



Nghiên cứu ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P_2O_5 đến chất lượng clanhke xi măng poóc lăng ở nhiệt độ nung thấp 1300°C và 1400°C

Study the effects of P_2O_5 mineralization additives on cement clinker quality at low calcination temperature 1300°C and 1400°C

Tạ Ngọc Dũng^{1*}, Lê Văn Quang¹, Huỳnh Đăng Chính¹, Phạm Thanh Mai²

¹ Viện Kỹ thuật Hóa học, Trường Đại học Bách Khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Hà Nội, Việt Nam

² Khoa Xây dựng, Trường Đại học Kiến Trúc Hà Nội, Việt Nam

*Email: dung.tangoc@hust.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 17/12/2021

Accepted: 20/6/2022

Published: 21/6/2022

Keywords:

P_2O_5 mineralizing additives, strength of cement, clinker cement, portland cement

ABSTRACT

In this study, the cement clinker was mixed with P_2O_5 mineralization additives with the rate of 1.0% and 2.0% (compared to the content of cement clinker without P_2O_5 mineralization additives which was called the control sample) and then this mixture was calcined at temperatures of 1300°C and 1400°C by gas furnace. The mechanical properties of the prepared cement samples were determined: density and free lime content of clinker; normal consistency and setting time of cement paste; soundness and compressive strength of hardened cement paste. The results showed that, the cement samples mixed with P_2O_5 mineralization additives had free lime content (1.36-1.91%) which was lower than the control sample (1.39-2.34%). The setting time significantly reduced compared with that of the control sample. The soundness of cement samples mixed with P_2O_5 reached 0.55-1.2 mm in accordance with TCVN 4031:1985 and it was smaller than that of the control sample. The compressive strength of hardened cement paste sample which mixed with P_2O_5 of 1.0% (at the age of 28 days) reached 25.23 N/mm^2 at 1300°C (the control sample reached 24.32 N/mm^2) and reached 28.6 N/mm^2 at 1400°C (the control sample reached 27.00 N/mm^2). The study showed that, The using of P_2O_5 mineralization additives with appropriate content will bring to the improved quality of the cement clinker.

Giới thiệu chung

Như đã biết chất phụ gia khoáng hóa được đưa vào phối liệu clanhke xi măng để nhằm mục đích là giảm nhiệt độ phân huỷ nguyên liệu ban đầu thành các ôxit có hoạt tính cao, ái lực hoá học lớn, tạo điều kiện tăng nhanh tốc độ phản ứng tạo khoáng clanhke trong pha

rắn [1,2,9-10]. Việc sử dụng chất phụ gia khoáng hóa ngoài việc tiết kiệm năng lượng thì nó còn đem lại các tác dụng về cải thiện năng suất, chất lượng clanhke xi măng. Ví dụ như nhiều loại chất khoáng hoá làm tăng hàm lượng Alít từ đó ta có thể pha thêm được nhiều phụ gia hơn để tăng năng suất xi măng [3-6]. Khi khoa học kỹ thuật phát triển thì việc cải thiện chất lượng

<https://doi.org/10.51316/jca.2022.079>

nung tập trung vào việc tác động trực tiếp đến phối liệu clanhke xi măng như: Giảm hệ số bão hòa vôi (LSF), nhưng nó cũng đồng nghĩa với việc giảm hàm lượng Alít hình thành, do đó việc pha thêm nhiều phụ gia vào clanhke để tăng năng suất XM không thực hiện được; hoặc giảm môđun nhôm ($SA=A/F$) đồng nghĩa với việc giảm độ nhớt, tăng cường phản ứng tạo khoáng khi có mặt pha lỏng. Biện pháp này đã được sử dụng trong sản xuất “xi măng bôn sunfat cao chứa Bari” của TS. Mai Văn Thanh [7], nhưng nó có thể gây khó khăn cho quá trình vận hành lò do lớp còla hình thành mỏng. Do đó tất cả các biện pháp sử dụng phụ gia khoáng hóa nhằm giảm LSF, SA cũng chỉ có thể giảm đến một giá trị giới hạn nhất định. Phụ gia khoáng hóa cũng làm cải thiện rất nhiều về vận hành lò, chất lượng clanhke, đặc biệt là tiết kiệm nhiên liệu và giảm mức độ phân tán của NO_x, SO_x... Nhưng trong một số trường hợp cũng gặp khó khăn về bết tắc lò và hệ thống tháp trao đổi nhiệt [3-8]. Các nghiên cứu cũng cho thấy việc sử dụng loại chất khoáng hóa với các nguồn nguyên liệu khác nhau thì cũng có tác dụng khác nhau lên chất lượng thành phẩm clanhke xi măng. Từ các phân tích trên cho thấy, rất cần có những nghiên cứu cụ thể của loại chất khoáng hóa cũng như hàm lượng của chất khoáng hóa đối với từng vùng nguyên liệu để có thể đưa vào sử dụng trong công nghiệp sản xuất xi măng [3-6,9-10].

Nghiên cứu này đã thực hiện chế tạo xi măng Poóc lăng được pha trộn 1-2% phụ gia khoáng hóa P₂O₅ nung ở 2 nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C, và khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng hóa P₂O₅ đến chất lượng clanhke xi măng Poóc lăng. Các chỉ tiêu cơ lý của xi măng được khảo sát như: tỷ trọng clanhke xi măng, hàm lượng vôi tự do (C_{td}) trong clanhke, lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết, độ ổn định thể tích của xi măng và cường độ bền nén của xi măng.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Nguyên liệu sử dụng

Bảng 1: Thành phần hóa của phối liệu clanhke xi măng (CLXM), phụ gia khoáng hóa P₂O₅ và thạch cao (%)

%	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Phối liệu CLXM	39,28	18,36	5,26	5,97	53,86	1,37	0,91	1,12	-
Thạch cao	7,92	0,89	0,03	0,14	37,58	0,91	0,20	51,62	-
P ₂ O ₅	-	-	-	-	-	-	-	-	30,08

Nguyên liệu sử dụng trong nghiên cứu gồm: Phối liệu clanhke xi măng của nhà máy Xi măng Thành Công -

Hải Dương; phụ gia khoáng hóa P₂O₅ lấy từ nguồn nguyên liệu Apatit - Lào Cai; thạch cao. Các nguyên liệu có thành phần hoá cho trong Bảng 1.

Quy trình thực nghiệm

Các mẫu phối liệu clanhke xi măng có thành phần hóa như trong Bảng 1 được đem trộn với phụ gia khoáng hóa P₂O₅ lần lượt theo các tỷ lệ là 0%, 1,0% và 2,0% (so với hàm lượng của phối liệu clanhke xi măng). Hỗn hợp phối liệu sau khi trộn đều với phụ gia khoáng hóa P₂O₅ được đem trộn ẩm, tạo hình và sấy khô, sau đó được nung ở 2 nhiệt độ 1300°C và 1400°C bằng lò gas. Các mẫu clanhke xi măng này tiếp tục được nghiền lẫn với 1 tỷ lệ thạch cao như nhau để đảm bảo hàm lượng SO₃ trong xi măng nhỏ hơn 3,5%. Các mẫu xi măng sau nghiền tương ứng với hàm phụ gia khoáng hóa P₂O₅ có hàm lượng 0%, 1,0% và 2,0%, được ký hiệu mẫu tương ứng là XM-0.0, XM-1.0 và XM-2.0. Tiếp theo, các mẫu xi măng XM-0.0, XM-1.0 và XM-2.0 chế tạo được đem sàng trên sàng N°008, xi măng có độ sót sàng nhỏ hơn 10% được đem tiến hành các thí nghiệm xác định các tính chất cơ lý như: xác định tỷ trọng, hàm lượng vôi tự do trong clanhke; xác định lượng nước tiêu chuẩn, thời gian đông kết của hồ xi măng; xác định độ ổn định thể tích, cường độ bền nén của đá xi măng.

Các phương pháp nghiên cứu

Các phương pháp nghiên cứu bao gồm: (i)- các phương pháp tiêu chuẩn: phương pháp xác định hàm lượng vôi tự do còn lại trong clanhke (C_{td}) theo phương pháp chuẩn độ etylen- glycol theo TCVN 141:1986, phương pháp xác định độ ổn định thể tích theo TCVN 4031:1985, nước tiêu chuẩn và thời gian ninh kết được xác định theo TCVN 6017:1995, độ bền nén của xi măng được xác định theo TCVN 6016:1995, và (ii)- phương pháp phi tiêu chuẩn: xác định tỷ trọng của clanhke sau khi nung, clanhke được đem đập sơ bộ lấy những hạt có kích thước trên sàng 2 mm và dưới sàng 10 mm được đem xác định tỷ trọng.

Kết quả và thảo luận

Khảo sát ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P₂O₅ đến tỷ trọng của clanhke xi măng

Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng hóa (PGKH) P₂O₅ đến tỷ trọng của clanhke xi măng ở nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C được thể hiện ở Bảng 2. Kết quả khảo sát ở Bảng 2 cho thấy: tỷ trọng của các mẫu

clanhke xi măng có phụ gia khoáng hóa P_2O_5 thì đều có tỷ trọng cao hơn so với mẫu đối chứng. Khi hàm lượng phụ gia khoáng hóa P_2O_5 được tăng ở khoảng thấp từ 0,0-0,1% thì tỷ trọng của clanhke tăng. Khi hàm lượng P_2O_5 tăng tiếp tục 0,1-0,2% thì tỷ trọng clanhke có bị giảm một chút. Tỷ trọng của các mẫu clanhke tương ứng ở 1400°C đều lớn hơn tại 1300°C. Điều này cho thấy, khi tăng nhiệt độ nung thì mức độ kết khối của clanhke là tốt hơn.

Bảng 2: Ảnh hưởng của hàm lượng PGKH P_2O_5 đến tỷ trọng của clanhke xi măng (CL) ở nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C

Mẫu XM		Tỷ trọng của CL ở 1300 °C (g/cm ³)				Tỷ trọng của CL ở 1400 °C (g/cm ³)			
Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	Lần 1	Lần 2	Lần 3	TB	Lần 1	Lần 2	Lần 3	TB
XM-0.0	0,0	0,95	0,80	0,85	0,87	1,13	1,10	1,06	1,10
XM-1.0	1,0	1,08	1,09	1,08	1,08	1,12	1,09	1,14	1,12
XM-2.0	2,0	1,05	1,07	1,05	1,06	1,09	1,12	1,11	1,11

Ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P_2O_5 đến hàm lượng vôi tự do của clanhke xi măng

Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng hóa P_2O_5 đến hàm lượng vôi tự do (C_{td}) của clanhke xi măng ở nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C được thể hiện ở Bảng 3. Kết quả khảo sát ở Bảng 3 cho thấy, khi tăng hàm lượng P_2O_5 ở giai đoạn đầu (0,0-0,1% P_2O_5) thì hàm lượng C_{td} của clanhke giảm, nhưng khi tăng thêm nữa (0,1-0,2% P_2O_5) thì hàm lượng C_{td} lại tăng nhỉnh lên một chút.

Bảng 3: Ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng hóa P_2O_5 đến hàm lượng vôi tự do (C_{td} (%)) của clanhke (CL) ở nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C

Mẫu XM		Hàm lượng C_{td} của CL ở 1300°C (%)				Hàm lượng C_{td} của CL ở 1400°C (%)			
Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	Lần 1	Lần 2	Lần 3	TB	Lần 1	Lần 2	Lần 3	TB
XM-0.0	0,0	2,40	2,25	2,37	2,34	1,50	1,26	1,40	1,39
XM-1.0	1,0	2,00	1,20	1,40	1,53	1,37	1,35	1,36	1,36
XM-2.0	2,0	2,50	2,10	1,12	1,91	1,57	1,30	1,38	1,41

Hàm lượng vôi tự do của các mẫu clanhke tương ứng ở nhiệt độ nung 1400°C đều nhỏ hơn ở 1300°C. Điều này có thể được giải thích: Trong các mẫu chứa phụ gia khoáng hóa P_2O_5 , do có P_2O_5 hình thành một dung dịch rắn với C_2S ở trạng thái ổn định là C_3P-C_2S , và mức độ ổn định của dung dịch rắn này tăng khi tăng hàm lượng P_2O_5 . Do đó làm giảm hàm lượng khoáng C_3S trong clanhke, tương đương với việc tăng hàm lượng vôi tự do. Như vậy khi tăng hàm lượng P_2O_5 thì khả năng liên kết vôi giảm. Khi nhiệt độ nung tăng lên 1300-1400°C thì có thể do mức độ ổn định của dung

dịch rắn C_3P-C_2S ở nhiệt độ cao kém hơn, mạng lưới cấu trúc lỏng lẻo hơn dẫn đến việc phản ứng tạo khoáng C_3S tốt hơn so với ở nhiệt độ thấp, dẫn đến hàm lượng vôi tự do được giảm đi một chút, đạt giá trị hàm lượng vôi tự do 1,36-1,41% ở 1400°C so với 1,53-1,91% ở 1300°C [1,4,5,10].

Ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P_2O_5 đến nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết của xi măng

Kết quả khảo sát lượng nước tiêu chuẩn và thời gian đông kết (thời gian bắt đầu đông kết và thời gian kết thúc đông kết) của các mẫu hồ xi măng (XM) được thể hiện trong Bảng 4. Kết quả khảo sát Bảng 4 cho thấy, ở các mẫu có chứa phụ gia khoáng hóa P_2O_5 có lượng nước tiêu chuẩn của hồ XM thay đổi không nhiều so với mẫu đối chứng. Tuy nhiên, thời gian đông kết ở các mẫu chứa phụ gia khoáng hóa P_2O_5 lại giảm mạnh so với mẫu đối chứng. Ngoài ra, nước tiêu chuẩn ở nhiệt độ nung 1300°C luôn nhỏ hơn nước tiêu chuẩn tại nhiệt độ nung 1400°C.

Bảng 4: Lượng nước tiêu chuẩn (ml), thời gian bắt đầu đông kết (TGBĐĐK) và thời gian kết thúc đông kết (TGKTĐK) của các mẫu xi măng (phút)

Mẫu	Ký hiệu	Tại 1300 oC			Tại 1400 oC			
		P ₂ O ₅ (%)	Nước tiêu chuẩn (ml)	TGBĐĐK (phút)	TGKTĐK (phút)	Nước tiêu chuẩn (ml)	TGBĐĐK (phút)	TGKTĐK (phút)
XM-0.0	0,0	0,0	24,00	138	187	26,40	90	119
XM-1.0	1,0	1,0	24,40	101	179	26,00	59	88
XM-2.0	2,0	2,0	22,00	79	161	26,40	49	63

Lượng nước tiêu chuẩn trong XM phụ thuộc vào thành phần khoáng và độ mịn của XM, XM chứa nhiều khoáng C_3A và C_3S đòi hỏi nước nhiều hơn nên nước tiêu chuẩn sẽ cao hơn. Ở các mẫu chứa phụ gia khoáng hóa, việc tăng hàm lượng phụ gia khoáng hóa luôn làm tăng hàm lượng khoáng C_3A , do đó nước tiêu chuẩn ở các mẫu này cao hơn so với mẫu đối chứng. Thêm nữa, các mẫu chứa phụ gia khoáng hóa có thời gian đông kết giảm mạnh so với mẫu đối chứng. Nguyên nhân là do trong các mẫu chứa phụ gia khoáng hóa thì hàm lượng C_3A cao hơn so với mẫu đối chứng nên tốc độ hydrat hóa mạnh hơn làm thời gian đông kết nhanh hơn [1,4,5,10].

Ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P_2O_5 đến độ ổn định thể tích của xi măng

Độ ổn định thể tích của xi măng được xác định theo phương pháp Le Chatelier. Kết quả khảo sát độ ổn định thể tích xi măng được cho trong Bảng 7. Theo

TCVN 4031: 1985 thì độ ổn định thể tích của xi măng thông thường đều phải < 10 mm. Kết quả Bảng 7 cho thấy các mẫu xi măng đều có độ ổn định thể tích phù hợp với tiêu chuẩn cho phép.

Bảng 5: Độ ổn định thể tích (mm) của các mẫu xi măng (XM) ở nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C

Mẫu XM		Độ ổn định thể tích (mm)	
Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	1300°C	1400°C
XM-0.0	0,0	4,40	2,40
XM-1.0	1,0	1,20	0,55
XM-2.0	2,0	1,00	0,80

Ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P₂O₅ đến cường độ bền nén của xi măng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia khoáng hóa P₂O₅ đến cường độ bền nén của đá xi măng ở các nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C được thể hiện ở Bảng 8. Từ kết quả xác định cường độ và đồ thị mối quan hệ phụ thuộc giữa cường độ nén ở các ngày tuổi với hàm lượng phụ gia khoáng hóa P₂O₅ cho thấy: phụ gia khoáng hóa cho vào không cải thiện nhiều cường độ sớm của đá xi măng, do việc tạo ra dung dịch rắn C₃P-C₂S ổn định làm giảm sự phát triển của C₃S, do vậy cường độ sớm của các mẫu giảm. Nhưng ở tuổi muộn đặc biệt ở 28 ngày, cường độ ở các mẫu này lớn hơn hẳn so với mẫu đối chứng. Ngược lại, khi tăng hàm lượng P₂O₅ thì cường độ của các mẫu ở hầu hết các độ tuổi đều giảm. Các nghiên cứu đều chỉ ra rằng sự kết hợp của hợp chất phốt phát trong clanhke không có ảnh hưởng nhiều đến sự hình thành của ettringit, nó cản trở đến sự phát triển cường độ do sự hình thành chậm của pha CSH [1,4-6]. Ở nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C, cường độ bền nén lớn nhất đạt được ở mẫu xi măng có pha trộn 1,0% phụ gia khoáng hóa P₂O₅ và ở tuổi muộn 28 ngày tuổi (25,23 N/mm² ở 1300°C và 28,6 N/mm² ở 1400°C). Mẫu tối ưu tại 1300°C có cường độ 28 ngày lớn hơn so với cường độ 28 ngày của mẫu tối ưu ở 1400°C. Điều này có thể được lý giải là do hàm lượng C₃S mẫu nung ở 1300°C có thể lớn hơn nung ở 1400°C. Khi sử dụng phụ gia khoáng hóa P₂O₅ có tác dụng làm tăng hàm lượng pha lỏng, giảm độ nhớt và sức căng bề mặt của pha lỏng, thúc đẩy sự hình thành sớm của C₃S. Khi tăng nhiệt độ nung thì cũng đồng nghĩa với việc làm tăng thời gian lưu ở nhiệt độ hình thành C₃S. Trong giai đoạn này tốc độ phân tán của các ion trong pha lỏng cao, các tinh thể C₂S sẽ giảm bề mặt hoạt động của chúng để đạt được trạng thái bền nhiệt động [1,2,4,5,10]. Do việc hình thành các tinh thể C₂S thô này mà sự hình thành C₃S bị cản trở. Chính vì vậy hàm lượng C₃S trong trường hợp này ở nhiệt độ nung

1400°C thấp hơn nhiệt độ nung 1300°C nên cường độ bền nén ở 1400°C là thấp hơn ở 1300°C. Như vậy, việc sử dụng phụ gia khoáng hóa P₂O₅ có thể tăng cường độ bền nén của mẫu so với mẫu đối chứng khi nung ở nhiệt độ cao hơn 100°C (ở tuổi muộn 28 ngày tuổi) và cho hàm lượng C_{td} phù hợp trong khoảng cho phép. Kết quả này phù hợp với kết luận của nhiều nhà nghiên cứu cho rằng việc sử dụng phụ gia khoáng hóa P₂O₅ ở hàm lượng thích hợp làm cải thiện chất lượng của clanhke xi măng [4-6].

Bảng 6: Ảnh hưởng của phụ gia khoáng hóa P₂O₅ đến cường độ bền nén của các mẫu xi măng ở các nhiệt độ nung 1300°C và 1400°C

Mẫu XM		Độ bền nén ở 1300 °C (N/mm ²)				
Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	1 ngày	3 ngày	7 ngày	14 ngày	28 ngày
XM-0.0	0,0	3,05	7,35	14,00	18,70	24,32
XM-1.0	1,0	1,83	3,47	9,67	19,80	25,23
XM-2.0	2,0	1,12	1,63	1,40	8,20	10,45
Mẫu XM		Độ bền nén ở 1400 °C (N/mm ²)				
Ký hiệu	P ₂ O ₅ (%)	1 ngày	3 ngày	7 ngày	14 ngày	28 ngày
XM-0.0	0,0	6,77	10,20	15,33	22,47	27,00
XM-1.0	1,0	1,87	4,00	7,47	14,90	28,60
XM-2.0	2,0	3,20	4,30	4,60	10,37	21,42

Kết luận

Theo các kết quả nghiên cứu, phụ gia khoáng hóa P₂O₅ có tác dụng:

Giảm hàm lượng vôi tự do (C_{td}) trong clanhke xi măng (1,36-1,91% so với mẫu đối chứng không phụ gia 1,39-2,34%).

Giảm mạnh thời gian đông kết: ở nhiệt độ nung 1300°C có TGBĐĐK 79-101 (phút) so với mẫu đối chứng 138 (phút) và TGKTĐK 161-179 (phút) so với mẫu đối chứng 187 (phút); ở nhiệt độ nung 1400°C có TGBĐĐK 49-59 (phút) so với mẫu đối chứng 90 (phút) và TGKTĐK 63-88 (phút) so với mẫu đối chứng 119 (phút). Tăng độ ổn định thể tích của xi măng, đạt được 0,55-1,2 mm (so với mẫu đối chứng 2,4-4,4 mm).

Với hàm lượng 1,0% P₂O₅ ở mẫu XM-1.0 làm tăng cường độ bền nén của đá XM ở tuổi muộn 28 ngày tuổi, đạt được 25,23 N/mm² ở 1300°C (so với mẫu đối chứng đạt 24,32 N/mm²) và đạt được 28,6 N/mm² ở 1400°C (so với mẫu đối chứng đạt 27,00 N/mm²).

Tài liệu tham khảo

1. Bhatti, Javed I.; Miller, F. MacGregor; and Kosmatka, Steven H.. Innovations in portland cement manufacturing, by Portland Cement Association in Skokie (2004).
2. I. Akin Altun. Cement and concrete research, 29(11) (1999) 1847-1850.
3. F. Puertas, M.T. Blanco-Varela, T. Vázquez, A. Palomo. Cement and concrete research, 26(9) (1996) 1361-1367.
4. Tomáš Ifka, Martin Palou, Jan Baraček, František Šoukal, Martin Boháč, Cement and concrete research, 59 (2014) 147-154.
5. R. W. Nurse, Journal of Applied Chemistry, 2(12) (1952) 708-716.
6. Woo-Teck Kwon, Young-Hee Kim, Yong-Sik Chu, Jong-Kyu Lee, In-Seob Kim and Soo-Ryong Kim, Advances in Technology of Materials and Materials Processing, 7(1) (2005) 63-66.
7. Mai Văn Thanh. Luận án tiến sỹ kỹ thuật – nghiên cứu xi măng bền sun phat cao chứa bari, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (2001).
8. Nguyễn Đăng Hùng. Lò Silicat, Trường Đại học Bách khoa Hà Nội (1991).
9. Vũ Đình Đẩu, Bùi Danh Đại. Chất kết dính vô cơ, NXB Xây Dựng Hà Nội (2006).
10. Bùi Văn Chén. Kỹ thuật sản xuất xi măng poóc lăng và các hất kết dính, Khoa đại học tại chức trường Đại học Bách khoa Hà Nội (1985).