

B A O   C A O   Đ E   T A I   48E-02-01

" N G H I E N   C U U   K Y   T H U A T   S A N   H U A T   V A T   L I E U   C H I U  
L U A   C A O   O X I T   N H O M   B A N G   N G U Y E N   L I E U   V I E T   N A M "

C O   Q U A N   T H U C   H I E N   Đ E   T A I  
V I E N   N G H I E N   C U U   V A T   L I E U  
V I E N   T R U O N G



T i ê n   s i   I H K T   N g u y ễ n   V ă n   L ộ c

C H U   N H I E M   Đ E   T A I  
K S.   T r ầ n   V ă n   Q ữ y

C ă n   b ộ   t h ă m   g i ă

K S.   C ă o   C h ớ   B ả o

K S.   H o ằ n g   T h ứ y   U y ễ n

H ằ n g   T ả t   t ả t   t ả t   t ả t  
Đ ắ c   s ắ c   t ả t   t ả t   t ả t  
2200  
K H ố   L Ư U   T Ầ N G  
C Ơ N G   T Ạ N H   N G H I E N   C Ụ U

C O   Q U A N   C H U   T R I   Đ E   T A I  
V I E N   K H O A   H O C   V I E T   N A M



V Ụ   T R Ư Ờ N G  
K Ế   H O Ạ C H   T Ồ N G   H Ợ P

T i ê n   M ằ n h   T ả t

C H U   T I C H   H Ọ I   Đ Ồ N G   N ằ n   M ằ n h  
C ấ p   m ả   n ằ c

*Đ ắ c   s ắ c   t ả t*  
G ầ n   T ả t   Đ ắ n g   M ằ n h   L ử y ễ n

## 1. Lò nấu dầu

Trong khối xây của những thiết bị nhiệt và lò công nghiệp làm việc ở nhiệt độ cao, trong môi trường phá hủy mạnh như ở những phần đáy, nồi và bụng lò cao luyện gang, đỉnh lò gió nóng cỡ lớn, lò bằng luyện thép, lò điện, thùng đựng nước thép cỡ lớn, đầu nút, miệng rót, lò quay xi măng, lò nấu thủy tinh ... có những phần của khối xây không thể thiếu được sự có mặt của vật liệu chịu lửa cao ôxit nhôm.

Cho tới nay ở nước ta mới sản xuất hai loại gạch samôt và dinat. Ta có nguồn nguyên liệu để sản xuất gạch cao ôxit nhôm là quặng disten Vĩnh phú và silimanit Hung nhượng, Quảng Ngãi. Việc sản xuất gạch chịu lửa cao ôxit nhôm bằng nguyên liệu trong nước là có lợi thiết thực vì giá trị cao của sản phẩm trên thị trường thế giới.

## 2. Phần nguyên liệu (1,2,3,4,5).

### 2.1 Sự phân bố nguyên liệu khoáng disten-silimanit ở Việt Nam.

Các mỏ khoáng sản cũng như các mỏ disten-silimanit ở Việt Nam đều nằm trong các hệ tầng da biến chất cổ, tạo thành trong các đại Aekêi và Prôterozoi, chúng có trong 3 khu vực sau :

#### 2.1.1 Khu vực dọc bờ trái sông Hồng

Các đá biến chất mạnh thuộc phức hệ sông Hồng nằm giữa hai đứt gãy khu vực lớn sông Hồng và sông Chảy, có 3 vùng có triển vọng về disten và silimanit là vùng Lào cai và vùng mỏ A-lên bãi thuộc Hoàng Liên sơn, vùng thạch khoán Vĩnh phú. Dự tính trữ lượng cấp P1 cho khu vực dọc bờ trái sông Hồng là 4 triệu tấn.

Riêng mỏ Disten mỏ Lào được tìm kiếm đánh giá cấp C1 + C2. Đây là loại disten deluvi, chúng được tạo thành do sự sỏi mòn rửa rữa đá disten gốc. Các tinh thể disten được trải dạt và tụ tập trong các thung lũng nhỏ ở Phú lao, suối Rồng, Sa phủ, Khố xung và Thọ xuyên, có trữ lượng được tính là 260.000 tấn. Ở đây tinh quặng disten được làm giàu tự nhiên, rất thuận lợi cho khai thác và sản xuất.

### 2.1.2 Khu vực phía Tây Nghệ Tĩnh

Khu vực phía Tây Nghệ Tĩnh được ghi nhận là có tiền đề tìm kiếm các nguyên liệu cao ôxit nhôm, niện chưa có tài liệu nghiên cứu đánh giá. Bên cạnh quặng gốc có thể phát hiện quặng eluvi-deluvi, vì phát hiện thấy khá nhiều tinh thể tự nhiên của disten.

### 2.1.3 Khu vực phía Tây Nghĩa Bình

Phần diện tích rộng lớn phía Tây tỉnh Nghĩa Bình nằm trong cấu trúc địa khối Kontum. Ở đây phổ biến các đá Trầm tích biến chất cổ proterozoi, đá granai, và đá phiến, chúng có phương kéo dài Đông Bắc-Tây Nam và bị uốn nếp mạnh.

Trong khu vực này có vùng mỏ Lũng Nhượng đã được nghiên cứu sơ bộ. Mỏ Lũng Nhượng cách thị xã Quảng Ngãi 20 km về phía Tây-Bắc và nằm trong địa phận các xã Tịnh Đông, Tịnh Hiệp thuộc huyện Sơn Tịnh, xã Trà Tân huyện Trà Bồng tỉnh Nghĩa Bình. Vùng mỏ có chiều dài đường Đông-Tây 12 km, chiều rộng nhất theo hướng Bắc-Nam 9 km, diện tích nghiên cứu 92km<sup>2</sup> nằm trong khu vực sông Trà Khúc và sông Trà Bồng.

Tầng đá khoáng hóa giàu silimanit chủ yếu thuộc hệ tầng dakmi, đây là tầng đá phiến kết tinh giàu nhôm, giàu silic có chứa các thân quặng graphit phân bố trên nền đá phiến giàu silimanit, chúng lộ thành tầng dải có chiều rộng chừng 2km, dài 10km thuộc phần trên của nếp Lũng Nhượng. Đá hệ tầng dakmi này có phương kéo dài Đông-Bắc-Tây Nam cắm về phía Bắc-Tây Bắc với góc dốc 45° - 50°. Đá ở đây có màu nâu, nâu nhạt. Thành phần khoáng vật có Thạch anh, plaziocla, silimanit, sidit... Lượng silimanit có trong đá có chỗ vượt quá 50%, trữ lượng dự báo cấp P1 của mỏ Nghĩa Bình là 1,565 triệu tấn silimanit.

### 2.1.4 Kết luận

Theo khảo các tài liệu niện có đã xác định trên địa bàn toàn quốc nguồn nguyên liệu disten-silimanit rất phong phú, phân bố trên 3 khu vực lớn : bờ trái sông Hồng, phía Tây Nghệ Tĩnh và phía Tây Nghĩa Bình, có tổng trữ lượng dự báo cấp P1 + P2 là 6,435 triệu tấn. Nguồn nguyên liệu được chọn cho công trình nghiên cứu gồm mỏ disten Phù Lao-Vĩnh Phú và mỏ silimanit Nghĩa Bình.

2.2 Nghiên cứu tuyến định hướng quặng silimanit  
Hun, nhưng Nghĩa bình

2.2.1 Mô tả và tính chất khoáng hóa của quặng

lượng mẫu quặng lấy ở mỏ về khoảng 50 kg gồm hai loại cỡ hạt, mỗi loại trên dưới 50% lượng mẫu. Một loại có kích thước  $d_{max}$  200-300mm, loại thứ hai là quặng bở rời cấp hạt dưới 1 mm. Thành phần hóa học của quặng cho ở bảng 1, còn ở bảng 2 cho thành phần khoáng vật của mẫu (phân tích định lượng Ronghen).

Bảng 1

| Hàm lượng, % |                                |                  |                  |                                |      |      |       |  |
|--------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|------|------|-------|--|
| C            | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | MnO   |  |
| 13           | 30,61                          | 140,58           | 1,3              | 3,52                           | 0,00 | 0,11 | 13,69 |  |

Bảng 2

| Hàm lượng, % khoáng vật |           |           |        |                |            |
|-------------------------|-----------|-----------|--------|----------------|------------|
| Silimanit               | Caolinhit | Thạch anh | Mica   | Graphit (phân) | Mica nhiệt |
| 35 ± 4                  | 25 ± 3    | 20 ± 2    | 14 ± 2 | 6              |            |

Khoáng vật chứa ôxit nhôm trong quặng chủ yếu là silimanit Al(AlSiO<sub>5</sub>) chiếm khoảng 30-40% lượng mẫu quặng. Silimanit có dạng tinh thể hình kim, hình que, hình sợi tóc, dễ gãy vụn, màu xám đen, cát khai hoàn toàn. Tỷ trọng 3,2 - 3,3 g/cm<sup>3</sup>.

Silimanit cộng sinh cùng các khoáng vật khác như graphit, biotit, thạch anh, flokofit, muscovit, limonit, tuocmalin, hydrôxitsắt.

2.2.2 Thí nghiệm tuyển nổi

Do đặc điểm của mẫu quặng silimanit Hung nhuong là phong hóa mạnh, bờ rời, các tinh thể silimanit gãy vụn có kích thước nhỏ, phân tán đều vào các cấp hạt nên việc làm giàu quặng bằng phương pháp hấp tuyển nổi là hợp lý nhất.

Sơ đồ tuyển nổi silimanit bao gồm nghiền nhỏ, tuyển nổi cơ bản, tuyển vớt và tuyển tinh. Sản phẩm tinh quặng thường đạt ôxít nhôm từ 45-55% với mức thực thu từ 60-90%  $Al_2O_3$ .

Các kết quả thí nghiệm tuyển thêm dò quặng silimanit Hung nhuong, cho thấy ảnh hưởng lớn của slay và graphit đến kết quả tuyển silimanit. Việc tuyển tách graphit đã giúp cho silimanit nổi tốt hơn và việc khử slay dẫn đến hàm lượng  $Al_2O_3$  trong quặng đuôi giảm đi nhiều.

Trong phạm vi nghiên cứu tuyển định hướng quặng silimanit Hung nhuong, từ các kết quả của tuyển thêm dò và những thí nghiệm điều kiện tuyển rút ra được đây chuyên công nghệ làm giàu quặng silimanit Hung nhuong theo sơ đồ 1.

Thành phần hóa học của tinh quặng và quặng đuôi cho ở bảng 3.

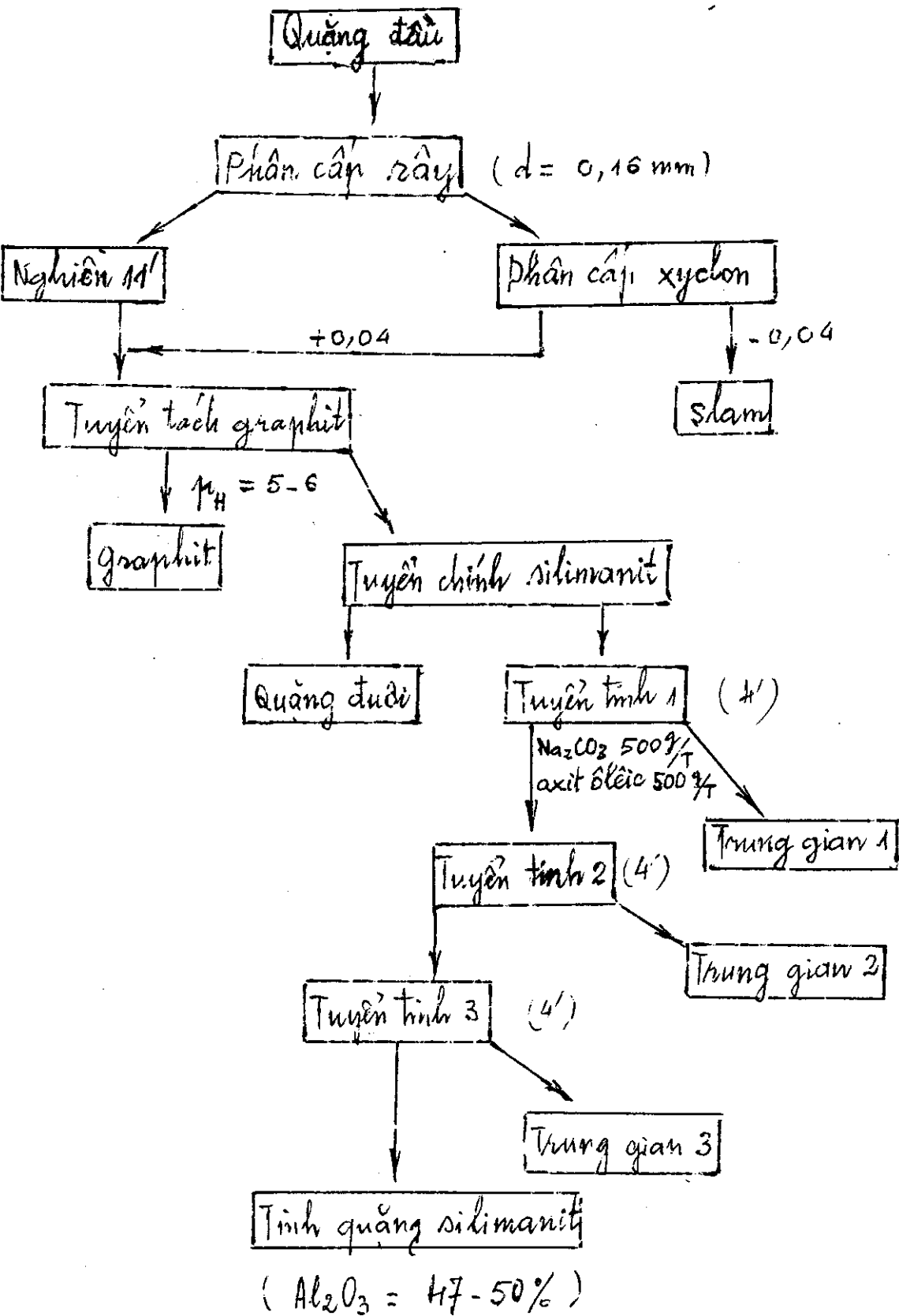
Bảng 3

| Sản phẩm   | $Al_2O_3$ | $SiO_2$ | $Fe_2O_3$ | $TiO_2$ | CaO   | NaO   | MKN  |
|------------|-----------|---------|-----------|---------|-------|-------|------|
|            | %         | %       | %         | %       | %     | %     |      |
| Quặng tinh | 49,59     | 39,50   | 1,58      | 2,64    | 10,13 | 10,09 | 4,35 |
| silimanit  |           |         |           |         |       |       |      |
| Quặng đuôi | 22,58     | 64,16   | 4,76      | 0,59    | 10,13 | 10,21 | 5,47 |

Nhu vậy silimanit Hung nhuong có đầy đủ những tính chất của nguyên liệu để sản xuất vật liệu chịu lửa cao ôxít nhôm và những vật liệu gốm kỹ thuật có chất lượng cao.

Sơ đồ 1

Sơ đồ công nghệ làm giàu silimanit Hung nhượng



### 3. Phân nghiên cứu công nghệ

#### 3.1 Lựa chọn và đánh giá nguyên liệu

Nguyên liệu được sử dụng để nghiên cứu kỹ thuật sản xuất sản phẩm là disten mỏ lao Vĩnh Phú. Chất liên kết là Cao lanh Đình Trung đã được tuyển lọc.

##### 3.1.1 Disten

Disten có công thức hóa học là  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ . Khoáng vật disten Vĩnh Phú có màu trắng, trắng xám, hàm lượng disten trên 95%, thạch anh 3% và các tạp chất khác như muscôvit, tucmalin, rutin, zieckôn và hydrôxit sắt rất ít. Disten dạng cột, tấm phẳng, dày từ 0-2mm, trong suốt, đôi khi có ảm nhập màu đen. Loại xám màu trắng xám có nhiều bao thể màu đen mặt độ khá dày. Các tạp chất granat màu nâu có ánh thủy tinh, độ cứng cao, vết vỡ không bằng phẳng. Muscôvit dạng vẩy như ánh thủy tinh, zieckôn dạng lăng trụ hai đầu có thấp ánh kim cương, độ cứng cao. Rutin mảnh hạt trên mặt có sọc, màu nâu đỏ, ánh kim cương, độ cứng cao. Thạch anh dạng mảnh, sắc cạnh, không màu, ánh thủy tinh, độ cứng cao. Disten gồm những tấm phiến lớn từ 1-4mm, chu vi không bằng phẳng, ranh giới cắt khai rõ, độ nổi cao, dòn.

Thạch anh lượng ít, hạt nhỏ thường xen lấp vào những khe nứt và lỗ hổng của disten, độ nổi thấp, giao thoa xám thấp, không màu, trong suốt.

Hydrôxit không đáng kể, dạng kéo ngấm vào khe nứt và lỗ hổng của disten, màu vàng.

Nhóm tinh quặng disten-silicacit thiêu kết ở nhiệt độ khá cao có khi tới trên  $1700^{\circ}C$  (6). Đặc biệt tinh quặng disten tăng thể tích tới 16-20% khi nung ở  $1200-1300^{\circ}C$  (7,8) Nung tới  $1400^{\circ}C$  tinh quặng disten thoái hóa hoàn toàn, tiếp tục nung cao nhiệt độ mới xảy ra sự tái kết tinh mulit, nghĩa là tinh quặng bắt đầu thiêu kết (9).

Chúng tôi đã nung thiêu kết quặng disten Vĩnh Phú ở nhiệt độ  $1450-1500^{\circ}C$ , thể tích tăng 13%, vật liệu bở rộp, chưa đạt tới trạng thái thiêu kết.

Kết quả phân tích hóa học một số mẫu disten Vĩnh Phú tại phòng thí nghiệm trung tâm thuộc xí nghiệp liên hợp gang thép Thái Nguyên cho ở bảng sau :

Bảng 4

| Tên quặng | Hàm lượng thành phần, %        |                  |                                |                  |      |      |       |
|-----------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|------|-------|
|           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO  | MKN   |
| Disten    | 148,20                         | 138,90           | 1,60                           | 17,15            | 0,71 | 0,30 | 10,40 |
| Vinh phú  | 155,34                         | 144,70           | 1,36                           | 12,7             | 1,92 | 0,35 | 0,46  |

Độ chịu lửa của disten được xác định tại phòng thí nghiệm trung tâm, xí nghiệp liên hợp gang thép Thái nguyên và tại Viện Vật liệu xây dựng, trên 1790°C.

3.1.2 Cao lanh Đỉnh trung

Đoại cao lanh đã được tuyển lọc dùng làm chất liên kết, tính chịu lửa và thành phần hóa học của cao lanh được xác định tại phòng thí nghiệm trung tâm, xí nghiệp liên hợp gang thép Thái nguyên.

Bảng 5

| Hàm lượng thành phần, % của cao lanh Đỉnh trung |                                |                  |                                |                  |      |     |                 |       |
|---|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|-----|-----------------|-------|
|   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | MgO | SO <sub>3</sub> | MKN   |
|   | 134,84                         | 145,50           | 1,32                           | 10,07            | 2,73 | 0,4 | 0,13            | 14,14 |
| Đ   | Độ chịu lửa trên 1730°C        |                  |                                |                  |      |     |                 |       |

Kết quả phân tích DTA và Ronghen của cao lanh Đỉnh trung tại Viện Vật liệu xây dựng cho ở bảng 6.

Bảng 6



Bảng 6

11. Phân tích DEA :

! Kaolinhit hiệu ứng (-) 590°C

! và (+) 990°C ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ )

! hydracghilit hiệu ứng (-) 140°C, (-) 590°C

! và (+) 990°C ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ )

! Hàm lượng qui theo caolinhit : 75,5%

12. Phân tích Ronghen

! Khoáng vật chủ yếu là caolinhit, hydracghilit

! và thạch anh ít hơn.

| ! ( $\Delta^\circ$ ) | ! | !  | !Caolinhit! | !Thạch anh! | hydracghilit | !    |
|----------------------|---|----|-------------|-------------|--------------|------|
| ! 7,16               | ! | 10 | !           | 7,16        | !            | !    |
| ! 4,91               | ! | 15 | !           |             | !            | 4,91 |
| ! 4,42               | ! | 2  | !           | 4,42        | !            | 4,42 |
| ! 4,25               | ! | 1  | !           |             | !            | 4,25 |
| ! 3,55               | ! | 6  | !           | 3,55        | !            |      |
| ! 3,33               | ! | 6  | !           |             | !            | 3,33 |
| ! 2,55               | ! | 1  | !           | 2,55        | !            |      |
| ! 2,44               | ! | 1  | !           |             | !            | 2,44 |

Một tính chất kỹ thuật cần phải khảo sát là tính thiêu kết của vật liệu. Về phương diện nhiệt động học, quá trình thiêu kết xảy ra cùng lúc với sự giảm bớt năng lượng tự do. Sự giảm bớt năng lượng tự do của hệ có thể được thực hiện bằng cách giảm bớt độ xốp chung kèm theo sự giảm bớt bề mặt của lỗ. Quá trình này là sự thiêu kết. Như vậy sự thiêu kết có đặc tính giảm bớt độ xốp và co hoặc khối lượng thể tích tăng lên (10). Vì vậy có thể tiến hành đo độ co dãn nung hoặc sự thay đổi khối lượng thể tích của vật liệu theo nhiệt độ để xác định tính chất thiêu kết của nó (11).

Chúng tôi đã tiến hành đo ở mỗi nhiệt độ khác nhau 10 mẫu cao lanh hình trụ tròn 50x50mm. Quá trình nung với tốc độ tăng nhiệt độ một cách hợp lý, ở mỗi nhiệt

độ nung cao nhất mẫu được giữ ở nhiệt độ đó 2 giờ.  
Bảng 7 cho phần trăm co dãn nung theo chiều dài của mẫu ở mỗi nhiệt độ nung riêng biệt.

Bảng 7

| Nhiệt độ nung cao nhất °C    | 600   | 700   | 800  | 900  | 1000 | 1100 | 1200  | 1300  | 1400  | 1500  | 1600 |
|------------------------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|------|
| % co dãn nung theo chiều dài | +0,34 | +0,06 | -    | -    | -    | -    | -3,56 | -6,89 | -9,48 | -     | -    |
| chiều dài                    |       | 0,01  | 0,53 | 0,57 | 0,68 |      |       |       |       | 11,35 | 7,48 |

Từ những số liệu của bảng 7, xác định được nhiệt độ bắt đầu thiêu kết của cao lanh là 700°C và nhiệt độ thiêu kết hoàn toàn của nó là 1500°C. Nhiệt độ thiêu kết thực tế thích hợp của cao lanh là khoảng 1350 - 1400°C. Vì ở khoảng nhiệt độ này xác định được độ hút nước của nó là 5,93%.

Cao lanh Đình Trung được sử dụng làm chất liên kết đồng thời là chất khoáng hóa để giảm thấp nhiệt độ thiêu kết của disten.

### 3.2 Nghiên cứu phương pháp công nghệ và xác định những thông số công nghệ hợp lý nhất

Phương pháp công nghệ chế tạo samôt cao ôxit nhôm thông thường hiện nay là 100% lượng nguyên liệu disten được nghiền thành bột có cỡ hạt nhỏ tới 60 μm rồi được hỗn hợp với một hàm lượng nhỏ sét chịu lửa hoặc một chất khoáng hóa và chất kết dính hữu cơ rồi ép dưới áp lực ép riêng tới 100 MPa, sau đó thiêu kết ở nhiệt độ trên 1550°C. những yêu cầu về nghiền dập, áp lực ép tạo hình và nhiệt độ nung cao như vậy không thể áp dụng được vào dây chuyền công nghệ của những nhà máy gạch chịu lửa của ta hiện nay. Do đó chúng tôi đã tìm kiếm được một phương pháp mới thiêu kết quặng disten đơn giản và kinh tế.