thermal analysis (TG-DTA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods. Compared with natural gypsum, both binary or ternary blended binders of FGD gypsum, cement, and metakaolin showed very good water resistance. These results lead to the development of new high-sustainable binder materials and widen their application in many kinds of environmental-friendly construction products.

**Keywords:** Gypsum binder, FGD gypsum, Metakaolin- MK, High-Strength Plaster, Water-resistant Plaster



## CHẤT KẾT DÍNH THẠCH CAO HỖN HỢP CƯỜNG ĐỘ CAO, BỀN NƯỚC TRÊN CƠ SỞ THẠCH CAO FGD-XI MĂNG POỐC LẮNG VÀ MÊ TA CAO LẠNH

Tổng Tôn Kiên<sup>1,2\*</sup>, Trần Đức Trung<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Xây dựng Hà Nội, Số 55 Giải Phóng, Hà Nội, Việt Nam

<sup>2</sup>Viện Nghiên cứu và Ứng dụng vật liệu Xây dựng nhiệt đới, Số 55 Giải Phóng, Hà Nội, Việt Nam

### THÔNG TIN BÀI BÁO

CHUYÊN MỤC: Công trình khoa học

Ngày nhận bài: 11/05/2023

Ngày nhận bài sửa: 11/06/2023

Ngày chấp nhận đăng: 14/06/2023

Ngày xuất bản Online: 15/06/2023

<https://doi.org/10.47869/tcsj.74.5.6>

\* Tác giả liên hệ

Email: kientt@huce.edu.vn; Tel: +84977966357

**Tóm tắt.** Việc tận dụng các nguồn phế thải công nghiệp (PTCN) để sản xuất các loại sản phẩm vật liệu xây dựng không những giải quyết vấn đề ô nhiễm môi trường phát sinh do tồn chứa PTCN, mà còn góp phần tiết kiệm tài nguyên và phát triển bền vững trong ngành công nghiệp xây dựng. Nghiên cứu này nhằm phát triển loại chất kết dính thạch cao hỗn hợp (CKD) hai và ba thành phần trên cơ sở tận dụng phế thải thạch cao từ quá trình khử khí thải chứa lưu huỳnh trong các nhà máy nhiệt điện (phế thải thạch cao Flue Gas Desulfurization-FGD). Từ 16 cấp phối CKD với các tỷ lệ thạch cao FGD thay đổi từ 50-80%, xi măng từ 20-50% và MK từ 0-15%, nghiên cứu đã lựa chọn được các cấp phối hợp lý đảm bảo đồng thời các yêu cầu về thời gian đông kết, cường độ nén cao ( $\geq 30$  MPa) và có khả năng bền nước tốt. Nghiên cứu cũng phân tích sự hình thành các sản phẩm thủy hóa, thành phần khoáng và hình thái vi cấu trúc của hệ CKD hai và ba thành phần bằng các phương pháp phân tích nhiệt vi sai (TG-DTA), nhiễu xạ tia X (XRD) và kính hiển vi điện tử quét (SEM). So với CKD thạch cao tự nhiên, cả hai hỗn hợp CKD hai hoặc ba thành phần gồm thạch cao FGD, xi măng poóc lăng và mê ta cao lạnh đều cho thấy khả năng chịu nước tốt. Kết quả nghiên cứu mở ra hướng phát triển vật liệu CKD mới, có tính bền vững cao, khả năng ứng dụng trong nhiều dạng kết cấu sản phẩm công trình xây dựng, đồng thời thân thiện với môi trường.

**Từ khóa:** CKD thạch cao, Mê ta cao lạnh - MK, Thạch cao cường độ cao, Thạch cao chịu nước, Thạch cao FGD.

© 2023 Trường Đại học Giao thông vận tải

## 1. GIỚI THIỆU

Nhu cầu sử dụng điện phục vụ phát triển kinh tế ngày càng cao là nguyên nhân chính dẫn tới lượng lớn phế thải thạch cao đang tồn trữ tại các bãi thải của nhà máy nhiệt điện đốt than. Khi đốt than có hàm lượng lưu huỳnh cao sẽ tạo ra lượng lớn phế thải tro xỉ và các loại khí thải chứa lưu huỳnh. Bình quân để xử lý 1 tấn  $\text{SO}_2$  trong khí thải than bằng công nghệ khử lưu huỳnh ướt bằng bột đá vôi hoặc hồ vôi chín sẽ tạo ra khoảng 2,7 tấn phế thải thạch cao FGD [1]. Phế thải thạch cao FGD là một loại phế thải công nghiệp (PTCN) không chỉ có ở các nhà máy nhiệt điện mà còn phát sinh từ các lò luyện kim và hệ thống các nồi hơi đốt than. Thành phần chủ yếu của phế thải thạch cao FGD là thạch cao dihydrat ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Riêng trong các nhà máy nhiệt điện của Mỹ và Trung Quốc mỗi năm thải ra khoảng 29 triệu tấn và gần 100 triệu tấn phế thải thạch cao FGD nhưng tỷ lệ tái chế còn khá thấp [1]. Tại Việt Nam, theo quy hoạch điện VII điều chỉnh [2], tổng công suất các nhà máy nhiệt điện đốt than đến năm 2030 sẽ đạt khoảng 55.300 MW, chiếm 53,2% điện sản xuất, và tiêu thụ 129 triệu tấn than. Hiện nay cả nước có 11/26 nhà máy nhiệt điện trang bị hệ thống thu hồi phế thải thạch cao FGD, lượng bã thạch cao thải ra gần như chưa tiêu thụ được, phải lưu trữ toàn bộ tại bãi chứa (khoảng 12,35 triệu tấn) [3]. Điều này không chỉ tiêu tốn một lượng lớn diện tích bãi chứa mà còn gây lãng phí nguồn vật liệu và làm ô nhiễm thứ cấp cho môi trường tự nhiên [3], [4]. Do đó, việc nghiên cứu và phân tích các tính chất của phế thải thạch cao FGD nhằm tận dụng nó như một nguồn tài nguyên và mở rộng ứng dụng trong sản xuất các loại vật liệu xây dựng bền vững có ý nghĩa thực tiễn to lớn.

Trên thế giới đã có nhiều nghiên cứu tận dụng phế thải thạch cao FGD làm chất kết dính thạch cao xây dựng (CKD) sau quá trình nung. CKD thạch cao này chủ yếu được sử dụng trong sản xuất vữa thạch cao, các loại tấm thạch cao, block thạch cao và một số sản phẩm khác [5]–[8]. Ngoài ra, Phế thải thạch cao FGD còn được sử dụng trực tiếp làm vật liệu san lấp nền móng đường giao thông [5], [9], [10]. Tuy nhiên, so với xi măng, CKD thạch cao FGD ít được sử dụng trong kết cấu tường xây do cường độ thấp và không có khả năng chịu nước [11], [12]. Vì vậy, khả năng chịu nước tốt của CKD thạch cao FGD là điều kiện cần thiết để ứng dụng nó rộng rãi trong sản xuất các vật liệu tường xây và công trình xây dựng.

Hiện nay, một số nhà khoa học tập trung nghiên cứu khả năng tận dụng hiệu quả khi kết hợp phế thải thạch cao FGD với một số loại PTCN (xi lò cao hạt hóa nghiền mịn - GGBS, silica fume, tro bay - FA, mê ta cao lanh- MK, ...) để chế tạo các loại vật liệu tiết kiệm năng lượng cho xây dựng công trình [6], [7], [10], [13], [14]. Lesovik và cộng sự [15] đã nghiên cứu ảnh hưởng của các loại phế thải thạch cao FGD khác nhau trong hỗn hợp hai thành phần Xi măng (XM) - Thạch cao FGD và thấy rằng phế thải thạch cao FGD có thể cải thiện tính chất cơ học của CKD hỗn hợp. Yang và cộng sự [16] đã nghiên cứu chế tạo vật liệu tổng hợp từ phế thải thạch cao FGD, xi măng, phụ gia khoáng (PGK) từ phế thải vô cơ và sợi rơm. Kết quả cho thấy việc bổ sung XM và PGK có thể cải thiện tính năng của tấm tường thạch cao hỗn hợp. Các nghiên cứu trên đã chứng minh việc tận dụng PGK để biến tính thạch cao FGD là khả thi về mặt kỹ thuật.

PGK có nguồn gốc từ PTCN cũng có thể được sử dụng để cải thiện khả năng chống nước của thạch cao FGD. Hoạt tính hydrat hóa của PGK có thể được tăng lên nhờ vào sự kích thích các hiệu ứng vật lý hoặc hóa học để tạo nên các đặc tính vượt trội của CKD hỗn hợp. O'Rourke và cộng sự [17] cho rằng khi sử dụng 60÷80% thạch cao tự nhiên, 5÷20% xi măng và 10÷25% GGBS có thể làm tăng cường độ nén của vữa, nhưng sự hòa tan của thạch cao tự nhiên (TCTN) sẽ làm giảm 35÷50% cường độ nén của vữa khi được bảo dưỡng ở độ ẩm cao.

Mìn Pang và các cộng sự [8] cho rằng cường độ chịu nén và độ bền của vữa gốc thạch cao FGD trộn với xỉ hạt lò cao nghiền mịn có thể đạt từ 18÷35 MPa. Jing Li và các cộng sự [10] đã nghiên cứu khả năng sử dụng phế thải thạch cao FGD và FA từ nhà máy điện để sản xuất tấm thạch cao chống cháy. Tương tự, Supaporn Wansom và cộng sự [6] đã nghiên cứu hình thái cấu trúc vi mô của hỗn hợp CKD ba thành phần gồm thạch cao FGD, XM, và FA. Kết quả cho thấy rằng khả năng chống nước tốt nhất có thể đạt được sau 91 ngày, khi tỷ lệ khối lượng của FGD: FA: XM = 20: 40: 40. Yongjuan Zhang và cộng sự [7] đã nghiên cứu tính năng của hỗn hợp XM - thạch cao FGD - MK cho thấy CKD hỗn hợp này có khả năng ổn định thể tích ngay cả khi được bảo dưỡng trong nước đến tuổi dài ngày. Cho đến nay, có rất ít nghiên cứu đầy đủ về các tính chất cơ học và thủy hóa của hỗn hợp hai hoặc ba thành phần từ thạch cao FGD - XM - MK, đặc biệt là các loại CKD thạch cao hỗn hợp (hàm lượng thạch cao  $\geq 50\%$ ) sử dụng mê ta cao lạnh có cường độ cao và độ bền nước lớn. Do đó, nghiên cứu này nhằm chế tạo CKD thạch cao hỗn hợp hai hoặc ba thành phần có cường độ cao ( $\geq 30$  MPa), khả năng chịu nước tốt (hệ số mềm  $\geq 0,75$ ) từ phế thải thạch cao FGD, xỉ măng và MK.

## 2. VẬT LIỆU VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

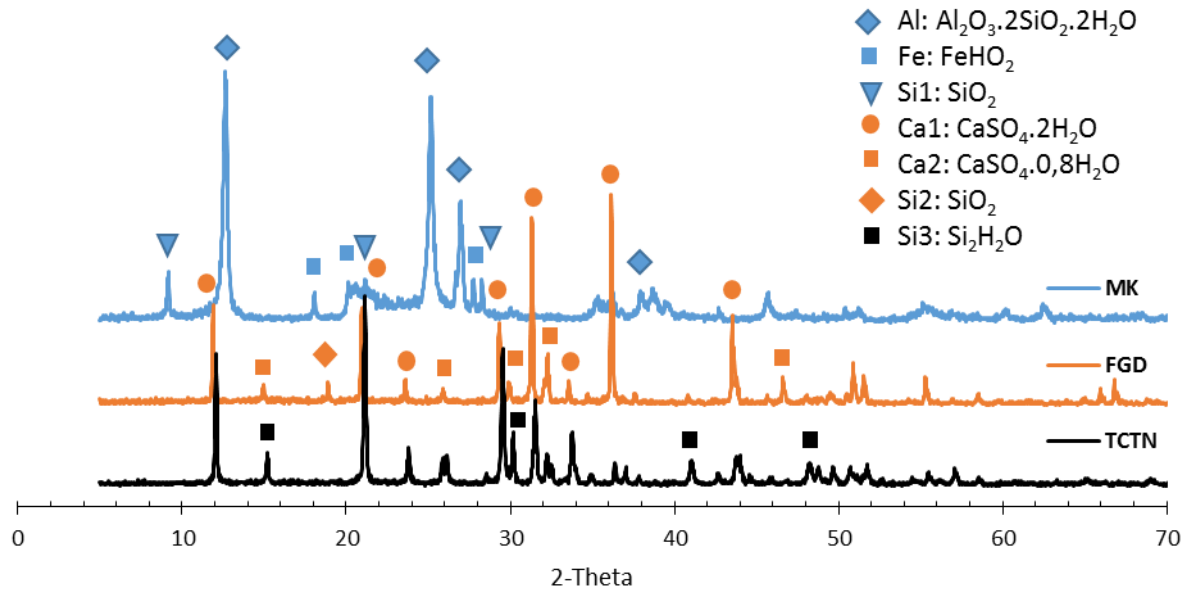
### 2.1 Vật liệu sử dụng

Các vật liệu chính sử dụng trong nghiên cứu bao gồm: Thạch cao FGD (FGD), thạch cao tự nhiên (TCTN), xỉ măng (XM) và Meta cao lạnh (MK). FGD là thạch cao được nung từ phế thải thạch cao FGD của nhà máy nhiệt điện Nghi Sơn theo chế độ nhiệt tối ưu mà các tác giả đã nghiên cứu từ trước [18]. Xi măng sử dụng là PC40 Bút Sơn. Kết quả phân tích thành phần khoáng hóa và hàm lượng mất khi nung (MKN) của FGD, XM và MK được nêu ở Bảng 1 và Hình 1. Qua kết quả kiểm tra cường độ nén tiêu chuẩn của xỉ măng ở tuổi 3 ngày và 28 ngày đạt 26,7 MPa và 47,5 MPa, các tính chất cơ lý khác đều thỏa mãn yêu cầu của TCVN 2682: 2020 - Xi măng poóc lăng [19]. 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 [20]. Từ Bảng 1 và tính toán theo TCVN 8654:2011 [21] cho thấy hàm lượng  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trong 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 [22]. Trong cả hai loại thạch cao tồn tại hai khoáng vật chính là khoáng  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$  và khoáng gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ngoài ra còn một lượng nhỏ khoáng  $\text{SiO}_2$  và khoáng  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Hình 1).

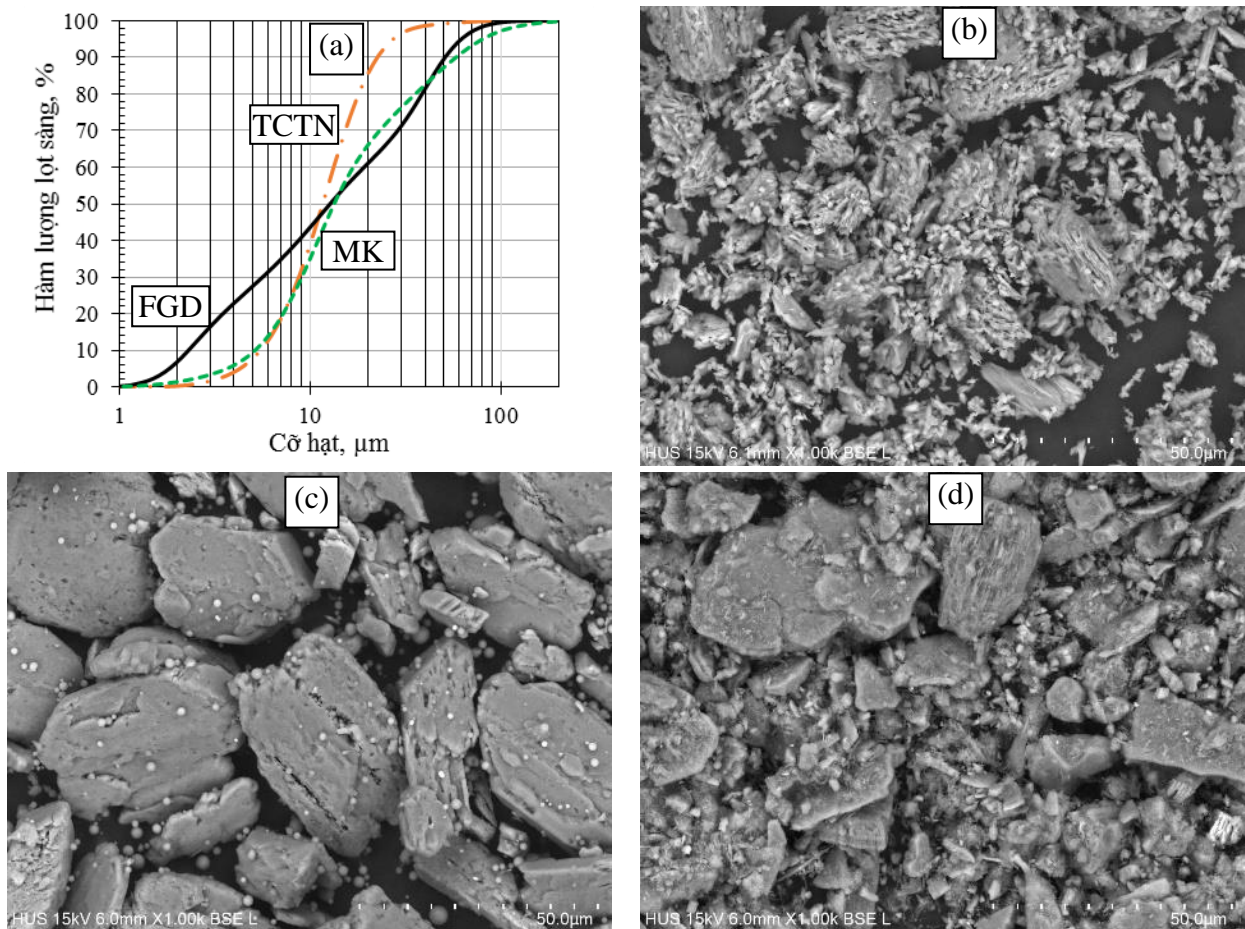
Bảng 1. Thành phần hóa (%) và hàm lượng mất khi nung của TCTN, FGD và MK.

| Oxit | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{SO}_3$ | CaO   | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | MgO  | $\text{TiO}_2$ | $\text{K}_2\text{O}$ | Khác | MKN   |
|------|-------------------------|----------------|---------------|-------|-------------------------|------|----------------|----------------------|------|-------|
| TCTN | 0,12                    | 0,97           | 43,86         | 32,51 | 0,11                    | 0,36 | 0,06           | 0,07                 | 0,08 | 21,86 |
| FGD  | 0,16                    | 2,11           | 43,70         | 32,19 | 0,14                    | 0,02 | -              | 0,04                 | 0,01 | 21,63 |
| MK   | 33,89                   | 59,58          | 2,09          | 0,23  | 1,75                    | -    | 0,21           | 2,08                 | 0,17 | 0,87  |

Hình 2 thể hiện hình ảnh SEM của FGD so sánh với TCTN và MK. Rõ ràng đặc tính bề mặt hạt của chúng đều góc cạnh và nhám ráp nhưng hạt FGD dường như có nhiều lỗ rỗng xốp trong cấu trúc hạt hơn. Điều này sẽ ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ và lượng dùng phụ gia.



Hình 1. Biểu đồ thành phần khoáng của thạch cao TCTN, FGD và MK.



Hình 2. Thành phần hạt (a) và Ảnh chụp SEM mẫu TCTN (b), thạch cao FGD (c), MK (d).

Để giảm lượng nước yêu cầu mà vẫn đảm bảo độ dẻo yêu cầu và không chế tỷ lệ N/CKD=0,3; nghiên cứu này sử dụng PGSD dạng bột, màu trắng và có gốc polycarboxylate của hãng BASF (tên thương mại là PCE). PGSD có khả năng giảm nước  $\geq 25\%$  và hàm lượng

sử dụng từ 0,1÷1,0% so với khối lượng CKD. Nước sử dụng trong nghiên cứu là nước máy sinh hoạt.

## 2.2. Kế hoạch nghiên cứu và cấp phối thử nghiệm

Theo tiêu chuẩn BS EN 13279-1:2008 [23], 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 FGD lần lượt ở các tỷ lệ 50, 60, 70 và 80%; với tỷ lệ 90% và 100 FGD khi khảo sát thì cường độ mẫu CKD đạt rất thấp và không bền nước nên đã không được tiếp tục nghiên cứu trong nghiên cứu này. 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%, hoặc hỗn hợp XM và MK. Theo kết quả nghiên cứu [24], [25], 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 nên tỷ lệ MK/(XM+MK) sử dụng trong các cấp phối hỗn hợp CKD khảo sát là 0, 5, 10 và 15% theo khối lượng xi măng.

Theo kết quả khảo sát trước của nhóm nghiên cứu thấy rằng CKD thạch cao hỗn hợp đều có lượng nước yêu cầu khá lớn (67÷76%) nên cường độ nén đạt thấp ( $\leq 20$  MPa) và khả năng chịu nước kém [18]. Do đó một giải pháp để nâng cao cường độ CKD nữa được sử dụng là phụ gia giảm nước tầm cao (PGSD). Để đánh giá hiệu quả việc sử dụng FGD tại các cấp phối hợp lý, tỷ lệ N/CKD thay đổi từ 0,25÷ 0,35 cũng được nghiên cứu khảo sát; các kết quả cũng được so sánh với mẫu đối chứng sử dụng TCTN. Bảng tỷ lệ các cấp phối CKD thạch cao hỗn hợp sử dụng trong nghiên cứu được nêu ở Bảng 2.

Bảng 2. Tỷ lệ cấp phối CKD thạch cao hỗn hợp sử dụng trong nghiên cứu.

| STT | Ký hiệu cấp phối | FGD, % | XM, % | MK, % | PGSD, % |
|-----|------------------|--------|-------|-------|---------|
| 1   | CP1              | 80     | 20    | 0     | 0,35    |
| 2   | CP2              | 70     | 30    | 0     | 0,40    |
| 3   | CP3              | 60     | 40    | 0     | 0,45    |
| 4   | CP4              | 50     | 50    | 0     | 0,48    |
| 5   | CP5              | 80     | 19    | 1     | 0,45    |
| 6   | CP6              | 80     | 18    | 2     | 0,40    |
| 7   | CP7              | 80     | 17    | 3     | 0,38    |
| 8   | CP8              | 70     | 28,5  | 1,5   | 0,35    |
| 9   | CP9              | 70     | 27    | 3     | 0,46    |
| 10  | CP10             | 70     | 25,5  | 4,5   | 0,48    |
| 11  | CP11             | 60     | 38    | 2     | 0,50    |
| 12  | CP12             | 60     | 36    | 4     | 0,42    |
| 13  | CP13             | 60     | 34    | 6     | 0,43    |
| 14  | CP14             | 50     | 47,5  | 2,5   | 0,45    |
| 15  | CP15             | 50     | 45    | 5     | 0,38    |
| 16  | CP16             | 50     | 42,5  | 7,5   | 0,40    |

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

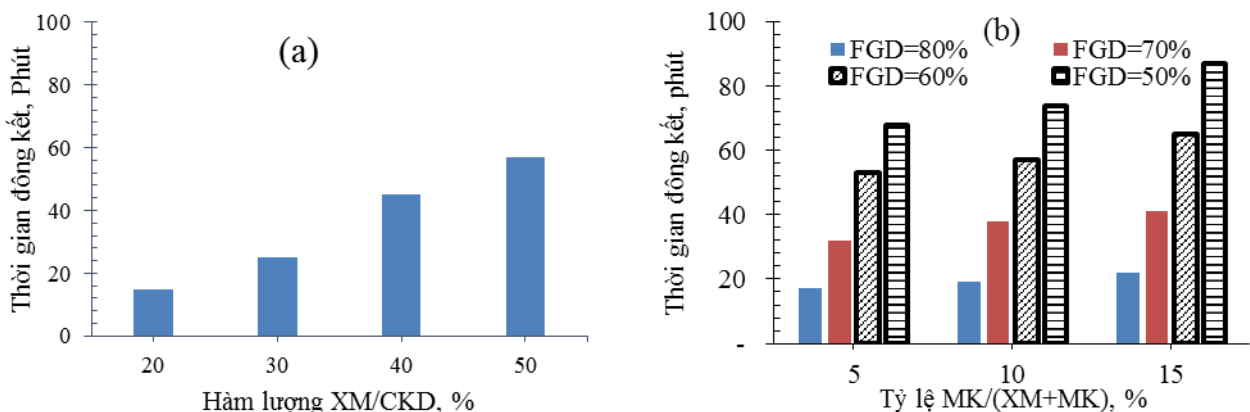
Do Việt Nam chưa có tiêu chuẩn yêu cầu kỹ thuật cũng như phương pháp thử đối với CKD thạch cao hỗn hợp, nên nghiên cứu này đã sử dụng tiêu chuẩn BS EN 13279-2:2014 [26] để xác định độ chảy yêu cầu, thời gian đông kết và cường độ nén của CKD. Độ chảy yêu cầu được giữ trong khoảng 150-210 mm bằng cách điều chỉnh hàm lượng PGSD và giữ tỷ lệ

$N/CKD=0,3$ . Thời gian đông kết được xác định trên hỗn hợp CKD đạt độ dẻo yêu cầu bằng phương pháp dao vạch. Cường độ nén được xác định trên tổ mẫu gồm 3 mẫu lăng trụ có kích thước  $40 \times 40 \times 160$ mm, được bảo dưỡng bằng nước ở tuổi 7 ngày. Hệ số hóa mềm (Km) 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 hóa lý hiện đại bao gồm: phân tích laser để phân tích thành phần hạt; phương pháp XRD, XRF để xác định thành phần khoáng, hóa của các nguyên liệu XM, MK, và 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 từ đó xác định hàm lượng các sản phẩm thủy hóa chính trong mẫu CKD.

### 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Thời gian đông kết

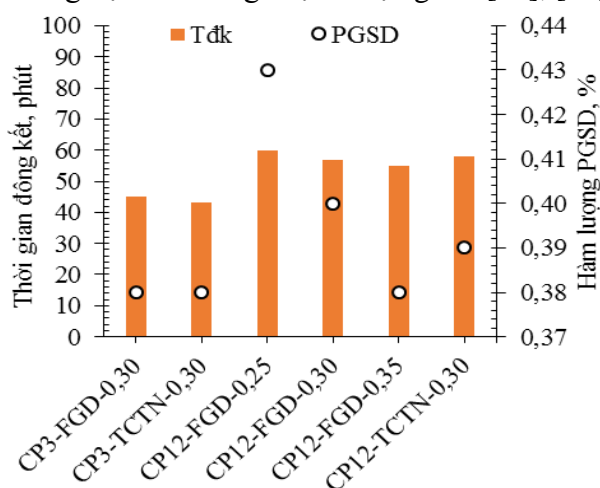
Kết quả khảo sát ảnh hưởng của tỷ lệ hàm lượng XM và MK đến thời gian đông kết của hỗn hợp CKD được trình bày trên Hình 3. Ta thấy rằng thời gian đông kết của hỗn hợp CKD gần như tỷ lệ thuận với lượng xi măng và hàm lượng MK. Khi XM tăng từ 20÷50% thì thời gian đông kết tăng lên 15÷57 phút (Hình 3a). Còn khi MK/(XM+MK) tăng từ 5÷15% thì thời gian đông kết tăng lên 17÷22 phút, 53÷65 phút và 68÷87 phút tương ứng với FGD=80%, FGD=70%, FGD=60%, và FGD=50% (Hình 3b). Điều này chỉ ra rằng xi măng có thể ức chế quá trình hydrat hóa của thạch cao ở một mức độ nhất định. Sau khi thêm xi măng, thạch cao tạo thành dung dịch thạch cao dihydrat bão hòa sau khi tiếp xúc với nước,  $C_3A$  trong clanhke sẽ phản ứng dữ dội với thạch cao, làm tăng tốc độ phản ứng hydrat hóa. Vì  $Ca(OH)_2$  ít tan trong nước nên pH của dung dịch tăng nhanh và độ tan của  $Ca(OH)_2$  kém hơn so với thạch cao ngâm nước. Do đó, trong môi trường quá bão hòa sẽ tạo mầm tinh thể của thạch cao dihydrat, thúc đẩy quá trình kết tinh và rút ngắn thời gian đông kết của hỗn hợp CKD. Trong Hình 3b, so với mẫu không có MK (CP3-FGD, CP3-TCTN), hỗn hợp CKD ba thành phần (thạch cao-xi măng- mê ta cao lanh) có tốc độ hydrat hóa chậm hơn so với hỗn hợp CKD hai thành phần (thạch cao-xi măng). Ảnh hưởng của tỷ lệ N/CKD, loại thạch cao đến thời gian đông kết và hàm lượng PGSD của hỗn hợp CKD được thể hiện trên Hình 4. Rõ ràng quá trình hydrat hóa của hỗn hợp CKD có thể được kéo dài hơn khi xi măng và MK được thêm vào cùng một lúc. Điều này chứng tỏ xi măng và MK có tác dụng làm giảm tốc độ rắn chắc hay kéo dài thời gian đông kết của CKD hỗn hợp [7], [15], [18].



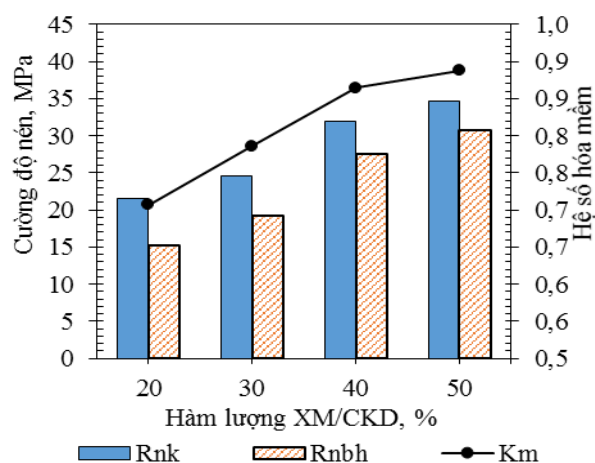
Hình 3. Ảnh hưởng của lượng dùng XM và MK đến thời gian đông kết của hỗn hợp CKD.

### 3.2. Cường độ nén và độ bền nước

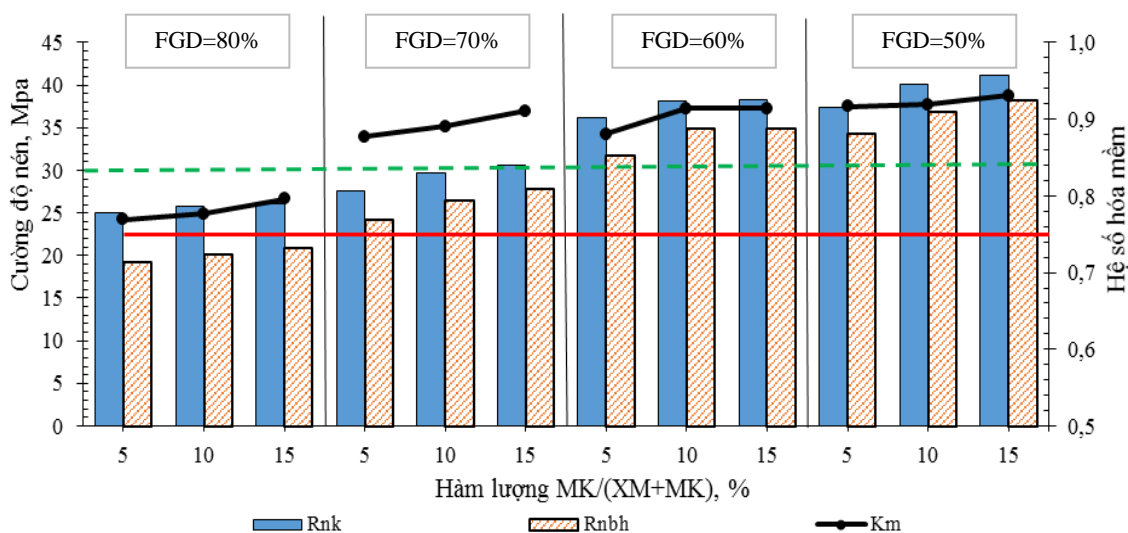
Ảnh hưởng của hàm lượng XM, MK đến cường độ nén (ở trạng thái bão hòa -  $R_{nbh}$ , ở trạng thái khô-  $R_{nk}$ ) và độ bền nước ( $K_m$ ) của CKD được thể hiện trên Hình 5 và Hình 6. Rõ ràng khi tăng hàm lượng xi măng thì cường độ nén và hệ số hóa mềm của CKD tăng lên rõ rệt. Cường độ nén ở trạng thái khô tăng từ 21,6÷34,7 MPa khi lượng dùng xi măng tăng từ 20÷50%, còn hệ số hóa mềm tăng từ 0,71 lên 0,89 (Hình 5). Tuy nhiên cả cường độ nén và hệ số hóa mềm chỉ tăng mạnh khi lượng dùng xi măng <40%, khi xi măng tăng từ 40% lên 50% thì các giá trị này có xu hướng tăng chậm hơn. Thạch cao dihydrat có cấu trúc lỏng lẻo do chủ yếu là các tinh thể thanh hoặc thanh đơn có kích thước lớn [27]. Xi măng đóng vai trò tăng cường độ CKD thạch cao hai thành phần, mức tăng cường độ tùy thuộc vào tỷ lệ giữa các sản phẩm hydrat hóa gel C-S-H và ettringite trong hỗn hợp CKD. Với hàm lượng xi măng tăng cao có thể dẫn đến việc tạo ra các sản phẩm có quá nhiều alumin canxi với cường độ thấp do cấu trúc bên trong có nhiều khuyết tật và thậm chí tạo ra các vết nứt vi mô cho nên cường độ CKD tăng chậm hoặc giảm [28], [29].



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ N/CKD, loại thạch cao đến thời gian đông kết và hàm lượng PGSD của hỗn hợp CKD.



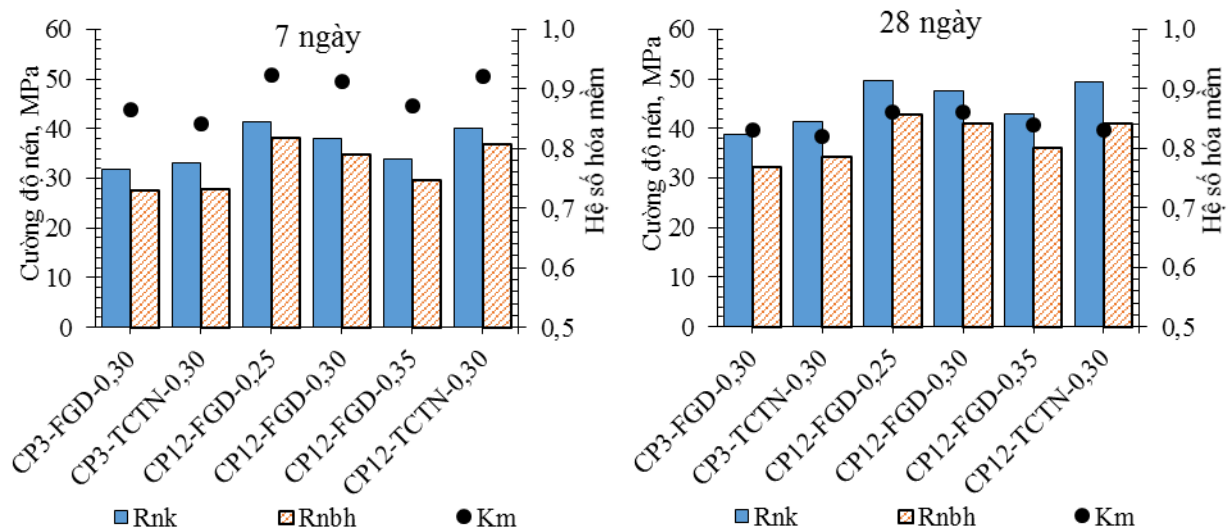
Hình 5. Ảnh hưởng của lượng dùng XM đến cường độ nén 7 ngày và hệ số hóa mềm của CKD.



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng MK đến cường độ nén 7 ngày và hệ số hóa mềm của CKD.



Từ kết quả trên Hình 6 cho thấy khi phối hợp sử dụng xi măng và MK trong CKD đã cải thiện rõ rệt cường độ nén (cường độ nén ở trạng thái khô đạt  $25,0 \div 41,1$  MPa và ở trạng thái bão hòa đạt  $19,2 \div 38,2$  MPa) và nâng cao đáng kể hệ số hóa mềm lên  $0,77 \div 0,93$ . Với giá trị này của hệ số hoá mềm thì CKD hoàn toàn có khả năng chịu nước. Điều này nhờ vào hai hiệu ứng vật lý và hóa học của MK. Với hiệu ứng vật lý, MK có khả năng lấp đầy hệ thống lỗ rỗng vi cấu trúc, tăng độ đặc chắc của đá CKD từ đó làm tăng cường độ và khả năng chống thấm nước của CKD [30]. Còn đối với hiệu ứng hóa học, quá trình hydrat hóa xi măng cung cấp môi trường kiềm cho MK và thúc đẩy phản ứng puzolan giữa  $\text{Ca(OH)}_2$  và  $\text{SiO}_2$  trong MK, nên tạo ra nhiều sản phẩm hydrat hóa C-S-H và C-A-H hơn làm tăng cường độ [24], [30] và độ bền nước của CKD ba thành phần [7], [13], [31].



Hình 7. Ảnh hưởng của tỷ lệ N/CKD và loại thạch cao đến cường độ nén và hệ số hóa mềm của CKD ở tuổi 7 ngày và 28 ngày.

Từ kết quả trên Hình 7 thấy rằng tỷ lệ N/CKD có ảnh hưởng lớn và tỷ lệ nghịch với cường độ nén của CKD. Khi N/CKD=0,25, cường độ nén ở tuổi 7 ngày và 28 ngày là cao nhất và lần lượt đạt 41,3 MPa và 49,8 MPa. Còn khi tỷ lệ N/CKD tăng lên đến 0,35 thì cường độ nén đạt bé nhất là 34,0 MPa và 43,0 MPa. Cũng tương tự như các loại chất kết dính vô cơ khác, điều này có thể giải thích là do ở tỷ lệ N/CKD cao thì hàm lượng nước dư của quá trình thủy hóa xi măng và thạch cao tăng lên sẽ làm tăng thể tích lỗ rỗng trong cấu trúc đá CKD cho nên đã làm giảm cường độ nén của đá CKD ở tất cả các tuổi bảo dưỡng [22]. Khi so sánh giữa hỗn hợp CKD có và không có PGK MK ta thấy cường độ nén và khả năng bền nước của CKD được cải thiện rõ rệt khi có mặt của MK. Các cấp phối hỗn hợp CKD gồm: CP12-FGD-0,30, CP12-TCTN-0,30 (có 10% MK) cho cường độ nén đạt lần lượt 47,7 MPa và 49,3 MPa khi bảo dưỡng ở tuổi 28 ngày. Trong khi đó các cấp phối không sử dụng MK gồm CP3-FGD-0,30, CP3-TCTN-0,30 cho cường độ nén tương ứng chỉ đạt 38,7 MPa và 41,4 MPa. Khi so sánh Hình 7a và Hình 7b cho thấy cường độ nén của mẫu CKD tăng theo thời gian bảo dưỡng. Cường độ nén ở tuổi 28 ngày của các cấp phối tăng từ 20 đến 26% đối với cường độ ở trạng thái khô và từ 11 đến 22% đối với cường độ ở trạng thái bão hòa so với cường độ nén ở tuổi 7 ngày. Thời gian bảo dưỡng càng tăng thì xi măng thủy hóa càng triệt để, số lượng sản phẩm thủy hóa tạo ra càng nhiều sẽ làm tăng cường độ của CKD hỗn hợp. Mặt khác mẫu CKD sử dụng TCTN cũng cao hơn mẫu sử dụng FGD nhưng mức độ chênh lệch không đáng

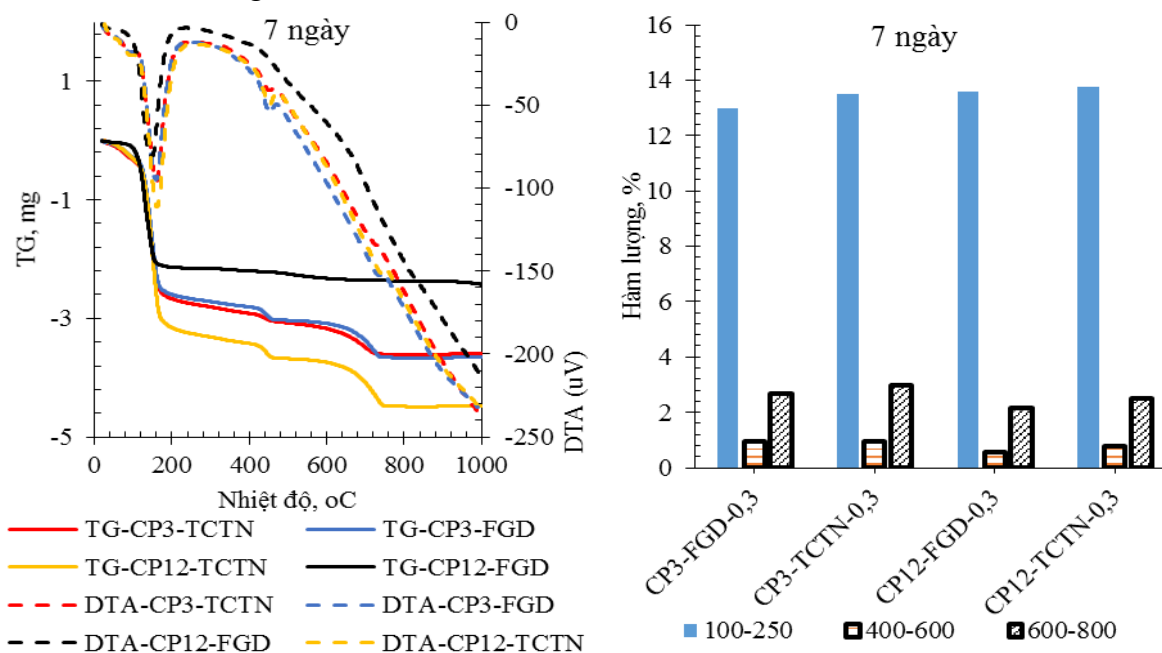
kẽ (chỉ khoảng 0÷6,5%). Điều này chứng tỏ hoàn toàn có thể sử dụng thạch cao FGD để thay thế thạch cao tự nhiên trong chế tạo CKD thạch cao hỗn hợp.

Sự ảnh hưởng của N/CKD, loại thạch cao đến độ bền nước của CKD cũng tương tự như cường độ nén. Tuy nhiên khi thời gian bảo dưỡng tăng dường như lại làm giảm nhẹ hệ số hóa mềm của các loại CKD. Ở tuổi 7 ngày, hệ số hóa mềm của các cấp phối hợp lý đạt khoảng 0,84÷0,92. Còn khi ở tuổi 28 ngày, các giá trị này giảm nhẹ chỉ còn 0,82÷0,86. Điều này có thể do số lượng các sản phẩm thủy hóa kém bền nước (ettringite muộn, C-A-H) đã tăng lên theo thời gian bảo dưỡng.

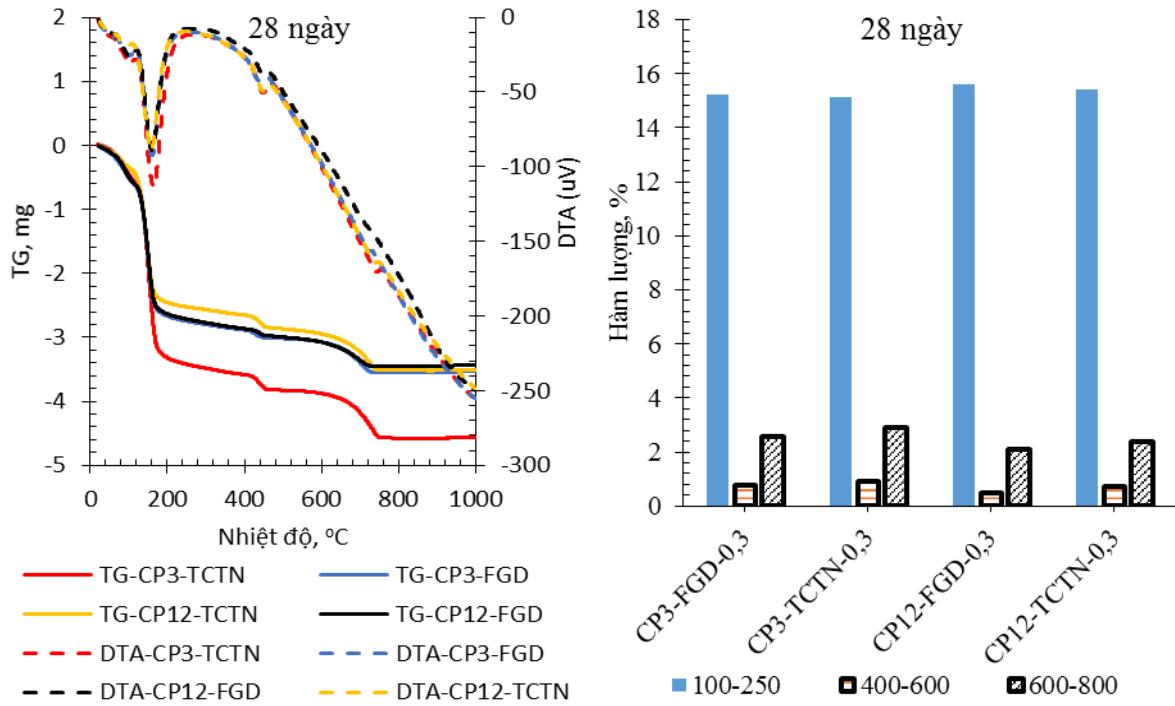
### 3.3. Thành phần khoáng của sản phẩm thủy hóa và đặc tính vi cấu trúc

Kết quả phân tích TG-DTA và xác định hàm lượng các sản phẩm thủy hóa của các mẫu CKD ở tuổi 7 ngày và 28 ngày được thể hiện trên Hình 8 và Hình 9.

Từ Hình 8 và Hình 9 ta thấy rằng các mẫu đều giảm khối lượng khi nhiệt độ tăng. Khi nhiệt độ nung trong khoảng 100 đến 250°C việc mất khối lượng chủ yếu do sự bay hơi nước hấp phụ có trong đá thạch cao  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và các sản phẩm thủy hóa (C-S-H, C-A-H, ettringit), peak điểm nhiệt chuyển hóa nằm trong khoảng 150÷165°C. Trong khoảng 400° đến 500°C chủ yếu là quá trình mất nước liên kết hóa học trong  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  và sự phân hủy khoáng  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  thành  $\text{CaSO}_4$ , peak điểm nhiệt chuyển hóa nằm trong khoảng 450÷455°C. Còn trong khoảng 600÷800°C chủ yếu là quá trình đề các bo nát hóa các muối các bo nát ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ ) làm khối lượng các mẫu giảm, peak điểm nhiệt chuyển hóa nằm trong khoảng 720÷740°C. Từ các giá trị hàm lượng mất khối lượng ta thấy lượng liên kết vật lý, nước liên kết hóa học và hàm lượng các khoáng các bo nát trong đá CKD còn khá lớn khi ở tuổi 7 ngày nhưng các giá trị này bị giảm mạnh khi ở tuổi 28 ngày. Khi CKD có MK hàm lượng các khoáng portlanzit và các bo nát giảm mạnh, các khoáng C-S-H tăng so với mẫu CKD không sử dụng MK. Điều này chứng tỏ hầu hết các sản phẩm thủy hóa ở dạng C-S-H, khoáng portlandit cũng thực hiện phản ứng puzolan với MK để chuyển thành các sản phẩm dạng C-S-H và C-A-H bền vững hơn.

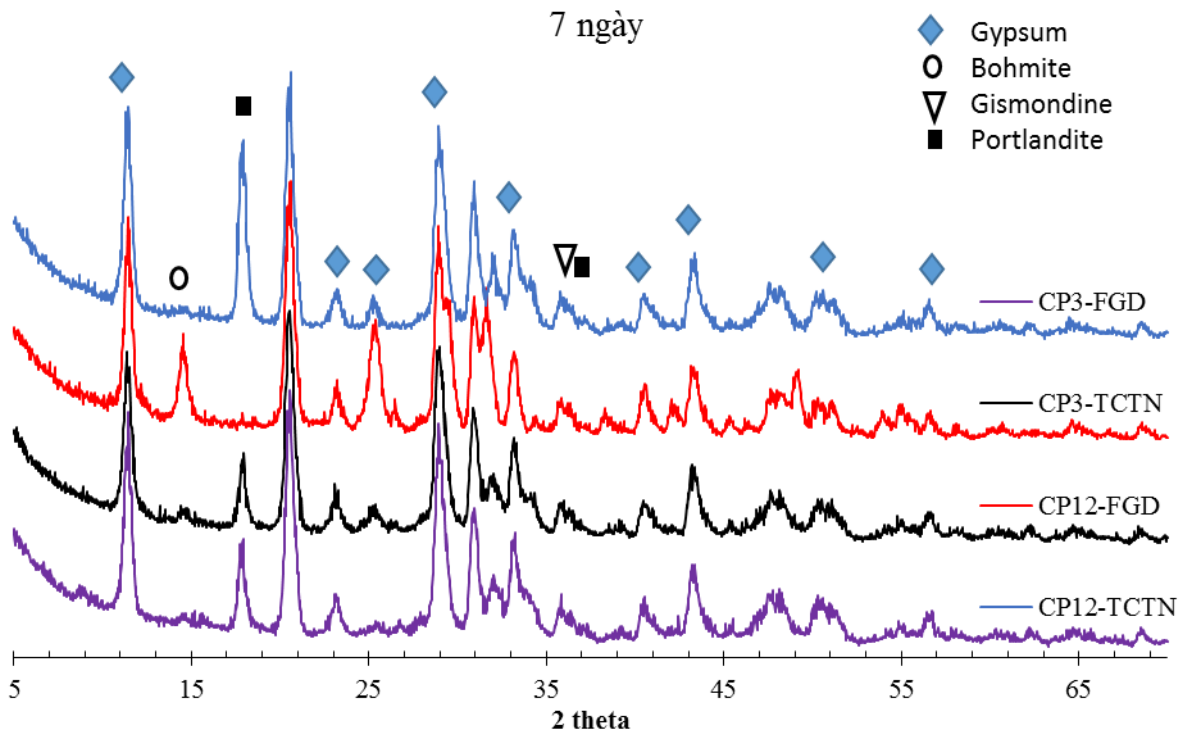


Hình 8. Kết quả phân tích TG-DTA và hàm lượng các sản phẩm thủy hóa của CKD ở tuổi 7 ngày.

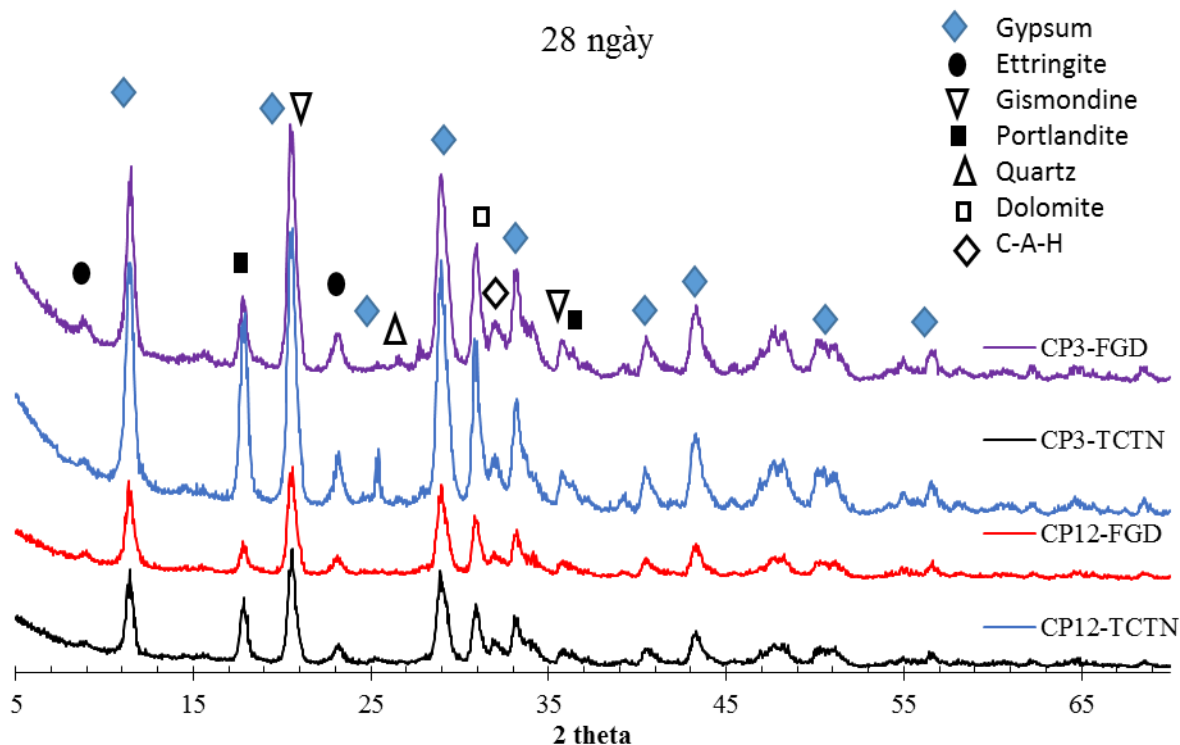


Hình 9. Kết quả phân tích TG-DTA và hàm lượng các sản phẩm thủy hóa của CKD ở tuổi 28 ngày.

Để xác định sự xuất hiện và hàm lượng của các khoáng vật trong mẫu đá CKD, thí nghiệm phân tích XRD bán định lượng được sử dụng và kết quả thể hiện trên Hình 10 và Hình 11.



Hình 10. Kết quả phân tích XRD tuổi 7 ngày.



Hình 11. Kết quả phân tích XRD các cấp phối tuổi 28 ngày.

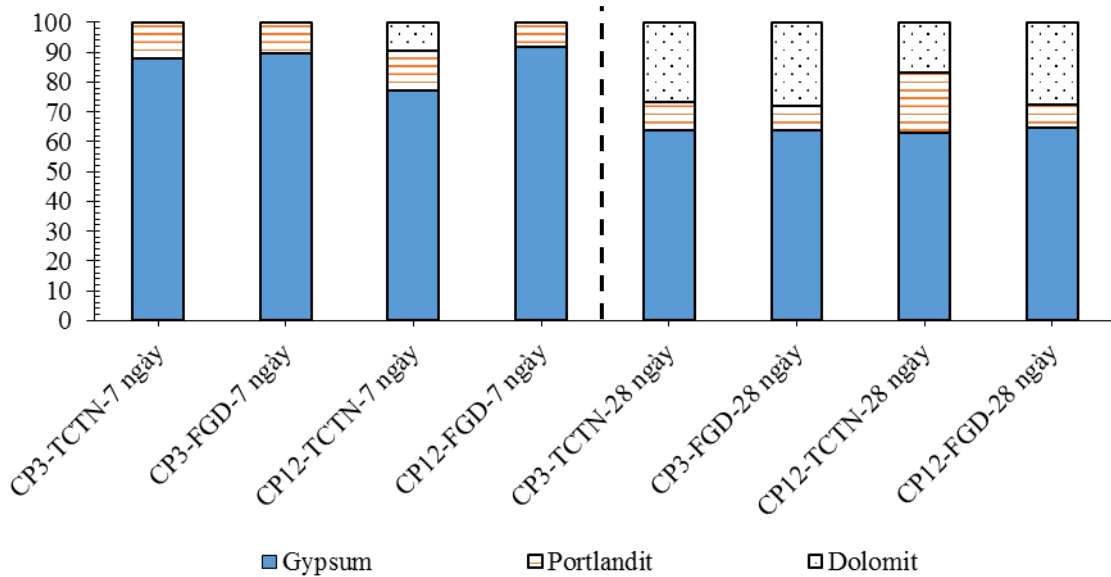
Từ Hình 10 và Hình 11 cho thấy các pick khoáng chính của mẫu đá CKD là đá thạch cao gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) được tạo ra bởi quá trình hydrat hóa thạch cao FGD. Ngoài ra cũng còn một số dạng khoáng khác từ sự thủy hóa của xi măng và hỗn hợp có MK như portlandite, ettringite, gismondine, bohmite, C-A-H, quartz, dolomite. Các mẫu CKD ở tuổi bảo dưỡng 28 ngày có hàm lượng khoáng portlandite giảm hẳn so với ở tuổi 7 ngày. Cơ chế phản ứng tạo các khoáng trong hỗn hợp CKD khi có MK có thể được giải thích như sau: xi măng phản ứng với nước sẽ cung cấp môi trường kiềm cho hỗn hợp CKD;  $\text{SiO}_2$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hoạt tính được hòa tan và kết hợp với  $\text{Ca}^{2+}$  và  $\text{SO}_4^{2-}$  trong hỗn hợp để tạo thành ettringit và gel C-S-H. Sau 28 ngày hydrat hóa (Hình 11), cường độ lớn nhất của ettringit tăng nhẹ và cường độ lớn nhất của  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  và  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  không đổi. Điều này chứng tỏ rằng việc bổ sung đồng thời xi măng và MK có lợi cho việc tối ưu hóa hỗn hợp CKD ba thành phần sử dụng thạch cao FGD. Hay nói cách khác, việc thêm lượng mê ta cao lanh thích hợp vào hỗn hợp thạch cao - xi măng có thể cải thiện cường độ nén của hỗn hợp CKD ba thành phần.

Từ Hình 12 thấy rằng ở tuổi 7 ngày ở các cấp phối tồn tại chủ yếu là khoáng Gypsum chiếm từ 77% của cấp phối CP12-TCTN đến 91,6% của CP12-FGD, ngoài ra còn xuất hiện khoáng Portlandite từ 8,4% của CP12-FGD đến 13,6% của cấp phối CP12-TCTN, bên cạnh đó cấp phối CP12-TCTN còn xuất hiện thêm khoáng Dolomite với hàm lượng 9,4%.

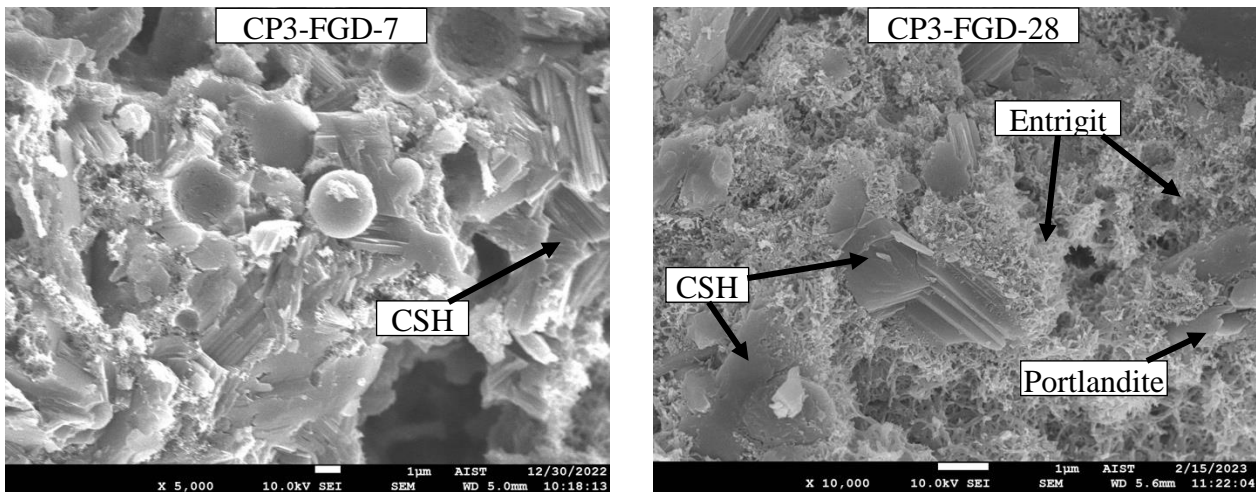
Hình ảnh chụp vi cấu trúc các mẫu đá CKD thạch cao hỗn hợp ở tuổi 7 ngày và 28 ngày được thể hiện trên Hình 13. Có thể quan sát thấy từ Hình 13 rằng sau khi thêm xi măng và MK, ngoài thạch cao dihydrat, các sản phẩm hydrat hóa bao gồm C-S-H gel và ettringite. Sản phẩm hydrat hóa gel C-S-H sẽ hấp phụ và bao bọc trên bề mặt thạch cao dihydrat, cải thiện độ ổn định và lấp đầy hiệu quả các lỗ rỗng trong cấu trúc đá CKD, giảm độ xốp và tăng đáng kể độ đặc vi cấu trúc, giúp tăng cường đáng kể khả năng chống nước của CKD. Lớp gel C-S-H bao bọc bề mặt thạch cao, ngăn chặn sự hòa tan của thạch cao dihydrat và tạo thành cấu

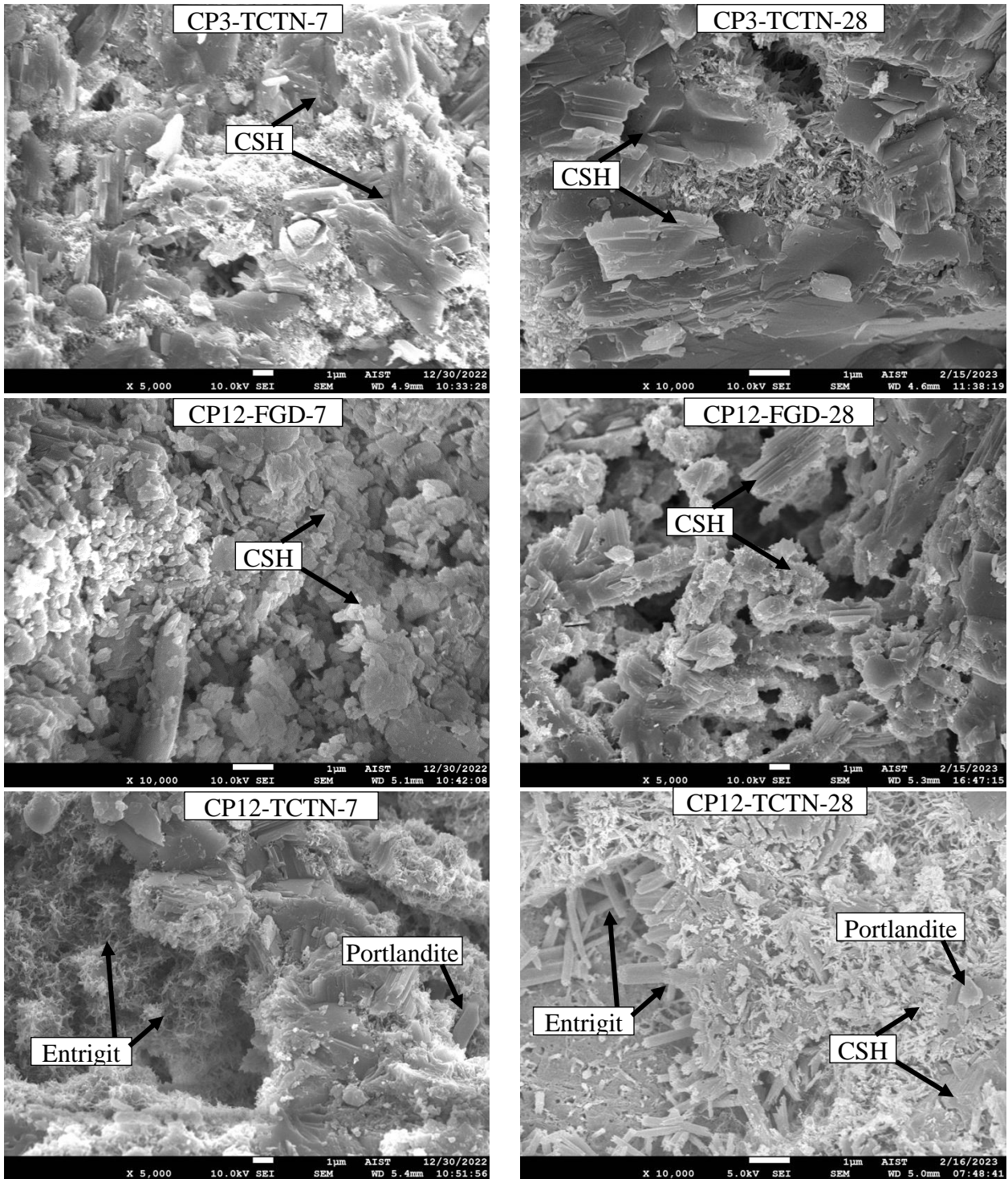
trúc đá rắn chắc và chặt chẽ. Theo kết quả SEM giúp khẳng định cấp phối 60% FGD và 40% xi măng (CP3) và 36% thạch cao FGD, 36% xi măng và 4% mê ta cao lanh (CP14) là các tỷ lệ tối ưu của CKD thạch cao hỗn hợp hai hoặc ba thành phần.

Từ Hình 13 thấy rằng ở các mẫu đá CKD đều có một số khoáng chủ yếu là khoáng C-S-H khá đồng nhất, entrigit dạng sợi hình kim, xen lẫn là khoáng portlandite có dạng hình phiến mỏng. Các mẫu CKD có tuổi bảo dưỡng 28 ngày có sự xuất hiện khoáng portlandit ít hơn mẫu ở tuổi 7 ngày và các mẫu có MK cũng có hàm sự xuất hiện các khoáng C-S-H dày đặc hơn.



Hình 12. Cường độ xuất hiện các khoáng chính có trong đá CKD ở tuổi 7 ngày và 28 ngày.





Hình 13. Ảnh chụp SEM của các mẫu đá CKD ở tuổi 7 ngày và 28 ngày.

#### 4. KẾT LUẬN

Trong nghiên cứu này, cường độ nén và các đặc tính hydrat hóa của hỗn hợp CKD hai hoặc ba thành phần từ thạch cao FGD- xi măng- mê ta cao lanh đã được phân tích. Trên cơ sở các kết quả thực nghiệm thu được, một số kết luận được rút ra như sau:

(1) Hoàn toàn có thể sử dụng 50÷60% phế thải thạch cao FGD kết hợp với xi măng Poóc lăng và phụ gia khoáng mê ta cao lanh để chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp bền nước cường độ cao. Loại chất kết dính này có thể ứng dụng trong sản xuất các tấm tường chịu lực và chịu nước trong thi công các công trình xây dựng.

(2) Tỷ lệ thành phần vật liệu hợp lý của hỗn hợp CKD thạch cao hai thành phần là 60% thạch cao FGD và 40% xi măng. Với tỷ lệ này, CKD thạch cao hỗn hợp có cường độ nén cao đạt 38,7 MPa và có khả năng chịu nước tốt với hệ số hóa mềm đạt 0,83.

(3) Tỷ lệ tối ưu của hỗn hợp CKD ba thành phần là 60% thạch cao, 36% xi măng và 4% mê ta cao lanh. Theo tỷ lệ này, CKD ba thành phần thể hiện chất lượng cao hơn cả hệ CKD hai thành phần với cường độ nén đạt 47,7 MPa và hệ số hóa mềm đạt 0,86.

(4) Khi thêm xi măng và mê ta cao lanh, các sản phẩm thủy hóa của CKD hỗn hợp gốc thạch cao FGD chủ yếu bao gồm các tinh thể thạch cao dihydrat, ettringit và gel C-S-H, C-A-H. Những sản phẩm này sẽ lấp đầy và bao bọc các tinh thể thạch cao dihydrat, do đó cải thiện đáng kể độ bền và khả năng chịu nước của chất kết dính.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ của Bộ Xây dựng trong khuôn khổ đề tài mã số RD43-22. Tác giả xin cảm ơn học viên cao học Nguyễn Văn Phong đã hỗ trợ chuẩn bị vật liệu và các mẫu thí nghiệm thực nghiệm trong nghiên cứu.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. S. Liu, W. Liu, F. Jiao, W. Qin, C. Yang, Production and resource utilization of flue gas desulfurized gypsum in China - A review, *Environ. Pollut.*, 288 (2021) 117799. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117799>.
- [2]. Thủ tướng chính phủ, Quyết định số 428/QĐ-TTg ngày 18/03/2016 của Thủ tướng Chính phủ về Phê duyệt Đề án Điều chỉnh Quy hoạch phát triển điện lực quốc gia giai đoạn 2011 - 2020 có xét đến năm 2030, Thủ tướng chính phủ, 2016.
- [3]. Bộ Xây dựng, Báo cáo tổng kết thực hiện Quyết định số 452/QĐ-TTg ngày 12/4/2017 của Thủ tướng Chính phủ, Bộ Xây dựng, 2020.
- [4]. B. Wang, Z. Pan, Z. Du, H. Cheng, F. Cheng, Effect of impure components in flue gas desulfurization (FGD) gypsum on the generation of polymorph CaCO<sub>3</sub> during carbonation reaction, *J. Hazard. Mater.*, 369 (2019) 236–243. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.002>.
- [5]. N.H. Koralegedara, P. X. Pinto, D. D. Dionysiou, S. R. Al-Abed, Recent advances in flue gas desulfurization gypsum processes and applications – A review, *J. Environ. Manage.*, 251 (2019) 109572. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109572>.
- [6]. S. Wansom, P. Chintasonkro, W. Srijampan, Water resistant blended cements containing flue-gas desulfurization gypsum, Portland cement and fly ash for structural applications, *Cem. Concr. Compos.*, 103 (2019) 134–148. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.04.033>.
- [7]. Y. Zhang, F. Pan, R. Wu, Study on the performance of FGD gypsum-metakaolin-cement composite cementitious system, *Constr. Build. Mater.*, 128 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.134>.
- [8]. M. Pang, Z. Sun, H. Huang, Compressive Strength and Durability of FGD Gypsum-Based Mortars Blended with Ground Granulated Blast Furnace Slag, *Mater.*, 13 (2020) 3383. <https://doi.org/10.3390/ma13153383>.

- [9]. M. Hua, B. Wang, L. Chen, Y. Wang, V.M. Quynh, B. He, X. Li, Verification of lime and water glass stabilized FGD gypsum as road sub-base, *Fuel*, 89 (2010) 1812–1817. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.11.029>.
- [10]. J. Li, X. Zhuang, C. Leiva, A. Cornejo, O. Font, X. Querol, N. Moeno, C. Arenas, C. Fernández-Pereira, Potential utilization of FGD gypsum and fly ash from a Chinese power plant for manufacturing fire-resistant panels, *Constr. Build. Mater.*, 95 (2020) 910–921. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.183>.
- [11]. Y. Zhou, L. Xie, D. Kong, D. Peng, T. Zheng, Research on optimizing performance of desulfurization-gypsum-based composite cementitious materials based on response surface method, *Constr. Build. Mater.*, 341 (2022) 127874. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127874>.
- [12]. S. Jian, X. Yang, W. Gao, B. Li, X. Gao, W. Huang, H. Tan, Y. Lei, Study on performance and function mechanisms of whisker modified flue gas desulfurization (FGD) gypsum, *Constr. Build. Mater.*, 301 (2021) 124341. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124341>.
- [13]. R.X. Magallanes-Rivera, J.I. Escalante-García, Hemihydrate or waste anhydrite in composite binders with blast-furnace slag: Hydration products, microstructures and dimensional stability, *Constr. Build. Mater.*, 71 (2014) 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.054>.
- [14]. M. A. Raja, S. J. Sujatha, A. Yadav, and M. Sophia, Design of an eco-friendly composite gypsum binder using different mineral admixtures, *Mater. Today Proc.*, 62 (2022) 5519–5525. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.329>.
- [15]. N. Chernyshova, V. Lesovik, R. Fediuk, and R. Timokhin, Enhancement of fresh properties and performances of the eco-friendly gypsum-cement composite (EGCC), *Constr. Build. Mater.*, 260 (2020) 120462. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120462>.
- [16]. L. Yang, M. Jing, L. Lu, X. Zhu, P. Zhao, M. Chen, L. Li, J. Liu, Effects of modified materials prepared from wastes on the performance of flue gas desulfurization gypsum-based composite wall materials, *Constr. Build. Mater.*, 257 (2020) 119519. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119519>.
- [17]. B. O. Rourke, C. McNally, M. G. Richardson, Development of calcium sulfate – ggbs – Portland cement binders, *Constr. Build. Mater.*, 23 (2009) 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2007.11.016>.
- [18]. Tổng Tôn Kiên, Trần Đức Trung, Nguyễn Văn Phong, Nghiên cứu chế tạo chất kết dính thạch cao hỗn hợp bền nước từ phế thải thạch cao FGD của nhà máy nhiệt điện, *Tạp chí Xây dựng*, 5 (2023) 70–75.
- [19]. TCVN 2682: 2020, Xi măng poóc lăng, Tiêu chuẩn Quốc gia Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ, 2020.
- [20]. TCVN 6882:2016, Phụ gia khoáng cho xi măng, Tiêu chuẩn Quốc gia Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ, 2016.
- [21]. TCVN 8654: 2011, Thạch cao và sản phẩm thạch cao - phương pháp xác định hàm lượng nước liên kết và hàm lượng sunfua trioxit tổng số, Tiêu chuẩn Quốc gia Việt Nam, Bộ Khoa học và Công nghệ, 2011.
- [22]. Vũ Đình Đầu, Bùi Danh Đại, Giáo trình công nghệ chất kết dính vô cơ, 275, NXB Xây Dựng, Hà Nội, 2006.
- [23]. EN 13279-1:2008, Gypsum binders and gypsum plasters – Part 1 Definitions and Requirements, 24 pages, European Standard, 2008.
- [24]. H.N. Nguyen, K. T. Tong, S. Lee, A. Karamanli, T. P. Vo, Prediction compressive strength of cement-based mortar containing metakaolin using explainable Categorical Gradient Boosting model, *Eng. Struct.*, 269 (2022) 114768. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.114768>.



- [25]. Chu Mạnh Quân, Trịnh Quang Minh, Vũ Quốc Vương, 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, 45 (2014).
- [26]. EN 13279-2:2014, Gypsum binders and gypsum plasters – Part 2 Test methods, 28 pages, European Standard, 2014.
- [27]. J. Li, J. Cao, Q. Ren, Y. Ding, H. Zhu, C. Xiong, R. Chen, Effect of nano-silica and silicone oil paraffin emulsion composite waterproofing agent on the water resistance of flue gas desulfurization gypsum, Constr. Build. Mater., 287 (2021) 123055. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123055>.
- [28]. N. R. Joshi, A. Matsumoto, S. Asamoto, T. Miura, Y. Kawabata, Investigation of the mechanical behaviour of concrete with severe delayed ettringite formation expansion focusing on internal damage propagation under various compressive loading patterns, Cem. Concr. Compos., 128 (2022) 104433. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104433>.
- [29]. A. Paul, M. Rashidi, J.Y. Kim, L. J. Jacobs, K. E. Kurtis, The impact of sulfate- and sulfide-bearing sand on delayed ettringite formation, Cem. Concr. Compos., 125 (2022) 104323. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104323>
- [30]. Y. Kocak, Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement,” J. Build. Eng., 31 (2020) 101419. <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101419>.
- [31]. Z. F-qing, L. Hong-jie, H. Li-xia, L. Qian, Water resistant block from desulfurization gypsum, Constr. Build. Mater., 27 (2012) 531–533. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.011>.