

Nghiên cứu chế tạo gạch chịu lửa đolômi – carbon từ nguồn nguyên liệu chính trong nước

Cao Tiến Phú^{1*}, Hoàng Lê Anh¹, Trần Thị Minh Hải¹, Nguyễn Đức Thành¹, Trịnh Xuân Anh², Nguyễn Thị Tuyết Mai²

¹ TT. Vật liệu chịu lửa và chống cháy, Viện Vật liệu xây dựng

² Trường Hoá và Khoa học Sự sống, Đại học Bách Khoa Hà Nội

TỪ KHOÁ

Gạch chịu lửa
Đolômit trong nước
Đolômi - carbon
Ngành luyện kim

TÓM TẮT

Gạch chịu lửa đolômi-carbon có những đặc tính ưu Việt như bền với xi và thép lỏng, cũng như chi phí sản xuất thấp hơn so với gạch chịu lửa manhedi-carbon. Nên ngày càng được sử dụng để xây lót thùng chứa thép và lò luyện thép trong ngành luyện kim. Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo gạch chịu lửa đolômi - carbon từ nguyên liệu chính là đá đolômit trong nước, giúp giảm được ngoại tệ nhập khẩu gạch chịu lửa. Nghiên cứu tập trung vào cốt liệu chịu lửa đolômi chế tạo từ đá đolômit có nguồn gốc từ tỉnh Hà Nam, có bổ xung bột mịn MgO và phụ gia thiêu kết (0,3 % Fe₂O₃ hoặc 2,0 % ZrO₂). Thành phần cấp phối chế tạo gạch chịu lửa đolômi – carbon gồm: cốt liệu đolômi 92,0 % (phân bố kích thước hạt: 3-5 mm: 25,0 %, 1-3 mm: 30,0 %, 0-1 mm: 16,0 %, bột mịn <0,08 mm: 29,0 %) + carbon graphite (bột mịn <0,08 mm) 7,0 % + phụ gia chống oxy hóa (Al) 1,0% + keo phenol formaldehyde 4,0 %. Sản phẩm chế tạo đạt các chỉ tiêu: khối lượng thể tích cao (≥ 2,89 g/cm³), độ xốp biểu kiến thấp (≤ 6,0 %), cường độ nén cao (≥ 40 MPa) và nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng cao (Tbd > 1550 °C).

KEYWORDS

Refractory bricks
Domestic dolomite
Dolomite – carbon
Metallurgical industry

ABSTRACT

Dolomite-carbon refractory bricks possess superior properties such as durability against slag and liquid steel, as well as lower production costs compared to Magnesite-carbon refractory bricks. As a result, they are increasingly utilized in the construction of steel containers and furnaces in the metallurgical industry. This paper presents research findings on the production of Dolomite-carbon refractory bricks using domestic dolomite as the primary raw material, which helps reduce foreign currency spent on importing refractory bricks. The study focuses on Dolomite refractory aggregates sourced from dolomite ore in Ha Nam provinces, supplemented with MgO fine powder and sintering additives (0.3% Fe₂O₃ or 2.0% ZrO₂). The composition of dolomite-carbon refractory bricks includes: 92.0% dolomite aggregate (particle size distribution: 3-5 mm: 25.0%, 1-3 mm: 30.0%, 0-1 mm: 16.0%, fine powder <0.08 mm: 29.0%), 7.0% carbon graphite (fine powder <0.08 mm), 1.0% antioxidant additive (Al), and 4.0% phenol formaldehyde glue. The final product meets the following criteria: high bulk density (≥ 2.89 g/cm³), low apparent porosity (≤ 6.0%), high compressive strength (≥ 40 MPa), and a high deformation temperature under load (Tbd > 1550°C).

1. Giới thiệu

Đáp ứng nhu cầu vật liệu chịu lửa, đặc biệt là họ vật liệu chịu lửa kiềm tính cho các lò luyện kim, lò nung xi măng, lò luyện cốc, lò khí hóa than, các lò điện, ... cần thiết phải phát triển ngành công nghiệp vật liệu chịu lửa, tiến tới chủ động sản xuất vật liệu chịu lửa kiềm tính. Tuy nhiên, nguyên liệu để sản xuất vật liệu chịu lửa đều phải nhập khẩu dẫn tới giá thành cao, không chủ động được quá trình sản xuất. Hiện nay, nguyên liệu để chế tạo vật liệu chịu lửa kiềm tính chủ yếu gồm: MgO thiêu kết, MgO điện chảy được nhập khẩu chủ yếu từ Trung Quốc, gạch Đolômi-Carbon cho ngành luyện kim được nhập khẩu từ Trung Quốc và Ấn Độ. Vì vậy, nghiên cứu chế tạo cốt liệu đolômi từ nguồn khoáng sản trong nước phù hợp với chiến lược phát triển vật liệu xây

dựng, thay thế dần nguyên liệu và sản phẩm nhập khẩu, là cơ hội để chúng ta sử dụng hiệu quả nguồn tài nguyên. Nghiên cứu chế tạo gạch chịu lửa đolômi-carbon cho ngành công nghiệp sản xuất vật liệu chịu lửa từ nguồn nguyên liệu trong nước là cơ sở khoa học để các đơn vị sản xuất trong nước tiếp cận công nghệ và giải pháp chế tạo được cốt liệu chịu lửa đolômi, ứng dụng thành công cốt liệu đolômi tiến hành sản xuất các sản phẩm như: gạch chịu lửa đolômi, gạch chịu lửa đolômi-carbon, hỗn hợp đầm...có tính năng kỹ thuật cao như độ bền xi, tính ổn định nhiệt tốt, tính dẫn nhiệt và sức đặc cao tương đương với hàng nhập khẩu để phục vụ xây lót lớp chịu lửa cho các ngành công nghiệp luyện kim, xi măng thay thế hàng nhập khẩu.

*Liên hệ tác giả: phuvlxd@gmail.com

Nhận ngày 14/10/2024, sửa xong ngày 09/12/2024, chấp nhận đăng ngày 12/12/2024

Link DOI: <https://doi.org/10.54772/jomc.01.2025.789>

2. Nguyên vật liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Nguyên liệu

2.1.1. Đá Đolômit

Là nguyên liệu chính phục vụ công tác nghiên cứu, nhóm nghiên cứu đã khảo sát nhiều mỏ đá đolômit trong nước và chọn mỏ đá đolômit tại tỉnh Hà Nam (ĐLHN), hiện được công ty khoáng sản Thiên Sơn khai thác, đáp ứng yêu cầu đề tài. Đây là mỏ có trữ lượng lớn, hàm lượng các thành phần đáp ứng yêu cầu nguyên liệu sản xuất cốt liệu đolômi.

Bảng 1. Thành phần hóa của đá đolômit tỉnh Hà Nam.

Chỉ tiêu	MKN	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Thành phần, %	46,74	0,15	0,077	0,081	32,12	20,20	0,03	0,19
TP sau quy đổi mất khi nung, %	0	0,28	0,14	0,15	60,31	37,93	0,06	0,36

2.1.2. Bột MgO

Nguồn MgO được sử dụng làm nguyên liệu là bột MgO thiêu kết loại phổ biến sử dụng để sản xuất vật liệu chịu lửa kiềm tính (DBM97), nhập khẩu từ Trung Quốc, có thành phần hóa học như Bảng 2, sử dụng loại bột mịn MgO cỡ hạt 0,088 mm.

Bảng 2. Thành phần hóa học bột mịn DBM97.

Thành phần	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Tỷ lệ theo khối lượng (%)	0,55	0,34	0,15	0,90	97,8

2.1.3. Chất kết dính tạm thời và phụ gia thiêu kết

Chất kết dính tạm thời: được sử dụng để liên kết các hạt nguyên liệu khi đưa nguyên liệu vào lò nung thiêu kết chế tạo cốt liệu đolômi. Chất kết dính cần có đặc điểm là sau khi thiêu kết sản phẩm, chất liên kết cháy hết và không còn nằm trong sản phẩm, nghiên cứu lựa chọn chất kết dính calcium lignosulphonate (CLS).

Phụ gia thiêu kết: giúp giảm nhiệt độ nung kết khối nguyên liệu đolômit chế tạo cốt liệu chịu lửa đolômi. Tham khảo các nghiên cứu trước đây, nghiên cứu lựa chọn bột oxit sắt và bột oxit zircon nhập khẩu Trung Quốc: bột Fe₂O₃ mịn có hàm lượng Fe₂O₃ 99 %; cỡ hạt D50 ~ 45 µm; bột ZrO₂ mịn có hàm lượng ZrO₂ ~ 95 %, Y₂O₃ ~ 5 %, cỡ hạt D50 ~ 1 µm.

2.1.4. Carbon graphite

Carbon graphite dùng cho gạch chịu lửa có yêu cầu cao về độ sạch và kích thước tinh thể do vậy chỉ có carbon graphite dạng vảy là thích hợp. Nghiên cứu chọn Carbon graphite nhập từ Trung Quốc, có các thông số kỹ thuật được cho trong Bảng 3.

2.1.5. Chất kết dính chế tạo gạch đolômi-carbon

Chất kết dính đang được sử dụng phổ biến cho sản xuất gạch chịu lửa MgO-C, đolômi-carbon trên thế giới là nhựa phenol formaldehyde (nhựa phenolic - PF) dạng nhựa nhiệt rắn. Đặc tính của nhựa Phenolic:

- Ngoại quan: nâu đỏ, trong suốt;
- Độ nhớt: 25 °C: 5500 - 6200 CP;
- Hàm lượng nước: 1,5 - 2,5 %;
- Hàm lượng chất rắn: 78 - 85 %;
- Hàm lượng carbon tồn dư: 44 - 50 %
- Hàm lượng phenol tự do: 9,5 -12 %
- PH: 6,5 -7,5

Bảng 3. Thành phần hoá học và giải cấp hạt của Carbon graphite.

TT	Nội dung	Đơn vị	Mức chất lượng
1	Cấp hạt:		
	< 153,7 µm		10
	< 232,4 µm	%	25
	< 312,0 µm		50
	< 401,6 µm		75
2	< 501,1 µm		90
	Thành phần hóa:		
	C	%	94,8
	Tro		2,48

2.1.6. Phụ gia chống ôxy hoá

Để hạn chế quá trình ô xy hóa carbon graphite trong gạch chịu lửa đolômi-carbon, các nhà nghiên cứu trên thế giới thường sử dụng kim loại Al hoặc Si. Nghiên cứu sử dụng phụ gia chống oxy hóa là nhôm kim loại (AO), đặc tính của chúng được cho trong Bảng 4.

Bảng 4. Thông số kỹ thuật bột kim loại Al (AO).

Đường kính (10 ⁻⁶ m)	16,78	23,82	33,59	47,16	61,48
Hàm lượng, nhỏ hơn (%)	10	25	50	75	90
Hàm lượng kim loại Al, %	98,8				

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Để đánh giá các chỉ tiêu, tính chất của nguyên liệu, cốt liệu chịu lửa đolômi, gạch chịu lửa đolômi-carbon nghiên cứu sử dụng các phương pháp theo tiêu chuẩn và phi tiêu chuẩn sau:

- Các phương pháp tiêu chuẩn: được thể hiện tại Bảng 5.
- Phương pháp phi tiêu chuẩn:
 - + Phân tích thành phần pha: Bằng nhiễu xạ tia X trên máy D8 advance của hãng Brucker (Đức).
 - + Phân tích thành phần hóa bằng phương pháp XRD.

2.3. Lựa chọn đối tượng và mục tiêu nghiên cứu

Mục tiêu là nghiên cứu chế tạo cốt liệu chịu lửa đolômit từ nguồn nguyên liệu chính, sẵn có trong nước và sản xuất gạch chịu lửa đolômit-carbon đáp ứng yêu cầu sử dụng sản phẩm trong lò luyện thép, có chất lượng tương đương với các sản phẩm nhập ngoại. Nghiên cứu đã lựa chọn thông số kỹ thuật với mức chất lượng sản phẩm được thể hiện tại Bảng 6 và 7.

Bảng 5. Tên chỉ tiêu cần xác định và phương pháp thử.

TT	Chỉ tiêu cần xác định	Đơn vị	Tiêu chuẩn thí nghiệm
1	Khối lượng thể tích	g/cm ³	TCVN 6530-3:2016
2	Độ xốp	%	TCVN 6530-3:2016
3	Thành phần hóa	%	TCVN 9191:2012
4	Độ bền nén	MPa	TCVN 6530-1:2016
5	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng	°C	TCVN 6530-6:2016

Bảng 6. Chỉ tiêu kỹ thuật của cốt liệu chịu lửa Đolômit.

TT	Chỉ tiêu	Mức chất lượng	
		Kết quả đạt được	Theo tiêu chuẩn [2]
1	Hàm lượng MgO, %	39,5 – 41,5	40,0
2	Hàm lượng CaO, %	≥ 50,0	≥ 50,0
3	Hàm lượng SiO ₂ , %	≤ 1,0	≤ 1,0
4	Hàm lượng Al ₂ O ₃ , %	≤ 0,5	≤ 0,5
5	Hàm lượng Fe ₂ O ₃ , %	≤ 0,5	≤ 0,5
6	Khối lượng thể tích, g/cm ³	≥ 3,25	3,25
7	Độ xốp hở, %	≤ 4,0	4,0

Bảng 7. Chỉ tiêu kỹ thuật của gạch chịu lửa Đolômit carbon.

TT	Chỉ tiêu	Mức chất lượng	
		Kết quả đạt được	PENTABRICK A05
1	Thành phần hóa (%):		
	- CaO	≥ 58,5	58,5
	- MgO	≥ 39,5	39,5
2	Khối lượng thể tích, g/cm ³	≥ 2,89	2,89
3	Độ xốp biểu kiến, %	≤ 6,0	6,0
4	Cường độ nén nhiệt độ thường (MPa)	≥ 40	40
5	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng, °C	T _{bd} > 1550	T _{bd} > 1550
6	Hàm lượng cacbon tổng, %	≥ 7	7

3. Nghiên cứu chế tạo cốt liệu chịu lửa Đolômit

3.1. Thiết kế thành phần nguyên liệu

Nguồn đolômit Hà Nam cơ bản đáp ứng yêu cầu thành phần theo mục tiêu đề ra nhưng hàm lượng MgO còn thấp. Để đạt thành phần theo yêu cầu của trong Bảng 6, cần bổ sung thêm bột MgO là loại DBM97. Nhóm nghiên cứu tính toán thành phần hóa của nguyên liệu đolômit có bổ xung MgO để chế tạo cốt liệu đolômit đề ra như ở Bảng 8.

Bảng 8. Thành phần tính toán cốt liệu đolômit (CLĐ).

Thành phần, %	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
CLĐ1	0,29	0,15	0,15	58,66	39,59
CLĐ2	0,29	0,15	0,15	58,53	39,72



Hình 1. Mẫu đá đolômit Hà Nam sau nung 950 °C.

- CLĐ1: Phối trộn ĐLHN và DBM97 theo tỷ lệ khối lượng 98,5 % và 1,5 %;
- CLĐ2: Phối trộn đolômit đã nung sơ bộ ở 950°C (ĐLHN-950) và DBM97 theo tỷ lệ khối lượng 97,0 % và 3,0 %.

3.2. Khảo sát hàm lượng phụ gia thiêu kết

ĐLHN-950 được nghiền mịn đến cỡ hạt 0,09mm, bổ sung DBM97 theo tỷ lệ khối lượng để đạt thành phần hóa CLĐ2 như Bảng 9. Trộn hỗn hợp đồng nhất với các phụ gia thiêu kết, sử dụng phụ gia Fe₂O₃ 0,3 %, ký hiệu M21; Sử dụng ZrO₂ 2 % và 4 %, ký hiệu: M22 và M23. Các phối liệu để nung chế tạo cốt liệu đolômit như ở Bảng 9.

Bảng 9. Thành phần phối liệu nghiên cứu CLĐ2.

Phụ gia, %	Mẫu phối liệu			
	M20	M21	M22	M23
Fe ₂ O ₃	0	0,3	0	0
ZrO ₂	0	0	2,0	4,0

Trộn khô các phối liệu, đồng nhất, sử dụng chất liên kết calcium lignosulfonate (CLS) làm chất liên kết tạm thời tỷ lệ sử dụng 1 %. Tạo hình các mẫu thử theo phương pháp ép bán khô, kích thước viên mẫu: 50x50x25 mm. Mẫu sau khi tạo hình được sấy ở 110 °C trong 24 giờ đến khô và tiến hành nung thiêu kết trong lò điện, với chu trình nung mẫu:

- + Từ nhiệt độ phòng đến nhiệt độ tối đa với tốc độ nâng nhiệt 4 – 5 °C/phút;

+ Thời gian lưu nhiệt ở các nhiệt độ tối đa dự kiến 3 giờ, nhiệt độ tối đa cho thí nghiệm nung ở 1650 °C và 1750 °C;

+ Làm nguội tự nhiên đến nhiệt độ phòng.

Mẫu cốt liệu chế tạo được đưa đi phân tích các chỉ tiêu: thành phần khối lượng thể tích, độ hút nước, kết quả phân tích mẫu nung ở Bảng 10.



(a) Mẫu ép được sấy khô



(b) Mẫu sau nung

Hình 2. Mẫu CLĐ2 sau ép bán khô sau sấy và sau nung.

Bảng 10. Chỉ tiêu kỹ thuật mẫu CLĐ2 khi nung ở các nhiệt độ khác nhau.

Chỉ tiêu	Các mẫu thí nghiệm			
	Khối lượng thể tích g/cm ³		Độ xốp biểu kiến %	
	1650 °C	1750 °C	1650 °C	1750 °C
M20	2,93	3,02	4,4	4,1
M21	3,09	3,28	4,0	3,7
M22	3,04	3,27	3,9	3,8
M23	3,08	3,29	3,9	3,6

Nhận xét: Từ kết quả Bảng 10 cho thấy khi tăng nhiệt độ nung thì khối lượng thể tích, độ co của các mẫu đều tăng lên và độ xốp giảm dần. Các mẫu thử có sử dụng phụ gia ZrO_2 , Fe_2O_3 có độ kết khối tốt hơn mẫu không sử dụng phụ gia. Khi kiểm tra và đánh giá khối lượng thể tích và độ xốp biểu kiến so với theo yêu cầu của đề tài tại Bảng 6, nhận thấy mẫu M21 (bổ xung 0,3% Fe_2O_3) và M22 (bổ xung 2,0% ZrO_2), và M23 (bổ xung 4,0% ZrO_2) khi nung ở 1750 °C đạt yêu cầu của đề tài. Nhóm nghiên cứu lựa chọn hàm lượng phụ gia thiêu kết bột sắt với

hàm lượng 0,3 % cho các nghiên cứu tiếp theo, do phụ gia ô xít sắt có giá thành rẻ hơn rất nhiều so với ZrO_2 nên hiệu quả kinh tế sẽ tốt hơn.

3.3. Điện chảy chế tạo cốt liệu chịu lửa đolômi

*/ Các bước thực hiện:

- Nguyên liệu nung được chuẩn bị tỷ lệ thành phần hóa đáp ứng yêu cầu của đề tài;
- Tạo hạt nguyên liệu kích thước phù hợp với điều kiện nung lò hồ quang;
- Nhóm đề tài phối hợp với Công ty CP gốm kỹ thuật và Vật liệu mới, tiến hành nung trong thiết bị thí nghiệm lò điện hồ quang có thông số:
 - + Dung tích lò 30 lít, lò nồi graphit;
 - + Công suất tối đa: 75kVA;
 - + Điện cực graphit: $\Phi 120$ mm, nâng hạ điện cực tự động;
 - + Điện áp sử dụng 50-80V;
 - + Dòng điện có thể thay đổi từ 0-800A.

*/ Chuẩn bị mẫu nung:

Mẫu nung được chuẩn bị có thành phần hóa như Bảng 9, nghiên cứu chuẩn bị 2 mẫu phối liệu:

- + Phối liệu 1 (PL1) sử dụng 60kg ĐHN được phối trộn DBM97 để có thành phần cốt như thành phần CLĐ1, thêm phụ gia Fe_2O_3 với hàm lượng 0,3 %.
- + Phối liệu 2 (PL2) sử dụng 90kg loại ĐLHN950 nghiền mịn phối trộn với DBM97 thành phần như thành phần CLĐ2, thêm phụ gia Fe_2O_3 với hàm lượng 0,3 %.

Phối liệu được trộn đồng nhất bằng máy trộn cưỡng bức 200 lít: Hỗn hợp được trộn khô 3 phút, sau đó bổ sung keo calcium lignosulfonate (CLS) làm chất liên kết tạm thời: 1,0 % khối lượng và lượng nước trộn 12 %. Hỗn hợp ướt được nhào trộn bằng máy đùn ruột gà để tăng độ đồng nhất, đồng thời đùn tạo viên đặc chắc (đường kính x chiều cao = 50mmx50mm). Các viên nguyên liệu được sấy khô, kẹp hàm đến kích thước nhỏ hơn 5mm, phù hợp với kích thước nguyên liệu điện chảy.



(a) Kẹp nhỏ nguyên liệu



(b) Trộn dẻo nguyên liệu (c) Đùn ép viên trụ
Hình 3. Quá trình chế biến và đồng nhất nguyên liệu.

*** / Nung điện chảy**

Mỗi mẻ nung được thực hiện theo quy trình:

- Khởi động sấy lò, để lò đạt được đến nhiệt độ khoảng 1550 °C, sử dụng than cốc để sấy lò, thời gian thực hiện khoảng 60 phút.
- Sau khi sấy lò, bỏ than cốc ra và nạp liệu vào. Liệu được nạp từ từ, không cho vào nhanh, khi liệu cho vào trong lò chảy lỏng mới được nạp tiếp liệu mới.
- Khi mẻ liệu đã chảy hết và đạt 2400 - 2500 °C thì bắt đầu tính thời gian giữ nhiệt. Thời gian giữ nhiệt sau khi liệu chảy là 60 phút.
- Nguyên liệu sau khi điện chảy xong, để sản phẩm nguội cùng lò.
- Tháo dỡ lấy sản phẩm ra khỏi lò.

Khối lượng nguyên liệu điện chảy 1 mẻ khoảng 30kg; thời gian điện chảy khoảng 5h sau đó để nguội tự nhiên rồi tiến hành tháo, gỡ mẫu ra khỏi nôi graphit.



(a) Lò nung điện chảy



(b) Mẫu điện chảy theo PL1



(c) Mẫu điện chảy theo PL2

Hình 4. Lò điện chảy và mẫu điện chảy chế tạo cốt liệu chịu lửa đolômi.

*** / Đánh giá chất lượng cốt liệu điện chảy**

Sản phẩm CLĐ từ nguyên liệu PL1 có lớp mặt phía trên có nhiều lỗ rỗng và màu sắc khác biệt với phần còn lại của khối sản phẩm. Do nguyên liệu PL1 là nguyên liệu nguyên khai khi nung nhiệt độ cao chứa lượng lớn khí CO₂ và các tạp chất vi lượng thoát ra trong quá trình nung gây ra hiện tượng phân tầng, sinh lỗ khí. Sản phẩm CLĐ từ nguyên liệu PL2 khối mẫu gần như đồng nhất không có sự khác biệt do PL2 đi từ nguyên liệu đã qua nung và đồng nhất.

Từ Bảng 11 nhận thấy mẫu điện chảy theo phối liệu PL1 (phần lõi) và PL2 đều đạt yêu cầu đề ra ở Bảng 6. Thực tế từ kết quả nghiên cứu thí nghiệm cho thấy phương pháp điện chảy từ mẫu nguyên khai PL1 hiệu suất thu hồi sản phẩm thấp hơn nhiều so với mẫu PL2.

Bảng 11. Chỉ tiêu kỹ thuật mẫu CLĐ điện chảy PL1 và PL2.

TT	Chỉ tiêu chất lượng	Đơn vị	Mức chất lượng			Mức chất lượng cần đạt
			PL1 (lớp mặt)	PL1 (phần lõi)	PL2	
1	Thành phần hoá học:					
	MgO	%	34,39	40,25	39,88	39,5 – 41,5
	CaO	%	55,55	58,92	58,80	≥ 50,0
	SiO ₂	%	6,08	0,15	0,27	≤ 1,0
	Al ₂ O ₃	%	0,68	0,18	0,24	≤ 0,5
	Fe ₂ O ₃	%	1,19	0,27	0,37	≤ 0,5
2	Khối lượng thể tích	g/cm ³	3,16	3,29	3,31	≥ 3,25
3	Độ xốp hở	%	3,87	3,79	3,74	4,0
4	Mức độ hydrat hóa	%	1,5	0,8	0,6	-

4. Nghiên cứu chế tạo gạch chịu lửa Đolômi – Carbon trong phòng thí nghiệm

Nhóm nghiên cứu sử dụng cốt liệu chịu lửa đolômi là nguyên liệu chủ yếu để sản xuất gạch chịu lửa Đolômi-carbon, Cốt liệu đolômi sử dụng được nhóm nghiên cứu chế tạo bằng phương pháp điện chảy có các thông số như Bảng 11 (phối liệu 2 – PL2). Trên cơ sở tham khảo các cấp phối sản xuất gạch chịu lửa Manhêdi – carbon ở các đơn vị trong nước, nhóm nghiên cứu lựa chọn phối liệu sản xuất với hàm lượng carbon graphite ở mức 7 % và hàm lượng chất chống ô xy hóa (AO) 1,0 %.

4.1. Quy trình chế tạo mẫu

Trong phòng thí nghiệm, nghiên cứu tiến hành các bước thực nghiệm như sau:

- Các thành phần nguyên liệu được cân bằng cân điện tử có độ chính xác tới 0,01 gam.

- Trộn phối liệu bằng máy trộn hành tinh thí nghiệm, trình tự trộn: liệu thô - chất kết dính - graphit - liệu mịn.

- Phối liệu sau trộn đảm bảo độ đồng nhất, tơi rời, độ dính vừa phải, chất kết dính được trộn miết để đẩy lên bề mặt liệu đảm bảo khả năng liên kết khi ép. Thử mẫu phối liệu sau trộn bằng cách kiểm tra định tính nắm chặt phối liệu sau trộn sao cho thành cục không bị tơi rời, sau đó để ở độ cao 20-30 cm và thả rơi tự do xuống mặt sàn cứng, nếu cục liệu sau khi rơi vỡ tơi ra là đảm bảo.

- Phối liệu được ủ đồng nhất sau 15 phút được cân từng mẻ, đổ vào khuôn và ép trên máy thủy lực với áp lực 150MPa (hoặc theo giải áp lực khảo sát).

- Mẫu sau ép được kiểm tra kích thước ($H=50\text{mm}$), khối lượng mộc, sau đó đem sấy trong lò sấy ở nhiệt độ 200°C và lưu ở nhiệt độ này trong 24 giờ. Mỗi chỉ tiêu thử nghiệm chuẩn bị 03 mẫu.

- Mẫu sau khi gia nhiệt được đem kiểm tra các chỉ tiêu cơ lý. Các tiêu chí để đánh giá chất lượng của mẫu là khối lượng thể tích, độ xốp, cường độ nén nguội.

4.2. Khảo sát cấp phối hạt

Bảng 12. Tỷ lệ cấp phối hạt của các bài phối liệu nghiên cứu.

TT	Thành phần	Ký hiệu mẫu					
		ĐC1	ĐC2	ĐC3	ĐC4	ĐC5	ĐC6
1	CLĐ, 5-3 mm	20	20	25	25	30	30
2	CLĐ, 3-1 mm	30	35	25	30	20	25
3	CLĐ, 1-0 mm	21	16	21	16	21	16
4	CLĐ, mịn	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
5	Graphit	7	7	7	7	7	7
6	AO	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Tổng (%)	100	100	100	100	100	100
	PF	4	4	4	4	4	4

Để nâng cao độ bền ô xy hóa carbon graphite thì trong thiết kế phối liệu cần ưu tiên mật độ cao, cường độ cao và có tính chịu xâm thực tốt. Cấp phối sản xuất sản phẩm cần dùng thành phần hạt thô với kết cấu đa hạt liên tục. Theo lý thuyết thì phối liệu đa hạt có thể đạt được độ xốp bằng không nếu có đầy đủ hạt nhỏ len vào giữa các hạt lớn. Để có thể tìm được cấp phối hạt tối ưu, phải chia các hạt thành các “phân đoạn”. Bảng 12 là tỷ lệ các cấp phối hạt để khảo sát các chỉ tiêu cơ lý của gạch đolômi-carbon.

Các mẫu được chế tạo theo quy trình chế tạo mẫu với áp lực tạo hình bậc thứ 3 đạt 150 MPa, thực hiện đưa mẫu vào sấy ở 200°C , lưu 10 h. Các kết quả phân tích được thực hiện tại phòng thí nghiệm tại Viện Vật liệu xây dựng theo tiêu chuẩn TCVN 6530 – 2016, được thể hiện tại Bảng 13.

Bảng 13. Tính chất của các mẫu nghiên cứu cấp phối hạt.

Mẫu	ĐC1	ĐC2	ĐC3	ĐC4	ĐC5	ĐC6
Khối lượng thể tích mẫu sau khi sấy, g/cm^3	2,88	2,89	2,90	2,92	2,91	2,92
Độ xốp biểu kiến, %	5,81	5,68	5,34	5,37	5,39	5,39
Cường độ nén nguội, MPa	39,2	41,4	42,2	43,6	43,3	42,5

Nhận xét: Từ kết quả cho thấy, khi thay đổi tỷ lệ thành phần cỡ hạt khoảng nhỏ không làm thay đổi nhiều các tính chất khối lượng thể tích, độ xốp biểu kiến của sản phẩm. Mẫu ĐC4 có khối lượng thể tích lớn nhất, cường độ nén nguội cao nhất, độ xốp biểu kiến đáp ứng yêu cầu, các thí nghiệm tiếp theo sẽ được tính toán dựa trên thành phần cấp phối hạt của mẫu ĐC4.

4.3. Khảo sát áp lực ép tạo hình

Lực ép đối với gạch chứa carbon graphite qua các nghiên cứu và kinh nghiệm từ các nhà máy sản xuất khoảng 100-180 MPa, áp lực ép cao quá có thể gây vỡ các hạt cốt liệu. Chuẩn bị mẫu phối liệu theo cấp phối mẫu ĐC4 và tiến hành ép dưới các áp lực ép khác nhau, khi ép ta tiến hành ép 3 bậc, mỗi lần lưu lực trong khoảng thời gian 3 giây: lần 1 bằng 30 %, lần 2 bằng 60 % tổng áp lực ép, lần 3 bằng 100 % tổng áp lực cần ép.

Bảng 14. Lực ép tạo hình ảnh hưởng độ xốp, khối lượng thể tích.

Áp lực ép, MPa	Độ xốp biểu kiến, %	Khối lượng thể tích, g/cm^3
100	6,04	2,86
120	5,75	2,89
150	5,38	2,93
180	5,37	2,93

Nhận xét: Từ kết quả ở Bảng 14 cho thấy khi lực ép tăng thì khối lượng thể tích (KLTT) sản phẩm tăng, độ xốp biểu kiến giảm. Mẫu ép ở 150 MPa cho thấy đạt giá trị KLTT cao và độ xốp nhỏ, khi tăng áp lực lên 180 MPa thì KLTT không tăng, độ xốp biểu kiến không giảm. Có thể tăng áp lực ép lên tới 180 hoặc cao đến 240 MPa, tuy nhiên thực tế khi ép trên máy công nghiệp công suất lớn có thể làm cong bề mặt ép, dễ gây ra hiện tượng nứt lớp bên trong sản phẩm. Như vậy, lực ép tạo hình có thể thực hiện ở khoảng 150 MPa đảm bảo chỉ tiêu kỹ thuật tối ưu cho sản phẩm.

4.4. Khảo sát hàm lượng chất kết dính

Sử dụng cấp phối ĐC4 tiến hành khảo sát chất kết dính với tỷ lệ khảo từ 2-5 % theo khối lượng. Tiến hành các thí nghiệm định tính phối liệu sau khi trộn ta thu được kết quả như Bảng 16.

Bảng 15. Đặc tính phối liệu sau trộn theo tỷ lệ chất kết dính.

TT	% Chất kết dính PF	Tính chất phối liệu sau trộn
1	2,0	Tơi, rời , kém dính
2	2,5	Tơi, rời, kém dính
3	3,0	Tơi, đủ ẩm, kém dính
4	3,5	Đủ ẩm, dính
5	4,0	Dính tốt, tơi, liên kết tốt
6	4,5	Đảm bảo tính chất sau trộn, dính tốt, hơi thừa keo
7	5,0	Đảm bảo tính chất sau trộn, thừa keo

Từ kết quả thực nghiệm cho thấy tỷ lệ keo 4 % keo đảm bảo tính chất sau trộn, dính tốt và tiết kiệm chi phí.

4.5. Khảo sát thời gian trộn

Các mẫu được trộn với cùng keo 4 %, xét ảnh hưởng của thời gian trộn tới tính chất của phối liệu và sản phẩm (thể hiện qua khối lượng đổ đông).

Phương pháp thử khối lượng thể tích đổ đông: Mẫu thử sau khi trộn được đổ vào ống đong thể tích 1 dm³. Phối liệu trộn sẵn được đổ chảy tự do vào ống, sau đó dùng thước gạt phối liệu phẳng bề mặt. Hình 5 thể hiện mẫu đổ đông sau trộn và kết quả kiểm tra mẫu sau trộn ở Bảng 16 dưới đây.

Nhận xét: Tăng thời gian trộn thì mật độ rời của phối liệu càng tăng lên và ổn định Thời gian trộn hợp lý là 20-25 phút, vượt quá thời gian trộn không có tác dụng làm tăng tính năng của phối liệu.

Bảng 16. Quan hệ thời gian trộn và mật độ rời của phối liệu.

TT	Thời gian trộn (phút)	Mật độ rời (g/cm ³)
1	5	1,38
2	10	1,42
3	15	1,43
4	20	1,45
5	25	1,46
6	30	1,46



Hình 5. Thí nghiệm đổ đông phối liệu dạng rời sau khi trộn.

4.6. Khảo sát nhiệt độ sấy và thời gian lưu nhiệt

Mỗi lô keo (thương mại) có những thay đổi nhất định về tính chất nên để xác định nhiệt độ sấy và thời gian lưu nhiệt cần dựa trên kinh nghiệm và phải thực hiện khảo sát thí nghiệm thực tế thông qua xác định cường độ của gạch. Các mẫu thử nghiệm được ép với cùng phối liệu, sử dụng 4 % keo, áp lực ép 150 MPa. Kết quả phụ thuộc thời gian sấy và nhiệt độ sấy đến khối lượng thể tích và cường độ của mẫu được như Bảng 17 dưới đây.

Bảng 17. Phụ thuộc của thời gian sấy, nhiệt độ sấy đến một số đặc tính sản phẩm.

Nhiệt độ sấy (°C)	Thời gian lưu nhiệt (giờ)	Khối lượng thể tích (g/cm ³)	Cường độ nén sau sấy (MPa)
160	8	2,88	33,6
160	10	2,89	33,9
160	12	2,90	34,0
180	8	2,89	37,8
180	10	2,89	38,1
180	12	2,90	38,4
200	8	2,90	42,8
200	10	2,91	43,3
200	12	2,91	43,5
220	8	2,90	43,7
220	10	2,91	43,8
220	12	2,90	43,8

Nhận xét: Từ Bảng 18 cho thấy rằng nhiệt độ sấy sản phẩm tối thiểu 200 °C và thời gian lưu nhiệt tối thiểu 10 giờ. Thực tế sản xuất sản phẩm có thể tích lớn có thể tăng thời gian sấy để đảm bảo toàn bộ khối sản phẩm đạt nhiệt độ đồng nhất và đủ thời gian lưu ở nhiệt độ sấy tối đa.

4.7. Tổng hợp thông số công nghệ để chế tạo sản phẩm

Qua các nghiên cứu, khảo sát và phân tích ở trên, có thể đi đến kết luận lựa chọn mẫu gạch chịu lửa đolômi-carbon với thành phần phối liệu và thông số công nghệ chế tạo như: Cấp phối liệu chế tạo sản phẩm thể hiện tại Bảng 18 dưới đây:

Bảng 18. Cấp phối chế tạo gạch chịu lửa đolômi-carbon.

TT	Thành phần cấp phối	Tỷ lệ (%)
1	Cốt liệu đolômi, cỡ hạt 5-3 mm	25
2	Cốt liệu đolômi, cỡ hạt 3-1 mm	30
3	Cốt liệu đolômi, cỡ hạt 1-0 mm	16
4	Cốt liệu đolômi, cỡ hạt mịn	21,0
5	Carbon graphite	7
6	Phụ gia AO (bột Al kim loại)	1,0
	Tổng	100%
7	Chất kết dính nhựa PF	4

Thông số công nghệ chế tạo sản phẩm:

- Thời gian phối trộn đồng nhất nguyên liệu, phân tán đều keo kết dính từ 20-25 phút.
- Áp lực ép ở 150MPa, ép 3 bậc, mỗi lần lưu lực trong khoảng thời gian 3 giây: lần 1 bằng 30 %, lần 2 bằng 60 % tổng áp lực ép, lần 3 bằng 100 % tổng áp lực cần ép.
- Thời gian sấy sản phẩm ở 200 °C, lưu nhiệt ổn định ở vùng nhiệt 200 °C trong vòng 10h.

5. Chế tạo gạch chịu lửa đolômi-carbon trên dây chuyền công nghiệp

Nhóm đề tài cùng Công ty CP gốm kỹ thuật và Vật liệu mới tiến hành sản xuất thử nghiệm 30 viên gạch chịu lửa đolômi-carbon trên dây chuyền gồm các thiết bị chính liên quan:

- + Máy trộn cưỡng bức: 350 lít (trộn tối đa 200kg)
- + Máy ép ma sát 630 tấn
- + Lò sấy kích thước 2x2x14m, nhiệt độ sấy cao nhất 300°C.

5.1. Các bước tiến hành

Quy trình công nghệ chế tạo sản phẩm gạch chịu lửa đolômi – carbon trên dây chuyền công nghiệp được thể hiện tại Hình 6, với các bước tiến hành như sau:

1- Chuẩn bị nguyên liệu: Nguyên liệu được nhóm đề tài chuẩn bị sẵn theo cấp phối ở Bảng 19.

2- Cân nguyên liệu: Cốt liệu CLĐ và carbon graphit dùng cân bàn 50 kg để cân; AO dùng cân điện tử 6 kg để cân.

3- Tiến hành trộn: Do chỉ sản xuất chế tạo thử nghiệm nhỏ (30 viên gạch) nên sử dụng máy trộn cưỡng bức 200kg. Thời gian trộn khoảng 25 phút. Tuân thủ nghiêm ngặt quy trình trộn, thứ tự nạp liệu: Cốt liệu CLĐ các cỡ hạt > 1mm (trộn đều 5 phút) → nhựa liên kết (trộn đều 5 phút) → thêm graphit → trộn 10 phút → bột mịn CLĐ và phụ gia → trộn 5 phút → CLĐ cỡ hạt 1-0 mm → Trộn đều 10-15 phút Tổng thời gian trộn không dưới 25 phút. Phối liệu sau trộn được tháo vào thùng chứa để ủ sau 15 phút được đưa đến máy ép.

4- Ép sản phẩm: Việc ép sản phẩm được thực hiện trên máy ép ma sát 630 tấn. Quá trình ép thực hiện theo bậc ép 3 bậc trên máy ép ma sát như sau: tổng lực ép 150 Mpa

- + Bậc 1: Tốc độ gia tải chậm nhất có thể, lực ép bằng 30 % tổng áp lực cần thiết, thời gian giữ áp lực 6 giây.
- + Bậc 2: lực ép bằng 60 % tổng áp lực cần thiết, thời gian giữ áp lực 4 giây.
- + Bậc 3: lực ép bằng 100 % tổng áp lực cần thiết, thời gian giữ áp lực 15 giây.

Sản phẩm sau ép kiểm tra: Kiểm tra ngoại quan phía mặt ngoài viên gạch xem có bị nứt, vỡ, góc cạnh; Cân kiểm tra khối lượng khối lượng thể tích, khối lượng thể tích cần đạt $\geq 2,89 \text{ g/cm}^3$.

5- Sấy sản phẩm: Các viên mẫu sau ép tạo hình được đưa vào lò sấy của nhà máy

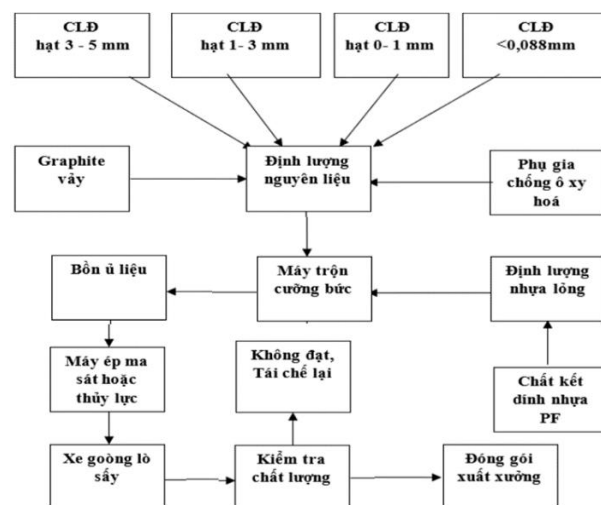
Nhiệt độ tại thời điểm đưa sản phẩm vào lò không quá 80 °C; Thời gian lưu sản phẩm ở 200 ± 20 °C; tổng thời gian sấy 10 giờ; nhiệt độ tại thời điểm sản phẩm ra lò không quá 220 °C.

6- Xuống goòng: thực hiện bốc gạch khỏi xe goòng, tiến hành đo kiểm tra kích thước gạch và loại bỏ các viên gạch bị nứt đưa đi tái chế.

7- Nhập kho: thành phẩm được xếp kiện, lưu vào kho thành phẩm.

5.2. Kiểm tra các đặc tính sản phẩm

Gạch chịu lửa sau khi chế tạo trên dây chuyền công nghiệp được lấy mẫu kiểm tra các chỉ tiêu tại phòng thí nghiệm của Nhà máy sản xuất VLCL manhêdi-carbon Thái Nguyên, gửi mẫu phân tích tại Viện VLXD và gửi mẫu đối chứng tại phòng thí nghiệm cầu Nhà máy VLCL kiểm tính Việt Nam cho kết quả như Bảng 19 dưới đây. Kết quả thử nghiệm sản phẩm đạt các chỉ tiêu kỹ thuật đề tài đặt ra và tương đương với sản phẩm nhập ngoại, đủ tiêu chuẩn để ứng dụng xây lót lớp chịu lửa cho các thiết bị nhiệt ngành luyện kim.



Hình 6. Quy trình công nghệ chế tạo gạch sản phẩm trên dây chuyền công nghiệp.

6. Kết luận

- Nghiên cứu thực hiện khảo sát, phân tích và đánh giá lựa chọn được nguồn nguyên liệu đolômit tại tỉnh Hà Nam, có thể sử dụng chế tạo cốt liệu đolômi. Đây là các nguồn mỏ có trữ lượng lớn đáp ứng được nhu cầu sản xuất cốt liệu chịu lửa đolômi.
- Chế tạo được cốt liệu đolômi điện chảy từ nguyên liệu đolômi đã nung sơ bộ ở 950 °C, nhiệt độ điện chảy 2400-2500 °C, thông số kỹ sản phẩm: khối lượng thể tích $3,31 \text{ g/cm}^3$, độ xốp biểu kiến 3,74 %, hàm lượng MgO 39,88 %, CaO 58,80 %.
- Sử dụng cốt liệu đolômi với thành phần phối liệu sản xuất: cốt liệu đolômi 92,0 %, carbon graphit 7 %, chống ô xy hóa 1,0 % và keo phenolfomaldehyt 4,0 % chế tạo thành công gạch chịu lửa đolômi-

carbon với thông số đạt được: cường độ nén 44,2 MPa, độ xốp biểu kiến 5,33 %, khối lượng thể tích 2,92 g/cm³.

- Nghiên cứu đã xây dựng quy trình sản xuất sản phẩm gạch chịu lửa đolômi carbon sử dụng nguyên liệu chính đá đolômit tại tỉnh Hà Nam phù hợp với dây chuyền sản xuất công nghiệp hiện có tại Việt Nam.

Bảng 19. Kết quả thử nghiệm gạch chịu lửa đolômi-carbon.

TT	Tên chỉ tiêu	Đơn vị	Kết quả kiểm tra		
			Tại PTN Nhà máy MC Thái Nguyên	Tại PTN Viện Vật liệu xây dựng	Tại PTN nhà máy VLCL kiểm tính VN
1	Hàm lượng MgO	%	40,5	39,61	40,3
2	Hàm lượng CaO	%	59,1	58,70	59,1
3	Độ xốp biểu kiến	%	5,33	4,87	5,12
4	Cường độ nén nguội	MPa	44,2	46,3	45,3
5	Khối lượng thể tích	g/cm ³	2,92	2,95	2,93
6	Nhiệt độ biến dạng dưới tải trọng	°C	-	> 1.560	> 1.560
	T _{BD} T ₄			> 1.650	> 1.650

Tài liệu tham khảo

- [1]. PGS.TS. Nguyễn Đăng Hùng, *Công nghệ sản xuất vật liệu chịu lửa*, Nhà xuất bản Bách khoa Hà Nội, năm 2006.
- [2]. *Refractories Handbook*, Printed in Japan, June 1998.
- [3]. Research and Markets, *Refractories Market-Growth, Trends, Covid-19 Impact, and Forecasts (2021-2026)*, 2021.
- [4]. M. O'Driscoll: *Refractory Dolomite. Industrial Minerals*, Pages 35-43, June 1998.
- [5]. Matti Aula, Anne Heikkilä, Juho Haapakangas, Mikko Iljana, *Some environmental aspects of BF, EAF and BOF*, November 2021.
- [6]. H.A.Yeprem, S.Ozgen, Effect Of Graphite Addition And Type Of Binders On Properties Of Dolomite refractories, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007.
- [7]. C.F. Cooper: *Refractory Applications of Carbon, Flake Graphite, Its Function in Modern Refractories*. Br. Ceram. Trans. J. 84 [2], Pages 48-53, 1985
- [8]. Mr. Kamaldeep, Govt. College of Engineering & Technology BiKaner, *Development of Dolomite Brickwith Positive PLC*, July 2005.
- [9]. H.Aygül Yeprem, "Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of doloma", *Journal of the European Ceramic Society* 27(2-3), Pages1651-1655, December 2007.
- [10]. Min Chen, Caiyun Lu, Jingkun Yu, Improvement in performance of MgO–CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂, *Journal of the European Ceramic Society Volume 27, Issue 16*, Pages 4633-4638, 2007.
- [11]. Malgorzata Niesyt, Bronislaw Psiuk, Fused dolomite-magnesia co-clinker for fired dolomite refractories, *Ceramics International Volume 43, Issue 1, Part A*, Pages 51-59, January 2017.