

Tổng quan về xử lý và tái sử dụng phế thải gạch chịu lửa Manhêdi-các bon (MC) của ngành công nghiệp luyện thép để làm nguyên liệu sản xuất gạch chịu lửa kiềm tính

Hoàng Lê Anh^{1*}, Vũ Thị Ngọc Minh²

¹ Viện Vật liệu xây dựng, Số 235 Nguyễn Trãi, Q. Thanh Xuân, Hà Nội

² Trường Đại học Bách khoa Hà Nội, Số 1 Đại Cồ Việt, Q. Hai Bà Trưng, Hà Nội

TỪ KHOÁ

Phế thải chịu lửa
Gạch chịu lửa MC
Phương pháp tuyển nổi

KEYWORDS

Refractory waste
MC refractory brick
Flotation method

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày các kết quả phân tích, đánh giá tính chất cơ lý, hóa học của chủng loại phế thải gạch chịu lửa manhêdi-cacbon (MC). Từ đó đề xuất các phương pháp xử lý phế thải này bằng các phương pháp cơ học, phương pháp hóa học, phương pháp tuyển nổi để thu hồi MgO làm nguyên liệu sản xuất gạch chịu lửa MC đáp ứng yêu cầu sử dụng trong công nghiệp luyện kim, xi măng và các thiết bị công nghiệp khác. Kết quả của các nghiên cứu cho thấy phương pháp tuyển nổi có thể là biện pháp dung hòa được các yêu cầu về chất lượng và giá thành của cốt liệu MgO tái chế.

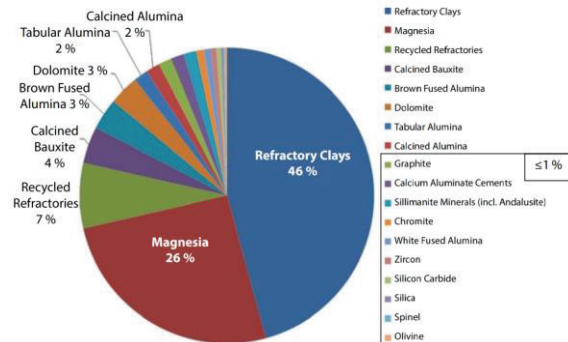
ABSTRACT

This paper presents the results of analysis and evaluation of the mechanical, physical and chemical properties of MC refractory brick waste types. From there, it is proposed that these waste treatment methods by mechanical methods, chemical methods, flotation methods to recover MgO as raw materials for the production of MC refractory bricks meet the requirements for use in the metallurgical industry, cement and other industrial equipment. The results of the studies suggest that flotation can be a means of reconciling the quality and cost requirements of recycled MgO aggregates.

1. Giới thiệu

Vật liệu chịu lửa là vật liệu xây dựng không thể thiếu trong các quá trình nhiệt độ cao như sản xuất kim loại, xi măng, thủy tinh và gốm sứ nhờ độ chịu lửa cao và duy trì được các tính chất cơ học trong thời gian dài ngay cả khi tiếp xúc với các chất lỏng và khí ăn mòn. Mỗi ứng dụng cụ thể sẽ yêu cầu một hoặc nhiều loại vật liệu chịu lửa đặc thù tùy theo điều kiện môi trường trong lò nung. Vật liệu chịu lửa được phân loại theo nhiều cách, trong đó phổ biến nhất là dựa trên phương pháp thi công (định hình hoặc không định hình), loại liên kết (liên kết gốm hoặc liên kết cacbon) và bản chất hóa học (axit, kiềm tính hoặc trung tính).

Như được thống kê trong Hình 1, sản lượng lớn nhất là vật liệu chịu lửa samot (46 %) và vật liệu chịu lửa manhêdi (26 %) [1]. Vật liệu chịu lửa samot được sử dụng trong nhiều ngành công nghiệp còn vật liệu chịu lửa manhêdi được sử dụng chủ yếu trong ngành luyện thép. Thị trường vật liệu chịu lửa toàn cầu năm 2020 khoảng 50 triệu tấn, trong đó ngành luyện thép chiếm 60 % [2]. Trong quá trình sử dụng, khoảng 30 đến 40 % vật liệu chịu lửa bị tiêu thụ [3]. Suy ra, khoảng 30 đến 35 triệu tấn vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng bị thải ra ngoài.



Hình 1. Nhu cầu nguyên liệu chịu lửa toàn cầu [1].

Mặc dù sản lượng vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng (spent refractory – SR) tương đối lớn, việc tái chế chúng ít được chú ý trong thời gian trước đây vì nguồn nguyên liệu thô giá thấp còn dồi dào và chi phí xử lý vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng tương đối thấp. Trước đây, việc giảm phát thải chủ yếu được giải quyết bằng cách giảm tiêu thụ vật liệu chịu lửa trên mỗi tấn sản phẩm. Trong ngành thép, mức tiêu thụ vật liệu chịu lửa đã giảm từ 25 đến 30 kg/tấn vào năm 1970 xuống còn khoảng 8 kg/tấn ở Mỹ và Nhật Bản vào đầu những năm 2000 [4, 5]. Xu hướng tương tự cũng diễn ra trong các ngành công nghiệp khác, chẳng hạn như trong ngành xi măng, mức tiêu thụ vật

*Liên hệ tác giả: vatlieusilicat.pro@gmail.com

Nhận ngày 20/10/2022, sửa xong ngày 04/11/2022, chấp nhận đăng 10/01/2023

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2023.443>

liệu chịu lửa trên mỗi tấn clinker đã giảm từ 2 kg/tấn xuống trung bình 0,9 kg/tấn, và thậm chí còn dưới 0,2 kg/tấn trong các lò nung hiện đại nhất [6]. Trong hai thập kỷ gần đây, việc tái chế vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng được chú ý nhiều hơn do các vấn đề về môi trường và chi phí chôn lấp ngày càng tăng.

Hệ thống phân cấp chất thải của Ủy ban Châu Âu quy định thứ tự ưu tiên quản lý chất thải như sau: 1) ngăn ngừa 2) chuẩn bị để tái sử dụng 3) tái chế 4) các hình thức phục hồi khác 5) thải bỏ [7]. Một trong những thiếu sót của hệ thống phân cấp là không phân biệt được các loại hình tái chế nhằm tối đa hóa giá trị vốn có của chất thải. Trong tái chế theo chu trình kín, các tính chất kỹ thuật của vật liệu tái chế không khác biệt nhiều so với các tính chất kỹ thuật của nguyên liệu thô nguyên sinh. Vì vậy, vật liệu tái chế có thể thay thế nguyên liệu thô nguyên sinh mà không làm thay đổi đáng kể tính chất của sản phẩm chịu lửa. Trong tái chế theo chu trình hở, các tính chất kỹ thuật của vật liệu tái chế kém hơn các tính chất kỹ thuật của nguyên liệu thô nguyên sinh nên chỉ thích hợp để sử dụng trong các ứng dụng khác [8]. Tái chế theo chu trình kín có tiềm năng tạo ra lợi ích kinh tế cao hơn, đồng thời góp phần phát triển một nền kinh tế tuần hoàn, trong đó, chức năng và giá trị của một vật liệu được bảo toàn càng cao càng tốt trong một khoảng thời gian càng lâu càng tốt [9]. Xét trên khía cạnh này, hệ thống phân cấp chất thải của Ủy ban Châu Âu chưa đủ để đạt được mức giảm tuyệt đối về nhu cầu nguyên liệu thô nguyên sinh. Vì vậy, nên áp dụng các khái niệm tái chế theo chu trình kín và tái chế theo chu trình hở với các đặc điểm kỹ thuật chặt chẽ hơn trong đánh giá hiệu năng của quy trình tái chế cũng như giá trị của vật liệu tái chế nhằm đạt được mức giảm tuyệt đối về nhu cầu nguyên liệu thô nguyên sinh [10].

Vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng của ngành thép chủ yếu được đưa vào tái chế theo chu trình hở như làm cốt liệu nền đường [4] và chất tạo xỉ trong lò luyện thép [3, 11, 12]. Trong các ứng dụng này, giá trị của vật liệu chịu lửa tái chế khá thấp, dưới 20 USD/tấn khi làm cốt liệu nền đường và khoảng 60 USD/tấn khi làm chất tạo xỉ. Trong khi đó, giá thị trường đối với manhedi thiêu kết có thể cao gấp 3 đến 5 lần so với các vật liệu tái chế kể trên. Tuy nhiên, việc tái chế vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng thành nguyên liệu chịu lửa có giá trị cao hơn còn nhiều hạn chế, ước tính chỉ cung cấp được 7 % nhu cầu [1, 13].

Gần đây, giá nguyên liệu thô tăng cao và các vấn đề về môi trường cũng như nguồn cung nguyên liệu thô chất lượng cao đã tạo ra động lực mạnh mẽ cho việc tái chế vật liệu chịu lửa theo chu trình kín, và do đó các nghiên cứu về tái chế vật liệu chịu lửa ngày càng tăng.

2. Các biện pháp xử lý và tái chế gạch chịu lửa MC của ngành luyện thép

Một trong những ứng dụng phổ biến nhất của gạch chịu lửa MC đã qua sử dụng là dùng làm cốt liệu nền đường. Tuy nhiên, các vấn đề kỹ thuật và môi trường của ứng dụng này cần được quan tâm xem

xét. Đối với phế thải vật liệu chịu lửa từ lò nung thường nhiễm tạp chất kim loại nặng, do đó sự rửa trôi các kim loại nặng cần được xem xét trước khi dùng làm cốt liệu nền đường để tránh tác động đến môi trường [4]. Đối với gạch có chứa MgO và CaO tự do như manhedi và đolômi, cần xem xét hydrat hóa trước để tránh các vấn đề giãn nở và phân rã trong quá trình sử dụng.

Một ứng dụng khác của gạch chịu lửa là làm chất tạo xỉ trong luyện thép, áp dụng cho các loại gạch chịu lửa kiềm tính như manhedi và đolômi [3]. Với liều lượng thích hợp, chúng làm bão hòa nồng độ MgO trong xỉ và ngăn ăn mòn gạch chịu lửa trong lò [11, 12, 16]. Tái chế gạch chịu lửa MgO-C làm chất tạo xỉ trong lò hồ quang điện (EAF) đã được thử nghiệm ở quy mô công nghiệp và được khuyến nghị trong ngành luyện kim [11, 12, 17]. Việc sử dụng vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng làm chất tạo xỉ mang lại lợi ích như giảm việc chôn lấp, làm tăng tuổi thọ của gạch chịu lửa và tiết kiệm chất trợ dung.

Trong khi tái chế theo chu trình hở nhằm mục tiêu giảm thiểu chôn lấp chất thải chịu lửa thì tái chế theo chu trình kín nhằm mục tiêu tối đa hóa việc bảo toàn các giá trị quý của chất thải chịu lửa và biến nó thành nguyên liệu cho chính ngành công nghiệp vật liệu chịu lửa.

2.1. Tái chế vật liệu chịu lửa MgO-C theo chu trình kín

Sản xuất vật liệu chịu lửa phụ thuộc rất nhiều vào nguồn nguyên liệu chất lượng cao, nhiều nguyên liệu trong số đó ngày càng khó kiếm và giá cả ngày càng cao. Trong khi đó, mỗi năm có tới 28 triệu tấn vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng được tháo dỡ khỏi lò nung và chỉ một phần nhỏ được tái chế làm vật liệu chịu lửa. Ban đầu việc tái chế vật liệu chịu lửa chủ yếu nhằm giảm lượng chất thải và giảm chi phí chôn lấp. Việc tái chế theo chu trình kín để thu hồi giá trị cao vốn có của các loại vật liệu chịu lửa mới chỉ được quan tâm trong mười năm qua do các lo ngại về an toàn nguồn cung, chi phí nguyên liệu ngày càng cao và áp lực giảm phát thải CO₂. Tính khả thi về mặt kỹ thuật của việc tái sử dụng như vậy đã được chứng minh trên nhiều loại vật liệu chịu lửa, nhưng cho đến nay mới chỉ được áp dụng rộng rãi cho một số rất hạn chế vật liệu như MgO-C.

Nhờ khả năng chống thấm ướt của graphite kết hợp với thời gian làm việc tương đối ngắn (khoảng vài tuần) và giá trị cao của MgO và graphite, lớp MgO-C của lò EAF trở thành nguồn vật liệu chịu lửa MgO-C đã qua sử dụng tương đối sạch cho mục đích tái chế. Cũng vì vật liệu chịu lửa MgO-C đã qua sử dụng tương đối sạch nên quy trình tái chế khá đơn giản, thường bao gồm ít nhất hai bước: phân loại và loại bỏ tạp chất. Trong bước đầu tiên, chất thải chịu lửa được phân loại theo loại vật liệu chịu lửa. Việc này thường được thực hiện thủ công. Tuy nhiên, sau quá trình phân loại này, các loại vật liệu chịu lửa vẫn thường bị trộn lẫn và bị nhiễm các mảnh lớn kim loại sắt và xỉ [14]. Do đó, bước thứ hai thực hiện loại bỏ tạp chất như sắt, xỉ, rác và các mảnh vật liệu chịu lửa không mong muốn bằng cách đập, nghiền, sàng lọc, tách từ tính và tách màu. Trước đây, công nghệ tái chế vật liệu chịu lửa chủ yếu tập trung vào bước thứ hai, song gần

đây người ta đã sự chú ý hơn đến bước đầu tiên và tìm cách tự động hóa khâu phân loại.

2.1.1. Phân loại

Việc phân loại thủ công dựa trên kiến thức và kinh nghiệm của người vận hành. Đối với gạch chịu lửa của lò EAF, để tách gạch alumin manhedi cacbon (AMC) khỏi gạch MgO-C, người ta dựa vào màu sắc và mật độ của các viên gạch. Gạch AMC có mật độ thấp hơn, màu nhạt hơn và có bám gỉ [11, 12]. Cách làm này dễ xảy ra sai sót vì sự hiện diện của bụi và các tạp chất khác có thể làm sai lệch cảm quan của người phân loại thủ công. Do đó, ngành công nghiệp tái chế gạch chịu lửa có nhu cầu mạnh mẽ về tự động hóa khâu phân loại nhằm tăng độ chính xác và tốc độ của quá trình phân loại cũng như cải thiện điều kiện làm việc.

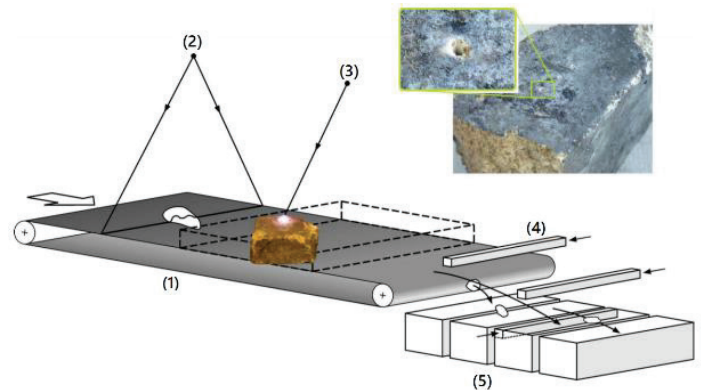
Một số hệ thống đã được giới thiệu để phân loại chất thải chịu lửa dựa trên màu sắc nhưng chưa khả thi ở quy mô công nghiệp. Kwong và Bennett phát triển kỹ thuật phân loại dựa trên độ xám của vật liệu thông qua camera kết nối với máy vi tính. Kỹ thuật này yêu cầu phải nghiền nát viên gạch và chỉ có thể phân tích từng viên một với tốc độ 5 giây cho mỗi mẫu [17]. Chọn và cộng sự phát triển hệ thống phân loại dựa trên đo màu của mẫu chịu mài mòn thông qua camera CCD [18]. Tuy nhiên, hệ thống này dựa trên một lượng thông tin hạn chế có sẵn, chỉ phù hợp để phân loại trong phạm vi một loại vật liệu chịu lửa nhất định, do đó không thể thay thế quy trình phân loại thủ công.

Nhìn chung, màu sắc không phải là căn cứ đáng tin cậy để tự động hóa khâu phân loại vì AMC, MgO-C và đolômi-carbon đều chứa graphite nên đều có màu xám đen. Phương pháp phân tích thành phần hóa học cho thông tin đáng tin cậy hơn, nhưng các kỹ thuật phân tích thành phần hóa học của bề mặt như huỳnh quang tia X (XRF) gặp khó khăn vì bề mặt gạch thường dính nhiều bụi và xỉ nên không đại diện cho toàn khối vật liệu. Hơn nữa, XRF có độ nhạy thấp đối với các nguyên tố nhẹ như Mg và Al nên yêu cầu thời gian đo dài (vài phút) mới đạt được số liệu đáng tin cậy, vì vậy không thực tế để ứng dụng trong công nghiệp.

Trong vài năm gần đây, hệ thống phân loại sử dụng kỹ thuật LIBS (quang phổ phát xạ nguyên tử bằng nguồn tia laser) đã được phát triển (Hình 2). LIBS có thể bỏ qua một số yếu tố nhiễu trên bề mặt mẫu vì tia laser có thể mài mòn một phần nhỏ bề mặt của vật liệu, xuyên sâu khoảng 100 μm vào trong mẫu. Mặt khác, LIBS có độ nhạy cao đối với các nguyên tố nhẹ như Mg và Al [19, 20]. Các hệ thống LIBS đã được ứng dụng trong công nghiệp khai khoáng quặng magnesit và đang tiếp tục được tối ưu hóa để ứng dụng trong công đoạn phân loại của công nghiệp tái chế vật liệu chịu lửa.

Một loạt các quy trình đã được phát triển dựa trên đập nghiền và phân loại kích thước [15] sau đó xử lý thêm bằng cách tách kim loại và tách từ hoặc phân loại theo màu sắc [14,24]. Đặc biệt đối với vật liệu chịu lửa MgO-C, có thể áp dụng các kỹ thuật tuyển nổi để thu

hồi có chọn lọc cacbon và MgO [25,26] hoặc xử lý hóa học thông qua rửa bằng axit [27,28], hoặc đốt cháy graphite trong điều kiện có oxi.



Hình 2. Sơ đồ nguyên lý của hệ thống phân loại tự động dựa trên kỹ thuật LIBS. (1) Băng tải tốc độ 5m/s, (2) Camera 3D xác định vị trí và hình dạng của các hạt, (3) Chùm laser xung chiếu xạ trên phạm vi đo 600× 600× 250 mm, (4) Thanh thổi khí nén, (5) thùng chứa.

2.1.2 Loại bỏ tạp chất.

2.1.1.1. Phương pháp đốt cháy graphite trong điều kiện có oxi

Gạch MgO-C thông thường chứa một hàm lượng graphite nhất định dao động từ 10 đến 18 %. Graphite chính là nhiên liệu cho quá trình cháy trong điều kiện có oxi. Do đó, sản phẩm còn lại sẽ chỉ là MgO và các tạp chất khác trong hỗn hợp gạch phế (như $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , Fe, Fe_xO_y , thành phần của Al...). Sau khi đốt cháy graphite sản phẩm cháy được kiểm tra, nếu đạt yêu cầu kỹ thuật thì có thể tái sản xuất làm nguyên liệu đầu vào cho quá trình chế tạo gạch MC.

Ở Việt Nam, nhà máy gạch chịu lửa MC của Công ty cổ phần tập đoàn vật liệu chịu lửa Thái Nguyên đang áp dụng phương pháp này. Lò đốt gạch phế MC là loại lò đứng (dạng ống khói) có quạt thổi không khí tạo điều kiện cho quá trình cháy, miệng lò phía trên được mở thoáng hoàn toàn, nhiệt độ đốt cháy là 1100 °C.

Ưu điểm của quá trình này là tận dụng được graphite trong gạch phế thải MC làm nhiên liệu cho quá trình cháy, không tốn kém nhiều chi phí đầu tư. Trên thực tế, nhà máy đang sử dụng gạch phế thải MC sau khi được nung ở nhiệt độ 1100 °C như nguyên liệu độn cho quá trình sản xuất gạch kiểm tính để giảm chi phí sản xuất. Tuy nhiên, phương pháp này được xử lý hoàn toàn thô sơ, quá trình đốt không tách được hết các tạp chất mà lại tạo nhiều khí thải môi trường (CO_2), đồng thời nhiệt độ để cháy hết cacbon phải cao.

2.1.1.2. Phương pháp hóa học

Khi ưu tiên độ sạch, vật liệu tái chế phải đáp ứng yêu cầu chất lượng nguyên liệu thô của các sản phẩm chịu lửa kiểm tính cao cấp, phương pháp hóa học có thể là một lựa chọn tốt. Các bước trong kỹ thuật tái chế bằng phương pháp hóa học bao gồm nghiền sơ cấp, khử từ, nghiền thứ cấp, xử lý bằng axit mạnh 1 N, rồi phân ly rắn-lỏng.

Sau đó, phần chất rắn của công đoạn phân ly rắn-lỏng là graphite được rửa bằng dung dịch kiềm có độ pH ≥ 13, sấy khô để dùng làm nguyên liệu cho vật liệu chịu lửa MgO-C. Đồng thời, phần chất lỏng của công đoạn phân ly rắn-lỏng được điều chỉnh pH theo bậc, pH 6-8 để kết tủa hydroxit của một số tạp chất, sau đó lắng hoặc lọc kết tủa, rồi tăng lên pH ≥ 9 để kết tủa magiê hydroxit (Hình 3). Kết tủa magiê hydroxit được lắng hoặc lọc rồi thiêu kết thành clinker manhedi [27,28]. Phương pháp này có thể giúp thu được manhedi có độ sạch cao nhưng cần dùng đến nhiều hóa chất nên chi phí cho công đoạn xử lý bằng hóa chất có thể khá lớn.

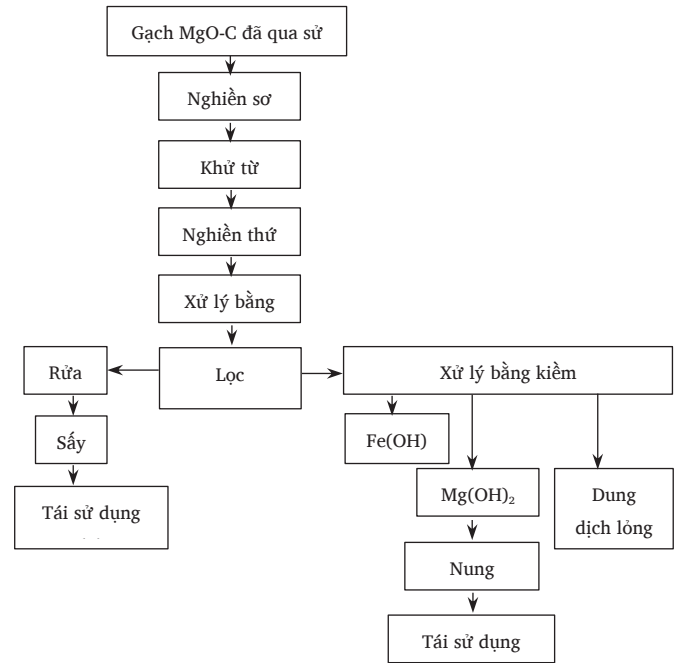
2.1.1.3. Phương pháp tuyển nổi

Một giải pháp khác đỡ tổn hóa chất hơn là tuyển nổi cơ học hoặc tuyển nổi hóa học. Việc tuyển nổi cơ học có thể khả thi nhờ sự khác biệt lớn giữa tỷ trọng của graphite (2,26 g/cm³) và magiê oxit (3,58 g/cm³). Tuy nhiên, các báo cáo về tuyển nổi MgO-C thường là tuyển nổi hóa học với việc kết hợp chất tạo bọt, chất tập hợp và chất điều chỉnh. Kangal và cộng sự đã tái chế gạch chịu lửa MgO-C đã qua sử dụng với thành phần MgO 71,2 % và C 14,2 % trên một quy trình tuyển nổi nhiều bậc (Hình 4). Các hóa chất được sử dụng gồm methyl isobutyl carbinol (MIBC) làm chất tạo bọt, dầu hỏa làm chất tập hợp và Na₂CO₃ và Na₂SiO₃ làm chất điều chỉnh. Kết quả thu được là manhedi đạt 94,8 % MgO với hiệu suất 72,9 % [17]. Matsunaga và cộng sự đã giới thiệu một quy trình tuyển nổi hóa học đơn giản hơn trong một sáng chế năm 2011. Các hóa chất được sử dụng bao gồm 2-ethylhexanol làm chất tạo bọt và dầu hỏa làm chất tập hợp. Tuy nhiên chất lượng của sản phẩm và hiệu suất thu hồi không được nêu rõ [25].

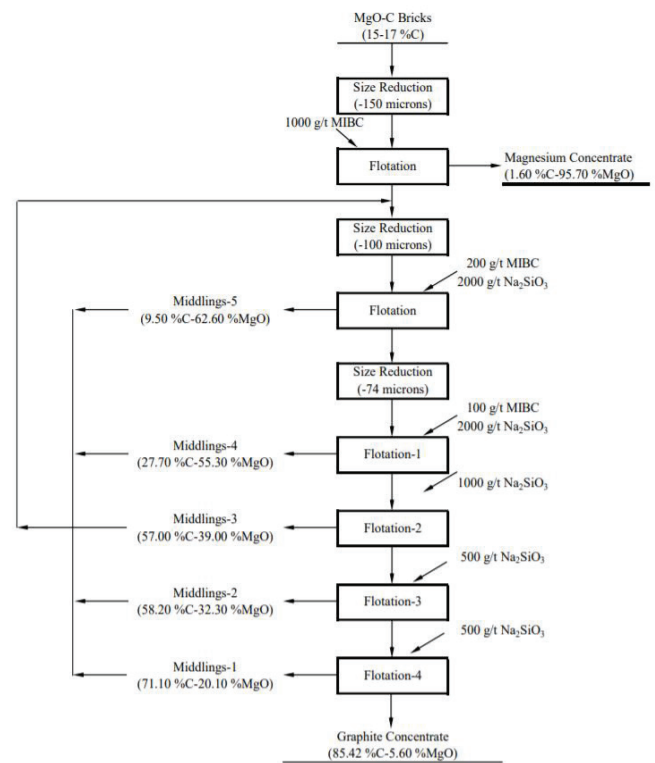
2.1.1.3. Sử dụng cốt liệu chịu lửa tái chế từ gạch MgO-C

Nhìn chung, việc sử dụng cốt liệu tái chế trong sản xuất vật liệu chịu lửa sẽ làm giảm các tính chất cơ lý của gạch do cốt liệu tái chế có cường độ và mật độ thấp hơn so với cốt liệu thô nguyên sinh (Bảng 2). Vì vậy, tỷ lệ thay thế cốt liệu thô nguyên sinh cần được khảo sát và cân nhắc khi sử dụng.

Gạch chịu lửa MgO-C chứa cốt liệu tái chế đến 30 % đạt tính chất giống như gạch MgO-C chất lượng thấp [3]. Tính chất của gạch MgO thiêu kết và hỗn hợp đầm MgO chứa 10 đến 30 % cốt liệu tái chế từ lò EAF và lò tinh luyện cũng suy giảm theo lượng thay thế song vẫn đảm bảo yêu cầu kỹ thuật để xây dựng. Othman và Nour đã sử dụng cốt liệu manhedi tái chế loại tốt (MgO ~ 94 và tỷ lệ mol CaO/SiO₂ bằng 1,276) và sử dụng thêm cốt liệu tái chế từ gạch aluminosilicat zircon (ZAS) thì nhận thấy rằng 5 % ZAS làm tăng khối lượng thể tích và cường độ nén nguội nhờ tạo ra các pha liên kết chịu lửa cao như spinel (MgAl₂O₃) và dung dịch rắn của MgO.ZrO₂. Khi tiếp tục tăng hàm lượng ZAS thì độ chịu lửa và các tính chất nhiệt giảm do tạo pha dễ nóng chảy CaO.MgO.SiO₂ [29].



Hình 3. Sơ đồ quy trình xử lý hóa học để thu hồi MgO và C từ gạch MgO-C đã qua sử dụng.



Hình 4. Sơ đồ quy trình tuyển nổi nhiều bậc để thu hồi MgO và C từ vật liệu chịu lửa MgO-C đã qua sử dụng.

Bảng 1. Tính chất cơ lý của vật liệu chịu lửa sử dụng cốt liệu tái chế.

Nguồn	Vật liệu	Hàm lượng cốt liệu tái chế (% KL)	Khối lượng thể tích (g/cm ³)	Cường độ nén nguội (N/mm ²)	Độ xốp biểu kiến (%)
Dự án REFRASOFT (www.refrasoft.eu)	Gạch MgO-C	0	2,91	30	11,1
		30	2,86	27	12,5
		50	2,84	26	13,1
		80	2,77	21	14,3
[15]	Gạch MgO thiêu kết	0	2,95	45,2	16,2
		10	2,85	38,5	18,5
		20	2,85	38,2	18,5
		30	2,43	36	20
	Hỗn hợp đầm MgO	0	2,85	39	25
		10	2,8	34	27
		20	2,78	30,5	31
		30	2,6	37	31,5

3. Kết luận

Các nghiên cứu đã nêu chứng minh rằng việc tái chế gạch chịu lửa MgO-C đã qua sử dụng thành cốt liệu chịu lửa là khả thi về mặt kỹ thuật. Gạch chịu lửa MgO-C đã qua sử dụng sau khi phân loại có thể được xử lý bằng các phương pháp cơ học, hóa học hoặc tuyển nổi. Tuy nhiên, vật liệu chịu lửa tái chế vẫn chỉ chiếm 7 % nguyên liệu đầu vào. Nguyên nhân chủ yếu là ở chất lượng và giá thành của vật liệu tái chế.

Với cách phân loại thủ công theo mẻ như hiện nay, riêng mục tiêu chất lượng nguyên liệu tái chế cao và giá thành thấp là rào cản trong việc tăng tỷ lệ tái chế. Mỗi mẻ vật liệu đã qua sử dụng có yêu cầu riêng về chất lượng, dẫn đến năng suất không cao. Để chất lượng sản phẩm tái chế cao kèm theo chi phí tái chế thấp thì sản phẩm đầu vào phải có chất lượng cao. Trong ngành luyện thép, MgO-C là vật liệu chịu lửa đã qua sử dụng có độ sạch cao và dễ phân nhất. Tất cả những điều này khiến tổng sản lượng liệu chịu lửa tái chế thấp do chỉ tập trung vào MgO-C. Nếu cải tiến khâu phân loại, ví dụ áp dụng phân loại tự động, thì có thể tạo ra dòng vật liệu chất lượng cao và ổn định hơn.

Phương pháp cơ học cho ra cốt liệu tái chế có chất lượng thấp hơn nguyên liệu thô nguyên sinh, làm hạ tính chất của vật liệu chịu lửa nên lượng dùng còn hạn chế so với tiềm năng. Phương pháp hóa học cho sản phẩm manhedi và cacbon chất lượng cao nhưng sử dụng nhiều hóa chất nên có thể làm tăng giá thành của vật liệu tái chế. Phương pháp tuyển nổi có thể là biện pháp dung hòa được các yêu cầu về chất lượng và giá thành của cốt liệu MgO tái chế.

Tài liệu tham khảo

[1]. Informed, *Refractory Raw Material World Sources Map*. 2016, Informed.
 [2]. Research and Markets, *Refractories Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecasts (2021 - 2026)*. 2021.
 [3]. Nakamura, Y., et al., *Recycling of refractories in the steel industry*. Advances in science and technology, 1999: p. D693-D700.

[4]. Domínguez, M., et al., *Physicochemical characterization and use of wastes from stainless steel mill*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2010. **29**(4): p. 471-480.
 [5]. Koros, P.J., *Dusts, scale, slags, sludges... not wastes, but sources of profits*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2003. **34**(6): p. 769-779.
 [6]. Guéguen, E., J. Hartenstein, and C. Fricke-Begemann. *Raw material challenges in refractory application*. in *Proceedings of Berliner Konferenz Mineralischer Nebenprodukte und Abfälle, Germany*. 2014.
 [7]. European Commission, *Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives*. Official Journal of the European Union, 2008. **312**: p. 3-30.
 [8]. Huysman, S., et al., *The recyclability benefit rate of closed-loop and open-loop systems: A case study on plastic recycling in Flanders*. Resources, Conservation and Recycling, 2015. **101**: p. 53-60.
 [9]. Antikainen, M., et al. *Towards circular economy business models: Consumer acceptance of novel services*. in *ISPIM Innovation Symposium*. 2015. The International Society for Professional Innovation Management (ISPIM).
 [10]. Van Ewijk, S. and J. Stegemann, *Limitations of the waste hierarchy for achieving absolute reductions in material throughput*. Journal of Cleaner Production, 2016. **132**: p. 122-128.
 [11]. Conejo, A., et al., *Recycling MgO-C refractory in electric arc furnaces*. Resources, conservation and recycling, 2006. **49**(1): p. 14-31.
 [12]. Lule, R., et al. *Recycling MgO-C Refractory in the EAF of IMEXSA*. in *AISTECH-CONFERENCE PROCEEDINGS*. 2005. ASSOCIATION FOR IRON & STEEL TECHNOLOGY.
 [13]. Odreitz, W. *Recycling refractories from an end user's viewpoint*. in *Proceedings Mineral Recycling Forum*. 2016.
 [14]. Hanagiri, S., et al., *Recent improvement of recycling technology for refractories*. SHINNITETSU GIHO, 2008. **388**: p. 93.
 [15]. Arianpour, F., F. Kazemi, and F.G. Fard, *Characterization, microstructure and corrosion behavior of magnesia refractories produced from recycled refractory aggregates*. Minerals Engineering, 2010. **23**(3): p. 273-276.
 [16]. Luz, A., et al., *Recycling MgO-C refractories and dolomite fines as slag foaming conditioners: experimental and thermodynamic evaluations*. Ceramics International, 2013. **39**(7): p. 8079-8085.
 [17]. Kwong, K.-S. and J.P. Bennett, *Recycling practices of spent MgO-C refractories*. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2002. **1**(2): p. 69-78.

- [18]. Chon, U., et al., *Automatic machine for sorting spent refractory*. Patent KR20110075244 (A). 2011.
- [19]. Gumpenberger, T., et al. *Sorting of refractory materials a unique laser-based solution*. in *CFI. Ceramic forum international*. 2008. Göller.
- [20]. Connemann, S., C. Fricke-Begemann, and A. Liesbeth Ducastel, *Automated LIBS-based classification for spent refractories from the steel industry for high-value recycling*. 7th Sensor-Based Sorting & Control, 2016: p. 119-127.
- [21]. Matsushita, K., et al., *Recycling for raw material from used refractory*. Patent JP19960146156, 1996.
- [22]. Fujii, Y., et al., *Recycling method of refractory*. Patent JP2003083683 (A), 2003.
- [23]. Kumamoto, H. and M. Egashira, *Method for recovering valuable material from used graphitee-containing refractory brick*. Patent JP2001212476, 2001.
- [24]. Tsutsui, K., et al., *Treatment method of spent refractory*. Patent JP2003088845 (A), 2003.
- [25]. Matsunaga, H., H. Tofusa, and S. Shimizu, *Method for recycling used magnesia carbon brick and method for manufacturing magnesia carbon brick*. Patent JP2013001606A. 2011.
- [26]. Kangal, O., E. Forssberg, and P. Hammergren. *Evaluation of MgO-C bricks for recovering graphitee and magnesite*. in *Proceedings of the XXIII International Mineral Processing Congress: Istanbul, Turkey 3-8 September 2006*. 2006. Istanbul: IMPC.
- [27]. Shimizu, S. and H. Matsunaga, *Method for recycling used magnesia-carbon brick*. Patent JP2013126927A. 2011: Japan.
- [28]. Shimizu, S., H. Matsunaga, and Y. Nakamura, *Method for recycling carbon-containing neutral/acid refractory and method of manufacturing*. Patent JP2013147414A. 2012: Japan.
- [29]. Othman, A. and W. Nour, *Recycling of spent magnesite and ZAS bricks for the production of new basic refractories*. *Ceramics international*, 2005. 31(8): p. 1053-1059