

TRUNG TÂM KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ QUỐC GIA

VIỆN KHOA HỌC VẬT LIỆU
LIÊN HIỆP KHOA HỌC SẢN XUẤT VẬT LIỆU CHỊU LỬA

BÁO CÁO KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Đề tài cấp Nhà nước

NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VẬT LIỆU CHỊU LỬA PERIKLAZ- FORSTERIT VÀ PERIKLAZ-FORSTERIT- CRÔMIT CHO SẢN XUẤT XI MĂNG, KIM LOẠI ĐEN VÀ MÀU

MÃ SỐ: KC.05.07

Chủ nhiệm đề tài: *KS. Trần Văn Quý*

Cộng tác viên khoa học: *PTS. Phạm Văn Chức*

CƠ QUAN CHỦ TRÌ ĐỀ TÀI
Liên hiệp Khoa học Sản xuất
Vật liệu Chịu lửa

CƠ QUAN CHỦ QUẢN
Trung tâm Khoa học Tự nhiên
và Công nghệ Quốc gia

HÀ NỘI-1995

2650

5/7/96

1. MỞ ĐẦU

Gạch chịu lửa kiềm tính được sử dụng cho sản xuất xi măng lò quay, cho sản xuất kim loại đen và màu, cho một số ngành công nghiệp hoá chất, ... là một loại vật liệu không thể thiếu trong sản xuất công nghiệp. Cứ một tấn xi măng được sản xuất ra cần tiêu hao một lượng gạch kiềm tính 1,5 đến 2,5kg. Lượng tiêu hao gạch kiềm tính cho mỗi tấn thép lò bằng và lò điện khoảng 3 đến 4,5kg. Cho đến nay gạch chịu lửa kiềm tính sử dụng trong sản xuất công nghiệp ở nước ta vẫn phải nhập của các nước như Nhật, Nga, Tiệp Khắc, Đức,

Gạch kiềm tính được sử dụng trong khói xây của lò bằng, buồng hơi nhiệt của lò bằng, trong khói xây của lò điện luyện thép, các loại lò trong luyện kim màu như thiếc, chì, ...

Trong lò quay xi măng khói xây của zon nung chiếm khoảng 10+15% chiều dài lò là zon có yêu cầu vật liệu chịu lửa khắt khe nhất, vừa chịu nhiệt độ làm việc cao (trên dưới 1500°C) vừa chịu sự bào mòn vật liệu mãnh liệt của Clinke xi măng và bị ăn mòn hóa học do những chất kiềm tính nóng chảy có trong Clinke xi măng. Vì vậy gạch chịu lửa kiềm tính cho khói xây của zon nung cần có độ bền nhiệt cao, bền hóa và chịu được khả năng bào mòn cơ học lớn trong điều kiện nhiệt độ làm việc cao và thường không ổn định.

Gạch chịu lửa kiềm tính được sử dụng cho khói xây của những thiết bị nhiệt và lò công nghiệp như mô tả ở trên, tùy theo mục đích sử dụng có thể là Periklaz, Crôm-Manhèdi, Spinen hoặc Forsterit.

Ở Hoa Kỳ, Đức, Italia, Nhật, Tiệp Khắc, Nga... người ta đã sử dụng sản phẩm vật liệu chịu lửa Forsterit từ những năm ba mươi của thế kỷ này. Sản phẩm Forsterit được chế tạo ở dạng gạch kích thước 230x115x65 đến 370x150x75mm và kích thước khác nhau tùy theo đường kính lò để lắp ráp trong thiết bị tích nhiệt trong lớp lót của zon nung lò quay nung xi măng [1].

Theo GOST 4385-48 sản phẩm chịu lửa Forsterit được chế tạo từ Silicat Manhedi như Serpentin, Olivin, Tan... có bổ sung manhedit và những cấu tử khác. Hiện nay ở Nga, vật liệu chịu lửa Forsterit được chế tạo từ Dunit. Vật liệu chịu lửa Forsterit chế tạo từ Serpentin được sản xuất nhiều ở Rumani.

Sản phẩm chịu lửa Forsterit có những tính chất rất quý giá như độ chịu lửa từ 1750+1850°C, có độ bền xỉ kiêm lớn và đặc biệt có nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao hơn so với đa số các vật liệu chịu lửa kiềm tính đã biết. Vì vậy gạch Forsterit được sử dụng để thay thế gạch Magnhèdi-Crôm trong buồng hơi nhiệt lò Mác-tanh trong zon nung kết khói lò quay nung Clinke xi măng và các lò khác. Gạch chịu lửa Forsterit còn có ưu điểm là bền với Oxyt sắt và có độ dẫn nhiệt thấp hơn so với gạch Crôm-Manhèdi [2]. Gạch Forsterit cũng có thể xây lò Mác-tanh, lò điện nấu thép, lò luyện kim màu, lò phản xạ nấu đồng. Gạch Forsterit dùng rất tốt để lót zon nung lò quay nung xi măng, nó dễ tạo lớp colia và giữ được lâu dài từ vật liệu nung. Do đó tăng được thời hạn sử dụng của lớp lót [3]. Tác dụng mạnh nhất lên Forsterit là $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ trong Clinke xi măng, sản phẩm phản ứng là Monticelit $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ và Geden Begit $\text{CaOFeO} \cdot 2\text{SiO}_2$ làm hạ thấp độ

chịu lửa không nhiều lắm. Oxyt Can-xi tự do và pha lỏng của Clinke ximăng không tác dụng với gạch.

Những năm gần đây nhờ những tiến bộ đáng kể về nghiên cứu sản xuất gạch chịu lửa Forsterit nên các nhà sản xuất Mỹ đã bắt đầu quay trở lại với việc sản xuất vật liệu chịu lửa Forsterit, vì giá thành sản xuất không cao, sản phẩm có độ dẫn nhiệt thấp và có độ bền xỉ khá cao [4].

Theo A. K. Karklit [5], vật liệu chịu lửa kiêm tính cho công nghiệp, đặc biệt cho công nghiệp luyện kim đen và xi măng, là không ngừng phát triển. Vì vậy, việc thay thế một cách hợp lý quặng Manhèdi bằng một lượng Silicat Manhèdi để chế tạo vật liệu chịu lửa Forsterit là rất cần thiết. Trong một số trường hợp Forsterit có thể được sử dụng thay thế vật liệu chịu lửa Alumosilicat sẽ nâng cao được độ bền trong sử dụng. Liên Xô có trữ lượng lớn quặng Silicat Manhèdi, nhưng công nghiệp vật liệu chịu lửa chỉ sản xuất mỗi năm 100 nghìn tấn gạch Forsterit và một lượng bột không lớn. Nguyên nhân là do chính sách kinh tế của Nhà nước không đầy đủ để phát triển những sản phẩm thuộc dạng này.

Nguồn nguyên liệu Serpentin có ở nhiều địa phương của nước ta với trữ lượng lớn như ở Thành Hoá, Hà Tây, Sơn La, v.v... Một phần Manhèdi Oxyt cần bổ sung vào phoi liệu có thể sản xuất từ nước ớt, nước biển và Đôlomi hoặc nhập từ Trung Quốc. Vì những lý do nêu trên, việc triển khai sản xuất vật liệu chịu lửa Periklaz-Forsterit ở nước ta là có hiệu quả kinh tế.

2. PHÂN NGUYÊN LIỆU

Nguồn nguyên liệu được sử dụng trong công trình nghiên cứu gồm có Serpentin Bãi Áng, Manhèdioxyt tách ra từ nước ớt và Đôlomi của xí nghiệp muối Thanh Hoá.

2.1. Serpentin Bãi áng-Thanh Hóa

Khu mỏ Bãi Áng [6] là một khối siêu Badic nổi cao ở rìa phía tây-nam của dãy núi Nưa, bao quanh là đồng nước.

Serpentin ở đây có chiều dày, thành phần hóa học và thể nambi ổn định, đá có độ chịu nén lớn, dai và rắn chắc, vì vậy trong khi khai thác ít bị sụp lở.

Từ những nhận xét nêu ở trên và điều kiện địa hình cho phép, phương pháp khai thác lộ thiên là thuận lợi và có hiệu quả kinh tế nhất. Góc dốc bờ moong công trình khai thác lộ thiên hợp lý là 45° .

Ở phía đông-nam khu Bãi Áng, cách khu khai thác khoảng 200+300m là vùng trũng quanh năm ngập nước, nên đất đá thải ra có thể đổ vào khu vực này rất thuận tiện.

Trữ lượng Serpentinit của mỏ Bãi Áng được tính trên cơ sở của những chỉ tiêu trữ lượng do Ủy ban Kế hoạch Nhà nước ban hành năm 1976:

+ Hàm lượng MgO trung bình tối thiểu của công trình thăm dò: 29%.

- + Hàm lượng MgO tối thiểu của mẫu tham gia tính trữ lượng: 27%.
- + Hàm lượng SiO₂ trung bình tối thiểu của công trình thăm dò: 36%.
- + Hàm lượng SiO₂ tối thiểu của mẫu tham gia tính trữ lượng: 34%
- + Hàm lượng CaO trung bình của công trình thăm dò không được lớn hơn 6%.
- + Hàm lượng R₂O₃ trung bình của công trình thăm dò không được lớn hơn 10%.

Kết quả tính trữ lượng như sau:

Cấp A: 3.233, 41 nghìn tấn,

Cấp B: 1.595, 78 nghìn tấn,

Cấp C₁: 2.588, 17 nghìn tấn,

Cấp C₂: 7.717, 15 nghìn tấn.

Tổng trữ lượng toàn mỏ: 15.134, 51 nghìn tấn

Khu mỏ được thăm dò tồn tại những loại đá sau:

+ **Đá Serpentin:**

Là sản phẩm của quá trình Serpentin hóa của các loại đá siêu Basic phân bố rộng rãi trong khu mỏ.

Đá có dạng khối đặc sít, nhiều sợi bị ép, có dạng phân phiến, phân lớp nhưng không rõ ràng. Đá thường có màu xanh đen, xám tối, kiến trúc sợi hoặc sợi biến tính. Thành phần khoáng vật chủ yếu gồm: Antigorit 30+60%, Cryzotinatbet 3+20%.

+ **Đá Dunit:**

Bị Serpentin hóa mạnh nên không gặp được đá tươi. Dunit hình thành những thể có dạng thấu kính, dạng ổ thường kéo dài, ranh giới giữa đá này với đá vây quanh thường không rõ ràng.

Đá có màu xanh đen, đến nâu, bị phong hóa có màu xám nâu, nâu, đen. Đá rắn chắc, nặng, vết vỡ xù xì, có từ tính. Đá có kiến trúc hạt, thành phần khoáng vật chủ yếu là Olivin (80+95%). Olivin có dạng hạt trung bình hầu như bị Serpentin hóa. Ngoài ra, còn gặp các khoáng vật khác như Amphibol, Tan, Carbonat.v.v...

Trong Dunit thành phần SiO₂ và MgO khá cao, thường dao động từ 30+40%, CaO: vết +1%, R₂O₃: 4+8%.

+ **Đá ididit:**

Đá này cũng như Dunit bị Serpentin hóa mạnh mẽ nên không còn gặp được đá tươi. Thành phần ban đầu của đá gồm Olivin và Pyroxen. Qua quá trình biến đổi chúng chuyển dần thành tập hợp Serpentin, Amphibol và chứa các khoáng vật quặng. Đá có

kiến trúc mạng và từng phần có kiến trúc vẩy, sợi... Đá có màu xám đen, đen, kết cấu rắn chắc, nặng. Olivin và Pyroxen trong đá chỉ còn lại tàn dư dạng tròn hoặc thành ô vuông nhỏ.

+ Ngoài ra còn thấy có ở mạch Diabaz chiều rộng lớn nhất tới 20+25 mét, nhỏ nhất 3+4 mét. Các mạch này có ranh giới rõ ràng với đá vây quanh.

2.1.1. Đánh giá chất lượng của quặng

Kết quả phân tích mẫu cho thấy, đây là một khối đá Serpentin có nguồn gốc từ Dunit và Periddotit. Khối đá Serpentin này được xem như một thân quặng để tính trữ lượng.

Hàm lượng các ôxyt MgO, SiO₂, CaO và R₂O₃ tương đối ổn định từ trên xuống dưới.

MgO	trung bình 34%,
SiO ₂	trung bình 39%,
CaO	vết +1%,
R ₂ O ₃	trung bình 8%.

Các loại đá ở đây có độ nén khá tốt, chịu lực, do đó khi khai thác lộ thiên có nhiều thuận lợi.

Từ kết quả của những phân tích nói trên có thể kết luận là Serpentin Bãi Áng có chất lượng phù hợp để làm nguyên liệu sản xuất gạch chịu lửa Forsterit.

2.1.2. Kết luận

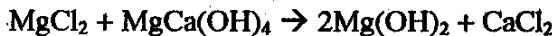
Đoàn thăm dò 401 thuộc Tổng cục Địa chất đã hoàn thành công việc thăm dò địa chất toàn bộ khu mỏ năm 1978.

Về chất lượng Serpentinit Bãi Áng thích hợp cho việc sử dụng làm nguyên liệu sản xuất gạch Försterit [7,8]

Tổng trữ lượng đã được đánh giá của toàn khu mỏ là 15.134, 51 nghìn tấn, là một mỏ có trữ lượng lớn. Để mở rộng trữ lượng quặng của mỏ Bãi Áng có thể thăm dò khai thác sâu hơn mặt bằng địa phương hoặc mở rộng diện tích thăm dò về phía tây-bắc cấp C₂ thì khả năng vẫn là Serpentinit. Điều kiện địa chất, thủy văn, địa chất công trình đã được thăm dò, đánh giá một cách đúng đắn là điều kiện khai thác của mỏ rất thuận lợi.

2.2. Nguyên liệu Manhedit

Manhedit được sử dụng trong công trình thí nghiệm là Manhediôxít hoạt tính của xí nghiệp hóa chất-muối Thanh hóa. Ôxyt Manhedit được tách từ nước ôt và Dolomi bằng phương pháp thủ công; hiện tại năng lực sản xuất của Xí nghiệp có thể đạt sản lượng 200t/n. Nguyên lý cơ bản của quá trình sản xuất Manhedit ôxyt từ nước biển hoặc nước ôt là sau khi loại bỏ những ion có hại trong nước biển hoặc nước ôt (HCO₃⁻ và SO₄²⁻), người ta trộn khuấy nước biển hoặc nước ôt với sữa vôi hoặc sữa Dolomi. Nếu dùng Dolomi sẽ thu được Manhedit xấp xỉ gấp 2 lần. Phản ứng tách Manhedit bằng sữa Dolomi như sau:



Manhèdi của xí nghiệp hóa chất-muối Thanh Hóa sau khi được tuyển rửa sạch cũng đạt được chất lượng tốt, không kém nhiều so với chất lượng sản phẩm của Nhà máy Hartlepool của nước Anh sản xuất Manhèdi từ nước biển và Đolomi [9]. Số liệu đối chiếu cho ở Bảng sau:

Bảng 1

Nguyên liệu	Hàm lượng, % khối lượng						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	MgO
1	2	3	4	5	6	7	8
Manhèdi nước biển loại I của Anh	0,80	0,40	1,30	0,80	0,15	0,02	96 ± 97
Manhèdi nước biển loại II của Anh	0,80	0,40	1,30	1,60	0,02	0,50	95 ± 96
Manhèdi nước ôt của Thanh Hoá	1,00	0,50	1,60	1,50+2,0	-	-	86 ± 88

Vì sản xuất bằng phương pháp thủ công nên giá thành sản xuất Oxyt Manhèdi của xí nghiệp hóa chất-muối Thanh Hóa còn cao, khoảng 200 USD/t.

2.3. Quặng Crômít

Crômít được sử dụng trong thí nghiệm là loại Crômít sa khoáng Cổ Định, Thanh Hóa đã được tuyển rửa thành thương phẩm. Mẫu quặng được phân tích kiểm tra tại Phòng thí nghiệm Trung tâm thuộc Công ty Gang-Thép Thái Nguyên, có hàm lượng phần trăm hoá học như sau:

SiO₂: 5,11; Fe₂O₃: 27,50; Al₂O₃: 12,71; CaO: 1,93;
MgO: 6,41; Cr₂O₃: 44,00; K₂O: 0,02; Na₂O: 0,06.

Thành phần cỡ hạt:

Cỡ, mm	Khối lượng, %
0,00 ± 0,088	22,10
0,088 ± 0,160	37,48
0,160 ± 0,250	23,01
0,250 ± 0,315	10,70
0,315 ± 0,400	6,00
0,400	0,82

Từ hàm lượng hóa học và thành phần cỡ hạt của Crômít sa khoáng Thanh Hóa, nhận thấy hàm lượng sắt ôxyt trong quặng hơi cao so với yêu cầu của nguyên liệu cho sản xuất vật liệu chịu lửa. Do đó cần tính phôi liệu để không chế hàm lượng sắt tổng trong sản phẩm không vượt quá giới hạn cho phép. Thành phần cỡ hạt của quặng quá nhỏ mịn nên trong quá trình thí nghiệm công nghệ sản xuất gạch Periklaz-Forsterit = Cromit chúng tôi tiến hành nghiên cứu mịn hơn nữa nhằm mục đích tạo khoáng vật Spinen trong phản ứng liên kết.

3. CƠ SỞ LÝ THUYẾT CỦA CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT VẬT LIỆU CHỊU LỬA FORSTERIT

Vật liệu chịu lửa Forsterit cơ bản gồm có Forsterit Mg_2SiO_4 , hàm lượng của nó trong sản phẩm dao động trong giới hạn 75+85%. Ngoài ra sản phẩm Forsterit chứa Manhèdioferit $MgFe_2O_4$ từ 10+18% Periklaz MgO , Spinen Manhèdi $MgAl_2O_4$ và Motichelit $CaMgSiO_4$ từ 1+4%. Vì vậy sản phẩm Forsterit thuộc hệ $MgO-CaO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.

Nguyên liệu được sử dụng để sản xuất vật liệu chịu lửa Forsterit có thể là tất cả các Silicat Manhèdi, chất lượng nguyên liệu có thể xác định theo giá trị của những Môđun MgO/SiO_2 và $MgO/FeO + Fe_2O_3$.

Chất lượng của sản phẩm Forsterit phụ thuộc vào quặng Silicat Manhèdi. Trong trường hợp quặng Silicat Manhèdi chưa đủ chịu nhiệt như Serpentin, Tan... cần phải chuẩn bị Clinke Forsterit bằng Manhèdi thiêu kết và quặng Silicat Manhèdi. Trong quá trình sản xuất Clinke, đòi hỏi nghiên đập nhỏ quặng làm đồng đều thành phần của nó, vê viên và nung thiêu kết.

Forsterit là khoáng vật tinh thể trực thoi và có tính dị hướng rõ rệt, đó là một trong những nguyên nhân khó thiêu kết sản phẩm khi nung. Forsterit dễ nhận được khi nung bởi phản ứng ở pha rắn của những Silicat và Hydrasilicat Manhèdi hoặc Silic với Manhèdi oxyt sự tồn tại của thể nóng chảy xúc tiến hình thành nó. Phản ứng hình thành Forsterit kết thúc ở $1450+1500^{\circ}C$. Nhưng tốc độ của quá trình chuyển hóa vật chất cần thiết để kết cuội những hạt Forsterit và sự chuyển hóa giả thử này của sự tái kết tinh ở nhiệt độ này hãy còn rất ít. Vì vậy vật liệu chịu lửa Forsterit phải nung ở nhiệt độ cao hơn nhiều, khoảng $1600+1700^{\circ}C$. Nguyên liệu càng ít tạp chất, nhiệt độ nung vật liệu chịu lửa Forsterit càng cần cao hơn.

Hỗn hợp được thiêu kết tốt thì hàm lượng chất chảy của chúng được phân bố đều trong khu vực tinh thể Forsterit. Sự thiêu kết tiến triển mạnh khi có phụ gia được cấp đủ hoặc là Silic oxyt nghiên hoặc là sự giải phóng Mg^{2+} để kết hợp với nhóm SiO_4^- cần thiết để tạo thành mạng tinh thể Forsterit.

Khi nung Serpentin $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ bị phân hủy và tạo thành Forsterit Mg_2SiO_4 có nhiệt độ nóng chảy ở $1890^{\circ}C$, mật độ khoảng $3,2\text{ g/cm}^3$ và không có biến đổi thủ hình. Còn hợp chất thứ hai là Metasilicat Manhèdi $MgSiO_3$ có nhiệt độ nóng chảy $1557^{\circ}C$ [10]. Để giải quyết vấn đề này cần phải thêm Manhèdi Oxyt vào phôi liệu để MgO kết hợp với Metasilicat Manhèdi tạo thành Forsterit theo phản ứng:



Khi nung đến $600+650^{\circ}C$, Serpentin bị phân hủy và tách nước liên kết hóa học kèm theo sự rời bỏ độ xốp tăng lên đến 25-30%, bắt đầu tạo thành Forsterit và Silic Oxyt vô định hình. Khi nhiệt độ nung tăng đến $1200+1400^{\circ}C$ từ Serpentin được tạo thành Forsterit và Metasilicat Manhèdi:



Ở nhiệt độ này độ xốp của vật liệu bắt đầu giảm xuống vào khoảng nhiệt độ 1450°C đạt được trị số không đổi ($14\pm 18\%$).

Nhằm mục đích nâng cao độ chịu lửa và độ bền xỉ của sản phẩm người ta thêm số lượng dư Periklaz vào phôi liệu.

Sự kết khối của Serpentin và Manhedit được cải thiện hơn nếu hỗn hợp được nghiền mịn, đóng bánh và nung ở nhiệt độ $1420\pm 1460^{\circ}\text{C}$. Vật liệu thiêu kết này được dùng làm nguyên liệu cho phôi liệu của sản phẩm Periklaz-Forsterit.

Để tăng tính bền nhiệt của sản phẩm người ta thêm một lượng nhất định Crômít vào phôi liệu để tạo được một lượng khoáng vật Spinel trong sản phẩm.

Độ chịu lửa của vật liệu chịu lửa Forsterit nằm trong giới hạn từ $1790\pm 1850^{\circ}\text{C}$, tùy theo hàm lượng Manhedit cho thêm vào phôi liệu.

Tiêu chuẩn Liên Xô qui định [11] là hàm lượng MgO trong sản phẩm chịu lửa Forsterit cần không nhỏ hơn 54% và SiO_2 không lớn hơn 32% độ xốp của nó không được lớn hơn 28%, giới hạn bén nén không được nhỏ hơn 175 kg/cm^2 , độ chịu lửa không thấp hơn 1750°C . Nhiệt độ bắt đầu biến dạng dưới tải trọng $0,2\text{ MPa}$ không thấp hơn 1550°C .

Trong phôi liệu để sản xuất vật liệu chịu lửa Forsterit, lượng Manhedi Oxyt cho thêm vào nhằm mục đích kết hợp với SiO_2 để chuyển thành khoáng Forsterit và kết hợp với Oxyt Sắt trong Serpentin để tạo thành Manhedioferit $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ có nhiệt độ phân hủy là 1750°C (12).

4. SỰ KHÁC BIỆT CỦA PHƯƠNG PHÁP CÔNG NGHỆ ĐƯỢC ÁP DỤNG TRONG THÍ NGHIỆM

Như đã nêu ở phần trên khi sử dụng quặng Silicat Manhedi chưa đủ tính chịu nhiệt như Serpentin, Tan, cần phải chuẩn bị Clinke Forsterit, nghĩa là phải nghiên mịn hỗn hợp Serpentin và Manhedit về viên hoặc đóng bánh rồi nung thiêu kết. Nhiệt độ nung luyện sản phẩm đòi hỏi khá cao (từ $1600\pm 1700^{\circ}\text{C}$) vì Forsterit là khoáng vật hệ tinh thể trực thoi và có tính dị hướng rõ.

Hướng thí nghiệm của đề tài là chỉ cần nghiên mịn phần Manhedi Badic bổ sung (cỡ hạt dưới $0,088\text{mm}$) phối hợp với phần quặng Serpentin được nghiên trong máy nghiên bánh lăn tới cỡ hạt từ $0\pm 5\text{mm}$, đóng bánh và nung sơ bộ tới nhiệt độ 1450°C để tạo Clinke Forsterit. Vì Serpentin được nung thiêu kết có cỡ hạt lớn nên phía trong sẽ tồn tại đồng thời khoáng Forsterit, Cristabalit và một ít chất chảy ở dạng vô định hình khác. Phần vỏ bọc ngoài tồn tại Periklaz, Forsterit, Manhedioferit và một ít khoáng chất khác cùng với chất chảy vô định hình. Còn phần bột mịn Serpentin sẽ tham gia phản ứng với bột Manhedi để tạo thành Forsterit và một ít khoáng vật khác.

Công đoạn tiếp theo là nghiên Clinke tới cỡ hạt thích hợp, phối liệu với Manhedi kết khối, ép tạo hình sản phẩm và nung ở nhiệt độ thấp hơn yêu cầu của gạch Forsterit. Mục đích của phương pháp công nghệ này là:

- Giảm năng lượng nghiên bột mịn.

- Giảm nhiệt độ nung sản phẩm vì hàm lượng khoáng Forsterit trong sản phẩm ít hơn so với phương pháp sản xuất Clinke bằng cách nghiền mịn Serpentin.
- Tăng tính bền nhiệt của sản phẩm vì trong cấu trúc của nó gồm có những hạt cốt liệu được tạo thành bởi những khoáng vật khác nhau như hạt Periklaz, hạt Serpentin đã thiêu kết gồm có Forsterit, Metasilicat Manhedi, Oxyt Silic dư ở trạng thái vô định hình hoặc Cristobalit và một lượng nhỏ hợp chất nóng chảy. Những hạt cốt liệu này có hệ số co giãn nhiệt khác nhau nên khi làm nguội sản phẩm trong nó hình thành những vết nứt vi tinh. Sự phát triển và phân bố mạng vết nứt vi cấu trúc của vật liệu làm hạn chế các vết nứt nhiệt lan truyền và lớn lên, nghĩa là các vết nứt "vi tinh kĩ thuật" làm cản trở sự lan truyền các vết nứt nhiệt [13]. Nhằm mục đích tạo sự biến đổi thù hình của Cristobalit dẫn đến sự thay đổi thể tích cục bộ của nó và kết quả là xuất hiện những vết nứt vi tinh mà ta có thể coi như hàng rào ngăn chặn các vết nứt nhiệt.

5. TÍNH PHỐI LIỆU CỦA SẢN PHẨM

Năm 1993 công ty vật liệu xây dựng Thanh Hóa đã khai thác tại mỏ Serpentin Bãi Áng và chuyển cho đê tài 11 tấn quặng loại 1. Chúng tôi đã lấy 5 mẫu đại diện để phân tích thành phần hóa học của quặng. Số liệu phân tích cho ở bảng sau:

Bảng 2

TT	Mẫu	Hàm lượng hóa học, %				
		MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	M,K,N
1	Mẫu 1	34,00	38,75	8,72	1,30	12,51
2	Mẫu 2	32,71	40,30	7,95	1,96	12,51
3	Mẫu 3	33,60	39,02	7,80	1,85	12,60
4	Mẫu 4	33,80	39,50	9,93	1,90	11,87
5	Mẫu 5	34,10	36,18	7,35	1,59	12,80

Từ số liệu ở Bảng 2 xác định được hàm lượng hóa học trung bình của các oxyt có trong quặng Serpentin như sau:

33,64% MgO; 38,75% SiO₂; 8,35% Fe₂O₃; 1,72% CaO và 12,5% mất khi nung.

Khoáng Forsterit 2MgO.SiO₂ chứa 57,2% MgO và 42,8% SiO₂.

Khoáng Manhediokerit MgO.Fe₂O₃ chứa 20% MgO và 80% Fe₂O₃.

57,2% MgO kết hợp vừa đủ 42,8% SiO₂, vậy 33,64% MgO trong quặng Serpentin kết hợp vừa đủ với một hàm lượng phần trăm x của silic ôxyt:

Tính cho 100kg quặng Serpentin:

$$x = \frac{33,64 \times 42,80}{57,20} = 25,17\%$$

Nghĩa là quặng Serpentin Bãi Áng có 33,64% MgO thì cần một hàm lượng SiO₂ trong quặng vừa đủ là 25,17% để tạo thành khoáng Forsterit.

Vậy trong quá trình nung luyện Serpentin bị phân hủy mất nước liên kết hóa học và tạo thành Forsterit trong quặng còn dư thừa một hàm lượng Silic Oxyt ở dạng tự do là:

$$38,75\text{kg} - 25,17\text{kg} = 13,58\text{kg}$$

Lượng MgO cần bổ sung thêm vào phôi liệu ở dạng hoạt tính để kết hợp hết với lượng Silic Oxyt dư thừa nêu trên là:

$$\frac{13,58 \times 57,2}{42,8} = 18,15\text{kg}$$

Trong khoáng Manhêdioferit có 20% MgO kết hợp vừa đủ với 80% Fe₂O₃.

Vậy trong quặng Serpentin chứa 8,35% Fe₂O₃ cần bổ sung một lượng Manhêdi oxyt để kết hợp với lượng sắt có trong quặng và tạo thành Manhêdioferit:

$$\frac{8,35 \times 20}{80} = 2,09\text{kg}$$

Vậy hàm lượng Manhêdi Badic cần bổ sung vào quặng Serpentin Bãi Áng để biến đổi hết hàm lượng Silic tự do và Oxyt sắt có trong lượng quặng thành những khoáng vật có ích Forsterit và Manhêdioferit là:

$$18,15\text{kg} + 2,09\text{kg} = 20,24\text{kg}/100\text{kg Serpentin.}$$

6. LỰA CHỌN VÀ XÁC ĐỊNH CÁC THÔNG SỐ CÔNG NGHỆ

Những thông số công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa, Periklaz-Forsterit, Periklaz-Forsterit-Crômit bằng quặng Serpentin, Crômit và Manhêdi Hydroxyt Thanh Hóa được lựa chọn và xác định trên cơ sở những thực nghiệm tại phòng thí nghiệm Trung tâm thuộc Công ty Gang-Thép Thái Nguyên và tại Nhà máy vật liệu chịu lửa Thái Nguyên.

6.1. Phôi liệu Clinke Forsterit

Như trên đã xác định được lượng Manhêdi oxyt là 20,24kg cần phải hỗn hợp thêm với 100kg Serpentin Bãi Áng để biến đổi hết hàm lượng Silic tự do và Oxyt sắt có trong quặng thành những khoáng vật có lợi là Forsterit và Manhêdioferit.

Nguyên liệu Manhêdi Badic được sử dụng trong thí nghiệm là Manhêdi Hydroxyt của xí nghiệp hóa chất-muối Thanh Hóa, có thành phần hóa học phần trăm khối lượng như sau:

$$\begin{array}{llll} \text{SiO}_2: & 1,0; & \text{Fe}_2\text{O}_3: & 0,1; \\ \text{MgO}: & 52; & \text{K}_2\text{O}: & 0,1 \\ & & \text{Al}_2\text{O}_3: & 0,18 \\ & & \text{Na}_2\text{O}: & 0,05; \\ & & \text{CaO}: & 1,59; \\ & & \text{M.K.N}: & 44,50. \end{array}$$

Vậy tỷ lệ phôi hợp Clinke Forsterit cần phải có:

Lượng quặng Serpentin: 100kg

Lượng Manhêdi Hydroxyt: